



**СПОРЕДБА НА ПОВЕКЕКРАТНА ЛИНЕАРНА РЕГРЕСИЈА И ВЕШТАЧКИ
НЕВРОНСКИ МРЕЖИ ЗА ПРЕДВИДУВАЊЕ НА ПАРАМЕТАРОТ
НА ЕЛЕМЕНТАРНАТА КЕЛИЈА КАЈ ПЕРОВСКИТИ
СО ФОРМУЛА $A^{2+}(B'_{0,5}{}^{3+}B''_{0,5}{}^{5+})O_3$**

Слоботка Алексовска, Игор Кузмановски, Сандра Димитровска

*Институт за хемија, Природно-математички факултет,
Универзитет „Св. Кирил и Методиј“
б. фах 162, МК-1001 Скопје, Република Македонија
sandra@iunona.pmf.ukim.edu.mk*

Вовед

Перовскитите претставуваат една од најважните серии на изотипни тернарни соединенија со општа формула ABX_3 , од кои најмногубројни и со најголемо значење се тернарните оксиди ABO_3 . Ова се должи не само на нивната голема распространетост, туку и на големиот број интересни физички својства поврзани со овој структурен тип, поради што овие соединенија имаат исклучително техничко-технолошко значење [1, 2].

Најпрво се сметало дека сите перовскити имаат идеална кубична структура, но подоцна е утврдено дека тие можат да се поделат во повеќе изоструктурни и изоморфни серии со ромбична, тетрагонална, моноклинична и др. структури. Во секоја серија се сретнуваат соединенија со различни оксидациони броеви на катјоните (на пример: $A^{2+}B^{4+}O_3$, $A^{3+}B^{3+}O_3$ итн.), како и т.н. комплексни перовскити кај кои постојат два различни А т.е. В катјони (на пример: $A(B'_xB''_y)O_3$; $(A'_xA''_y)BO_3$) [1, 2].

И покрај огромниот број перовскитни соединенија и тешкотиите околу нивната класификација и кристалохемиско проучување, постојат голем број трудови што се однесуваат на предвидување на нивната структура и својства. Првиот таков обид е направен со воведувањето на т.н. *фактор на толеранција* кој отстапувањето од идеалната перовскитна структура го доведува во врска со радиусите на јоните во кристалите на перовскитите [1]. Во последно време, со брзиот развој на компјутерската техника, се појавуваат голем број трудови кои ги моделираат кристалните структури на перовскитите [3–5]. Нашиот придонес во работите на ова поле го дадовме со предвидување на параметрите на елементарната ќелија кај серија орторомбични перовскити користејќи ги методите на повеќекратна регресиона анализа и вештачки невронски мрежи [6].

Продолжувајќи ја работата на ова поле [6], овде ќе бидат дадени резултатите од предвидувањата на параметарот на елементарната ќелија кај комплексните перовскити од типот $A^{2+}(B'_{0,5}{}^{3+}B''_{0,5}{}^{5+})O_3$, направени со користење на вештачки невронски мрежи и повеќекратна линеарна регресија, како и споредба на овие две методи.

Избор на проби и методи за моделирање

За предвидување на параметарот на елементарната ќелија, во овој труд, избрана е групата комплексни перовскити со општа формула $A^{2+}(B'_{0,5}{}^{3+}B''_{0,5}{}^{5+})O_3$, кои, главно, кристализираат во структурниот тип на $(NH_4)_3FeF_6$, просторна група $Fm\bar{3}m$.

Литературни податоци за параметарот на елементарната ќелија најдовме за вкупно 81 соединение од овој тип. Од нив, 63 се соединенија на бариумот, 17 на стронциумот, а само едно на европиумот. Имајќи предвид дека во литературата нема податоци за ефективниот јонски радиус на европиум со оксидационен број +2 и координационен број 12, неговото соединение не го вклучивме во регресионата анализа.

Вредностите за ефективните јонски радиуси на А, В' и В'' беа земени за соодветниот оксидационен број. За катјоните во В-позиција беа земени вредности за координационен број 6 и за високоспинска состојба, а за јоните во А-позиција за координационен број 12.



За предвидување на параметарот на елементарната ќелија беа користени две методи: метода на повеќекратна линеарна регресија (ПЛР) и метода на вештачки невронски мрежи (ВНМ). Беа користени два типа вештачки невронски мрежи: еднонасочни повеќеслојни мрежи и каскадни повеќеслојни мрежи.

Резултати и дискусија

Повеќекрајна линеарна регресија

Кај серијата соединенија со општа формула $A^{2+}(B'_{0,5}{}^{3+}B''_{0,5}{}^{5+})O_3$ се обидовме да развиеме модел за предвидување на параметарот a на елементарната ќелија како функција од ефективните јонски радиуси на конституентите т.е. на јоните A , B' и B'' . Пред да биде изведена анализата, беше извршена поделба на податоците во сет за анализа и тест-сет. Тест-сетот ни послужи како независно множество податоци со кое беа проверени перформансите на моделот чии параметри беа определени со сетот за анализа. Во тест-сетот се наоѓа секоја трета проба (вкупно 27) од почетниот сет на податоци (вкупно 80), почнувајќи од пробата со реден број 2. Останатите проби го сочинуваат сетот за анализа.

Добиената регресиона равенка го има следниов облик:

$$a/\text{\AA} = 4,26 + 1,13 r(A)/\text{\AA} + 1,21 r(B')/\text{\AA} + 1,72 r(B'')/\text{\AA}$$

а коригираниот коефициент на детерминација изнесува 98,02 %. Споредбата на пресметаните параметри на елементарните ќелии врз основа на регресионата равенка и експерименталните вредности за неколку соединенија во тест-сетот е дадена во табела бр. 1.

Табела бр. 1. Споредба меѓу предвидените и експерименталните вредности за параметри на елементарните ќелии со ПЛР.

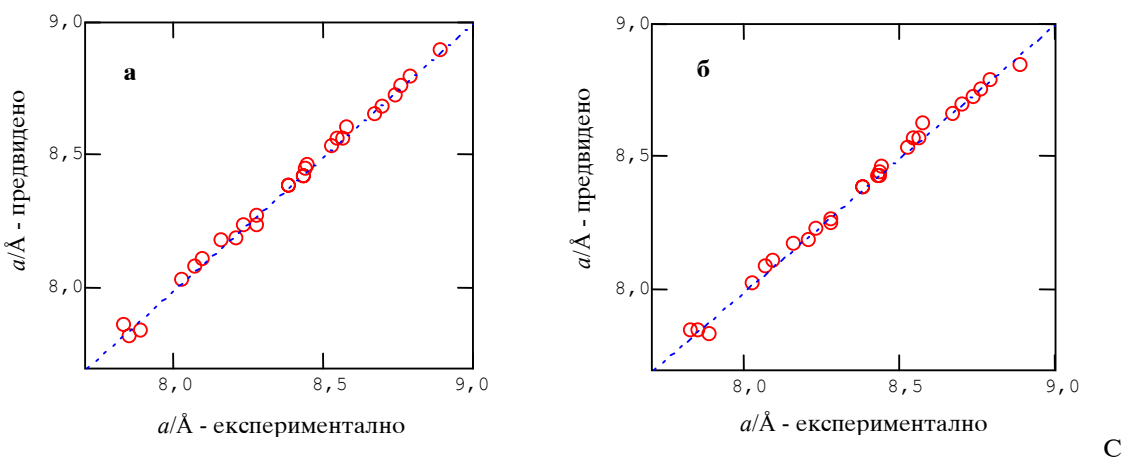
Формула	$a(\text{експ.})/\text{\AA}$	$a(\text{пресм.})/\text{\AA}$	$\Delta a/\text{\AA}$	$E/\%$
1. $Ba(Dy_{0,5}Nb_{0,5})O_3$	8,437	8,48	-0,04	0,50
2. $Ba(Er_{0,5}Ta_{0,5})O_3$	8,423	8,45	-0,03	0,35
3. $Ba(Ho_{0,5}Pa_{0,5})O_3$	8,73	8,71	0,02	0,27
4. $Ba(In_{0,5}Sb_{0,5})O_3$	8,269	8,27	-0,01	0,07
5. $Ba(Lu_{0,5}Pa_{0,5})O_3$	8,666	8,66	0,01	0,09
6. $Ba(Nd_{0,5}Ta_{0,5})O_3$	8,556	8,56	-0,01	0,10
7. $Ba(Tm_{0,5}Pa_{0,5})O_3$	8,692	8,68	0,01	0,12
8. $Ba(Y_{0,5}Re_{0,5})O_3$	8,372	8,36	0,01	0,13
9. $Sr(In_{0,5}Os_{0,5})O_3$	8,06	8,04	0,02	0,25
10. $Sr(Sc_{0,5}Re_{0,5})O_3$	8,02	7,98	0,04	0,47

Вештачки невронски мрежи

Во текот на оваа работа користевме два типа вештачки невронски мрежи: еднонасочни повеќеслојни мрежи и каскадни повеќеслојни мрежи. Во текот на *поопраќајќи* по оптималната архитектура на мрежата за развивање на моделот за определување на параметрите на елементарната ќелија беше менуван бројот на неврони во скриениот слој во трислојни ВНМ. Бројот на неврони во влезниот слој изнесуваше три и е определен од експерименталните податоци (ефективни јонски радиуси на атомите во позиција A , B' и B''), додека пак, бројот на излезни податоци изнесуваше, секако, еден (a – параметарот на елементарната ќелија).

За да се избегне претренирање на мрежите (што, инаку, доверува до намалување на нивната способност за генерализација) беше користена процедурата *контролирано ситирирање*. За да може да се користи оваа техника потребно е податоците да се поделат во три сета: сет за тренирање, сет за валидација и тест-сет. Во нашиот случај тренинг сетот и сетот за валидација беа добиени со поделба на сетот за анализа (калибрација) кој беше користен во моделот со ПЛР.

На Сл. 1 се дадени графици од кои може да се забележи дека согласувањето меѓу експерименталните вредности за параметарот a и предвидените вредности од обете ВНМ се задоволително добри. Коригираните коефициенти на детерминација изнесуваат 99,7 % за каскадната невронска мрежа со најдобри перформанси (со три неврона во скриениот слој), и 99,8 % за еднонасочната повеќеслојна ВНМ со пет неврони во скриениот слој.



Сл. 1. Споредба на експерименталните и предвидените вредности за параметарот на елементарната ќелија за пробите во тест сетот. **а** - врз основа на резултатите добиени со каскадни ВНМ, **б** - врз основа на еднонасочни ВНМ.

Од добиените резултати се гледа дека и примената на ПЛР, како и методата на ВНМ, успешно можат да се користат за предвидување на параметарот на елементарната ќелија кај перовскитите од типот $A^{2+}(B'_{0,5}B''_{0,5})O_3$. За да може да дадеме квантитативни информации за перформансите на различните модели за определување на параметрите на елементарните ќелии кај овие перовскити, беше направена нивна споредба со користење на F -тест. Во Табела 2 се дадени пресметаните и критичните вредности за F -тестот при ниво на веродостојност од 0,95 за моделите развиени врз основа на ПЛР, како и ВНМ.

Табела 2. Споредба на различните модели со користење на F -тест (при ниво на веродостојност од 0,95) за моделите развиени користејќи: ПЛР (повеќекратна линеарна регресиона анализа), КП-ВНМ – каскадни ВНМ, ЕП-ВНМ – еднонасочни ВНМ.

Споредени модели	Пресметани F -вредности	Критични F -вредности
ПЛР/КП-ВНМ	3,896	1.905
ПЛР/ЕП-ВНМ	3,420	1.905
ЕП-ВНМ / КП-ВНМ	1.139	1.905

Меѓу резултатите добиени по двете различни методи (ПЛР и двата вида

ВНМ) постои статистички значајна разлика. Веројатно, поради можноста да моделираат нелинеарности кои може да се јават во зависноста помеѓу независно променливите и зависно променливата, ВНМ покажуваат подобри перформанси од повеќекратната линеарна регресија.

Литература

- Galaso F. S., *Structure, properties and preparation of Perovskite-type Compounds*, Pergamon Press, 1969.
- Baran E. J., *Structural Chemistry and Physicochemical Properties of Perovskite-like materials*, *Catalysis Today*, **8** (1990), pp. 133–151.
- Fukunaga, T. Fujita, *The Relation Between Ionic Radii and Cell Volume in the Perovskite Compounds*, *J Solid State Chem.*, **8** (1973), pp. 331–338.
- Giaquinta D. M., zur Loye H. C., *Structural Predictions in the ABO_3 Phase Diagram*, *Chem. Mater.*, **6** (1994), pp.365–372.
- Thomas N. W., *A New Global Parameterization of Perovskite Structures*, *Acta Crystallogr.*, **B54** (1998), pp. 585–594.
- Kuzmanovski I., Aleksovska S., *Optimization of artificial neural networks for prediction of the unit cell parameters in orthorhombic perovskites. Comparison with multiple linear regression*, *Chemometr. and Intell. Lab. Systems*, **67** (2003), pp. 167–174.