

Значения $\overline{K'_2}$ и $\overline{K'_3}$ рассчитывали на основе уравнений материального баланса с учётом всех форм образующихся поверхностных комплексов: $\text{Nb}_2\text{O}_5 - \lg \overline{K'_2} = 7,8$, $\lg \overline{K'_3} = 7,0$; $\text{Ta}_2\text{O}_5 - \lg \overline{K'_2} = 6,9$, $\lg \overline{K'_3} = 5,8$.

Мы рассчитали ступенчатые константы кислотной диссоциации поверхностных гидроксогрупп ($\overline{K'_n}$), которые связаны с константами реакций (1), (4) и (5) ($\overline{K'_n}$) уравнением $\text{p}\overline{K'_n} = 14 - \lg \overline{K'_n}$. Получены следующие значения $\text{p}\overline{K'_n}$ для Nb_2O_5 и Ta_2O_5 : $\text{p}\overline{K'_1} = 4,6$ и $5,2$; $\text{p}\overline{K'_2} = 6,2$ и $7,1$; $\text{p}\overline{K'_3} = 7,0$ и $8,2$. Сопоставление полученных данных позволяет сделать вывод о более сильных кислотных свойствах оксида ниобия по сравнению с оксидом тантала. Это согласуется с данными работы [2], в которой установлено, что резкое возрастание растворимости Nb_2O_5 наблюдается при $\text{pH} \sim 7$, а $\text{Ta}_2\text{O}_5 - \text{pH} \sim 9$.

Сравнивая кислотные свойства изученных оксидов, следует отметить наличие линейной корреляционной зависимости между значениями $\text{p}\overline{K'_n}$ для Nb_2O_5 и Ta_2O_5 . Это косвенно указывает на идентичность строения их поверхностных кислотных центров, а также на зависимость их силы только от химической природы элементов, образующих оксиды.

ЛИТЕРАТУРА

1. Давтян М.Л., Волков В.Н. Состав и устойчивость оксогидрокси- и фторидных комплексов на поверхности оксида алюминия. Труды ППИ. – № 12.1. – Псков, 2008.
2. Горощенко Я.Г. Химия ниобия и тантала. – Киев : Наук. думка, 1965. – С. 145.

Н.А. ЗАРКЕВИЧ

КОЛИЧЕСТВЕННАЯ ОЦЕНКА ПОГРЕШНОСТИ ПРЕДСКАЗАНИЙ

Приводится метод расчёта точности предсказаний численных моделей с помощью перекрёстной проверки. Сравниваются погрешности предсказания и воспроизведения. Обсуждается построение модели, обладающей наилучшей предсказательной силой. Уделяется внимание корреляциям.

При попытке предсказать свойства малоизученных систем с помощью численного моделирования возникает важный вопрос: можно ли верить таким предсказаниям? Этот вопрос важен для качественных (дающих ответ типа да/нет на вопрос о наличии определённого свойства), и ещё более – для количественных предсказаний. Для увеличения надёжности и точности количественных предсказаний важно уметь правильно ответить на вопрос, с какой погрешностью предсказана данная величина. Для этого существуют математические методы оценки погрешностей [1], которым и посвящена наша статья.

Для оценки точности принимают во внимание погрешность воспроизведения и погрешность предсказаний. Это разные погрешности, отвечающие на разные вопросы и имеющие разные значения. Погрешность предсказаний всегда больше погрешности воспроизведения. Погрешность воспроизведения отвечает на вопрос, насколько хорошо модель *воспроизводит* известные результаты. Погрешность предсказаний оценивает точность предсказания новых результатов, которые не использовались при построении модели.

Погрешность воспроизведения

Для расчёта погрешности воспроизведения известных величин используют среднеквадратичное отклонение результатов модели от воспроизводимых результатов:

$$\varepsilon_0 = \sqrt{\frac{1}{M} \sum_{i=1}^M (p_i - P_i^{(M)})^2}.$$

Здесь P_i – результаты модели; p_i – воспроизводимые известные результаты; M – число таких результатов. Обозначение $P\{M\}$ подразумевает, что при построении модели все M значений p_i были известны. Величина ε_0 не даёт никакого ответа на важный вопрос, может ли эта модель предсказывать хоть какие – то новые результаты.

Погрешность предсказаний

Точность предсказания новых или заранее неизвестных результатов можно оценить с помощью перекрёстной проверки предсказаний [1, 2], для которой также применяются такие названия как скользящий контроль, кросс-проверка, или кросс-валидация (cross-validation). При этом предсказываемые величины не используются для построения модели. Этим погрешность предсказаний $\varepsilon_m > 0$ принципиально отличается от погрешности воспроизведения ε_0 . Для одного предсказания за раз

$$\varepsilon_1 = \sqrt{\frac{1}{M} \sum_{k=1}^M (p_k - P_k^{\{M-1k\}})^2}.$$

Здесь $\{M-1k\}$ – множество известных результатов p_i с одним удалённым результатом p_k , который считается неизвестным при построении модели. Таким образом, предсказание $P_k^{\{M-1k\}}$ получено из модели, построенной с использованием лишь $(M-1)$ известных результатов из множества $\{M-1k\}$, не используя результат p_k .

Аналогично можно провести проверку m предсказаний за раз [3]:

$$\varepsilon_m^2 = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M \left(\frac{1}{C_{m-1}^{M-1}} \sum_{j=1}^{C_{m-1}^{M-1}} (p_i - P_i^{\{M-mj\}})^2 \right).$$

Здесь значение P_i найдено из модели, построенной по $(M-m)$ известным результатам p (среди которых нет p_i) из множества $\{M-mj\}$. Число возможных комбинаций множества исключённых подсистем $\{mj\}$ составляет $C_{m-1}^{M-1} = \frac{(M-1)!}{(m-1)!(M-m)!}$.

В общем случае $\varepsilon_{m+1} \geq \varepsilon_m$ для любых m . Как правило, для количественного измерения точности модели используют погрешность одного предсказания ε_1 , если величины $\{p_i\}$ не коррелированы. Для коррелированных величин (например, для множества из трёх линейно-зависимых чисел $\{p_1, p_2, p_1+p_2\}$) величина ε_1 не является мерой погрешности предсказаний! Для коррелированных множеств $\{p_i\}$ приходится применять более сложные меры $\varepsilon_m > 1$ или их комбинации; ε_m не оценивает погрешность предсказаний, если m меньше глубины корреляции [3].

Точность предсказаний и число параметров модели

Погрешность воспроизведения ε_0 уменьшается с ростом числа параметров модели [4]. В пределе, когда число параметров сравнивается с числом независимых воспроизводимых значений p_i , ε_0 обращается в ноль. Иными словами, для конечного числа M значений p_i всегда найдётся модель с конечным числом параметров $N \leq M$ ($N=M$ для независимых p_i , $i=1 \dots M$), воспроизводящая все значения p_i абсолютно точно. Здесь возникает вопрос: обладает ли такая «абсолютно точная» модель предсказательной силой? Значение ε_1 для такой модели бесконечно, поскольку стоит изъять одно независимое значение из множества M – и подмножества $\{M-1\}$ будет недостаточно для однозначного определения всех параметров. Если подмножество $\{M-1k\}$, не содержащее p_k , позволяет неоднозначность параметров, приводящую к произвольности значения $P_k^{\{M-1k\}}$, разность $|p_k - P_k^{\{M-1k\}}|$ может оказаться сколь угодно большой и формально $\varepsilon_1 = +\infty$. Модель со слишком большим числом подстраиваемых параметров не обладает предсказательной силой!

Для конечного множества некоррелированных независимых величин $\{p_i\}$ путём минимизации ошибки предсказания можно найти модель с оптимальным числом параметров. Такая модель обладает наилучшей предсказательной силой, хотя, как правило, неточно воспроизводит известные значения. При возможном наличии корреляционной зависимости между исходными данными $\{p_i\}$, к мере перекрёстной проверки предсказаний ε_m следует относиться с осторожностью, поскольку для зависимых $\{p_i\}$ эта мера может быть плохо определена и/или не служить мерой погрешности предсказаний [3, 4].

Заключение

Рассмотрен метод перекрёстной проверки предсказаний (скользящий контроль, *cross-validation*). Мы привели обобщённую формулу для вычисления погрешности предсказаний ϵ_m и сравнили её с известной оценкой погрешности воспроизведения с помощью среднеквадратичного отклонения ϵ_0 . Мы рассмотрели возможность построения модели, обладающей предсказательной силой, путём минимизации погрешности предсказаний, и предостерегли от слепого применения формулы ϵ_m к коррелированным данным.

ЛИТЕРАТУРА

1. Воронцов К. В. Комбинаторная теория надёжности обучения по прецедентам: Дис. док. физ.-мат. наук: 05–13–17. – Вычислительный центр РАН, 2010. – 271 с.
<http://www.machinelearning.ru/wiki/images/b/b6/Voron10doct.pdf>.
2. Stone M. Cross-validated choice and assessment of statistical predictions // J. Royal Stat. Soc. – 1974. – № 36 (2). – P. 111–147.
3. Zarkovich N.A., Tan T.L., Johnson D.D. First-principles prediction of phase-segregating alloy phase diagrams and a rapid design estimate of their transition temperatures // Phys. Rev. B. – 2007. – Vol. 75. – P. 104–203.
4. Zarkovich N.A., Johnson D.D. Reliable First-Principles Alloy Thermodynamics via Truncated Cluster Expansions // Phys. Rev. Letters. – 2004. – № 92 (25). – P. 255–702.

Н.А. ЗАРКЕВИЧ

МНОГОМАСШТАБНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МАТЕРИАЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РАСПРЕДЕЛЁННЫХ ВЫЧИСЛИТЕЛЬНЫХ РЕСУРСОВ

Рассмотрены методы моделирования материалов на распределённых компьютерных кластерах ограниченной временной доступности. Описан обобщённый алгоритм создания крупномасштабных моделей из множества результатов расчётов малого масштаба. Предложена оптимизация загрузки вычислительных мощностей.

Число компьютеров в мире уже перевалило за миллиард. С увеличением вычислительных мощностей и совершенствованием алгоритмов растёт и число задач, которые можно численно решить. Проектирование и моделирование реальных материалов с заданными свойствами – очень сложная задача. Свойства материалов определяются их электронной структурой. Без использования приближений моделирование макроскопических материалов было бы многочастичной задачей для $>10^{23}$ частиц на моль вещества. Такую задачу не смогли бы решить даже все компьютеры мира (10^9 – 10^{10} штук) за время, равное времени жизни Вселенной (10¹⁰ лет).

Совершенствующиеся вычислительные методы позволяют приближённо решать сложные задачи на доступных ресурсах. Для моделирования материалов созданы многомасштабные методы, в которых параметры модели одного масштаба определяются из результатов расчётов другого (как правило, меньшего) масштаба [1].

Особый интерес представляет сочетание расчётов электронной структуры, энергии и свойств нано-систем с предсказанием свойств макроскопических материалов, поскольку это позволяет указать на происхождение макроскопических свойств прямо из квантово-механической электронной структуры. В качестве примеров можно привести методы, позволяющие предсказывать свойства однородных материалов и/или исследовать локальные дефекты. Так, моделирование твёрдых тел с помощью разложения по взаимодействиям [2–5] сочетает расчёты электронной структуры на квантовом уровне с классическими методами Монте-Карло или молекулярной динамики атомного масштаба [6]. Для моделирования дефектов в кристаллах используется метод QM/MM [7], сочетающий квантовую механику и молекулярную механику. Особое внимание следует уделить многомасштабности [1], позволяющей использовать результаты меньшего масштаба в качестве исходных данных для построения модели более крупного масштаба.