

TARTU ÜLIKOOL

Loodus- ja täppisteaduste valdkond

Keemia instituut

Doris Käämbre

**IOONVEDELIKE VISKOOSUSE ENNUSTAMINE  
PÄRILEVI TEHISNÄRVIVÕRGUGA**

Bakalaureusetöö (6 EAP)

Keemia

Juhendajad Vladislav Ivaništšev, PhD

Ritums Cepītis, MSc

Tartu 2022

# **IOONVEDELIKE VISKOSSUSE ENNUSTAMINE PÄRILEVI TEHISNÄRVIVÕRGUGA**

Käesoleva töö eesmärgiks oli ioonvedelike viskoossuse modelleerimine tehisnärvivõrgu abil. Töö raames arvutati 146 ioonvedeliku deskriptorid, millest 124 omasid kasutati tehisnärvivõrgu treenimiseks. Temperatuurivahemikus 263–473 K leidis 1822 eksperimentaalselt mõõdetud viskoossuse andmepunkti. Tehisnärvivõrgu treeningandmestikuks oli 1673 andmepunkti ja testandmestikuks 149 andmepunkti. Tulemuseks saadi ühe peidetud kihi ja 24 sõlmega tehisnärvivõrk, mille keskmine absoluutne protsentviga ja determinatsioonikordaja on treeningandmestiku jaoks vastavalt 4,8% ja 0,987 ning testandmestiku jaoks 6,8% ja 0,975.

**CERCS:** P176 Tehisintellekt; P240 Gaasid, vedelike dünaamika, plasma; P400 Füüsikaline keemia; P410 Teoreetiline ja kvantkeemia

**Märksõnad:** ioonvedelikud, masinõpe, arvutuskeemia, viskoossus

## **PREDICTING THE VISCOSITY OF IONIC LIQUIDS WITH A FEEDFORWARD ARTIFICIAL NEURAL NETWORK**

The purpose of this work was to develop a model for predicting the viscosities of ionic liquids based on an artificial neural network. Descriptors for 146 ionic liquids were calculated using geometries of ions, of which 124 were then used as input for a neural network. In the temperature range of 263–473 K 1822 experimental datapoints for viscosity were collected. The training set for the neural network consisted of 1673 datapoints and the test set of 149 datapoints. A neural network with one hidden layer and 24 nodes was trained resulting in mean absolute percentage error and coefficient of determination of 4.8% and 0.987 respectively for the training set and 6.8% and 0.975 for the test set.

**CERCS:** P176 Artificial intelligence; P240 Gases, fluid dynamics, plasmas; P400 Physical chemistry; P410 Theoretical chemistry, quantum chemistry

**Keywords:** ionic liquids, machine learning, computational chemistry, viscosity

# SISUKORD

Sisukord.....	4
Korduvalt kasutatud lühendid ja tähistused .....	6
Sissejuhatus .....	7
1 Kirjanduse ülevaade .....	8
1.1 Ioonvedelikud .....	8
1.1.1 Ioonvedelike sulamistemperatuur .....	8
1.2 Viskoossuse mudelid .....	9
1.2.1 Vakantsi mudel.....	9
1.2.2 Auguteooria.....	10
1.2.3 Raku- ja vaba ruumala.....	11
1.2.4 Viskoossuse sõltuvus temperatuurist .....	11
1.2.5 Kvantitatiivse struktuuri-omaduse sõltuvused .....	12
1.3 Masinõpe .....	12
1.4 Tehisnärvivõrk.....	13
1.4.1 Mudeli soorituse hindamine .....	14
2 Metoodika kirjeldus.....	16
2.1 Andmestik.....	16
2.1.1 Arvutatud andmed .....	16
2.1.2 Eksperimentaalsed andmed .....	17
2.1.3 Andmestiku ülevaade .....	17
2.2 Närvivõrgu treenimine.....	19
2.2.1 Andmete ettevalmistamine .....	19
2.2.2 Närvivõrk .....	21
2.2.3 Regulariseerimise meetodid .....	21
2.2.4 Mudelite treenimine .....	22

2.2.5	Tunnuste olulisuse leidmine.....	24
3	Tulemused ja analüüs .....	25
3.1	Ülevaade parimast mudelist.....	25
3.2	Perekondade välja jätmine.....	26
3.3	Arhitektuuri optimeerimine .....	27
3.4	Võimalikud weakohad.....	27
3.5	Tunnuste olulisus.....	28
	Kokkuvõte .....	30
	Summary .....	30
	Kasutatud kirjandus.....	31
	Lisad .....	34
	Aktivatsioonifunktsioon .....	34
	Gradientlaskumine .....	34
	Tänuavaldus .....	39
	Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja üldsusele kättesaadavaks tegemiseks .....	40

## KORDUVALT KASUTATUD LÜHENDID JA TÄHISTUSED

CAS	<i>Chemical Abstracts Service</i>
GGA	Üldistatud gradiendi lähendus ( <i>generalized gradient approximation</i> )
IL	ioonvedelik
MAE	keskmine absoluutne viga
MAPE	keskmine absoluutne protsentviga
MSE	keskmine ruutviga
QSPR	kvantitatiivse struktuuri-omaduse sõltuvus ( <i>quantitative structure-property relationship</i> )
R <sup>2</sup>	determinatsioonikordaja
RMSE	ruutjuur keskmisest ruutveast
SCAN	tugevalt piiratud sobivalt normeeritud ( <i>strongly constrained and appropriately normed</i> )
SMILES	lihtsustatud molekulaarsisendi sisestussüsteem ( <i>simplified molecular-input line-entry system</i> )
VTF	Vogel–Fulcher–Tammann

## SISSEJUHATUS

Ioonvedelikud on soolad, mille sulamistemperatuur on alla 100 °C. Ioonvedelikud on rakendust leidnud nii solventide ja katalüsaatoritena kui ka madalatemperatuuriliste elektrolüütidenä. Ioonvedelike viskoossus (suurusjärgus 10–10000 Pa·s) on tüüpiliselt suurem kui konventsionaalsete lahustite oma (suurusjärgus 0,1–100 Pa·s). Seetõttu on ioonvedelike puhul viskoossus massi- ja laengutranspordiga seotud kasutuseladel tihti limiteerivaks faktoriks. Ioonvedelikku andvaid võimalikke katiooni ja aniooni paare arvatakse olevat üle miljoni. Kuna ioonvedelike on nõndavõrd palju ja nende sünteesimine on ajakulukas protsess, ei ole otstarbekas kindlate omadustega ioonvedeliku leidmiseks kõigi võimalike ioonvedelike omadusi eksperimentaalselt määrata. [1]

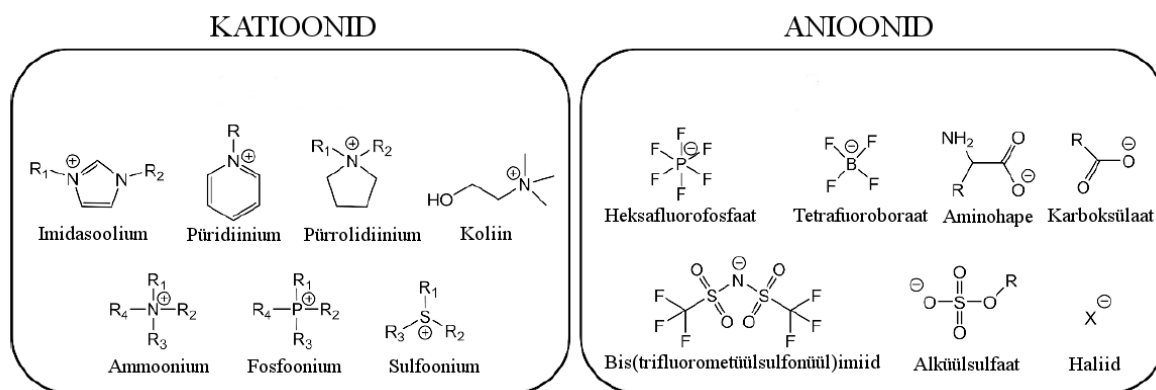
Arvutusjõudluse kasvu abil on huvi masinõppe valdkonna vastu järjest kasvanud, mistõttu on paljud masinõppe meetodid tehtud lihtsasti rakendatavaks. Kuna selliste mudelite (nt tehisnärvivõrku) ennustusvõime võib ületada teoreetilisi ja empiirilisi mudeleid, on käesoleva töö eesmärgiks valitud 146 ioonvedeliku viskoossuse ennustamine, kasutades deskriptoreid ja tehisnärvivõrku.

Töö esimene pool annab ülevaate ioonvedelike viskoossuse teooriatest ja tutvustab tehisnärvivõrkude üldkontseptsioone. Töö teises pooles kirjeldatakse deskriptorite arvutamise protsessi, närvivõrgu treenimist ja antakse ülevaade tulemustest.

# 1 KIRJANDUSE ÜLEVAADE

## 1.1 Ioonvedelikud

Ioonvedelikud on soolad, mille sulamistemperatuur jääb alla 100 °C. Ioonvedelikud koosnevad üldiselt orgaanilisest katioonist ja orgaanilisest või anorgaanilisest anioonist. [1–3]



**Joonis 1.1** Näited ioonvedelikes esinevatest ioonidest [3].

Mõned tüüpilisemad ioonid on toodud allpool Joonisel 1.1. Tänu lähedasele suurusele, koostisele ja geomeetriaale on orgaaniliste ioonide vahelised van der Waalsi jõud võrreldavad orgaaniliste molekulide vahelistega. Orgaaniliste ioonide asümmeetriline struktuur ja laengu delokalisatsioon vähendavad oluliselt ioonide vahelisi elektrostaatilisid jõude. Seetõttu on ioonvedelikel orgaanilistele solventidele sarnane sulamistemperatuur, lahustamise omadused ning pindpinevus. Teisalt aga on ioonvedelikel teatud anorgaanilistele sooladele iseloomulikud omadused, näiteks lai elektrokeemiline stabiilsusvahemik, heaioonjuhtivus ning samuti pole nad lenduvad. [4,5]

Ioonvedelike eripäraseid omadusi, nagu termiline ja elektrokeemiline stabiilsus, hea juhtivus ja madal aururõhk on põhjused, miks ioonvedelikel on palju võimalikke kasutusalasid, näiteks solventidena või elektrolüütidena energiasalvestusseadmetes (patareid, kütuseelemendid, päikesepaneelid) [1,5,6].

### 1.1.1 Ioonvedelike sulamistemperatuur

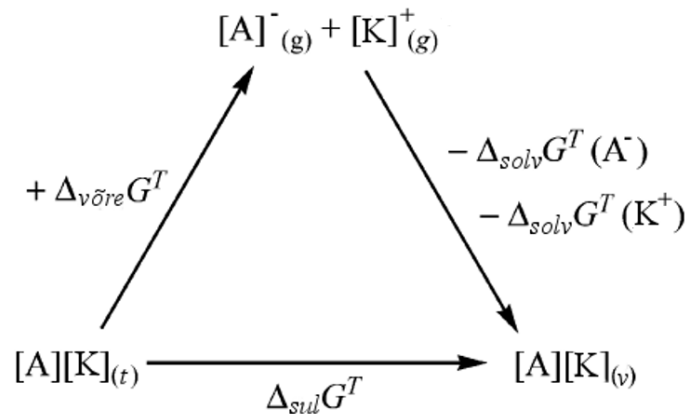
Krossing jt on ioonvedelikele isepäraseid madalate sulamistemperatuuride jaoks välja pakkunud selgituse, mis põhineb sulamisprotsessi Gibbsi vabaenergia muudu  $\Delta_{\text{sul}}G$  hindamisel [7]. Gibbsi vabaenergia muut keemilise reaktsiooni või protsessi jaoks on antud võrrandiga

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \quad (1)$$



kus  $T$  on temperatuur ja  $\Delta G$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  on vastavalt protsessi Gibbsi vabaenergia muut, entalpiamuut ja entroopiamuut. Sulamispunktis on  $\Delta_{\text{sul}}G$  võrdne nulliga, sulamispunkti kõrgeimal temperatuuril aga negatiivse ja madalamal positiivse arvuga. Negatiivse  $\Delta_{\text{sul}}G$  korral on vedelas faasis olemine termodünaamiliselt soodsam kui tahkes faasis olemine.

$\Delta_{\text{sul}}G$  arvutamiseks saab kasutada Born–Fajans–Haberit tsükli, mis on toodud joonisel 1.2.



**Joonis 1.2** Born–Fajans–Haberit tsükkel sulamise hindamiseks temperatuuril  $T$ . A tähistab aniooni, K katiooni.

Antud juhul sobis  $\Delta_{\text{sul}}G$  leidmiseks tsükkel sulgedaioonvõre Gibbsi vabaenergia muudu  $\Delta_{\text{võre}}G$  ja solvatsiooni Gibbsi vabaenergia muudu  $\Delta_{\text{sol}}G$  poolt. Saadud  $\Delta_{\text{sul}}G$  väärtused olid negatiivsed, mis näitab, et uuritud ainete puhul oli madalal temperatuuril vedelas faasis olek termodünaamiliselt soodustatud. Seda nähtust aitab selgitadaioonvedelike struktuur. Ioonide suurusest ja ebasümmeetriast põhjustatud konformatsioonilisest painduvusest tingitult onioonvedelikel suhteliselt väike võrentalpiamuut ehk ka väike  $\Delta_{\text{võre}}G$  ja suur entroopiamuut tahke ja gaasifaasi vahel, mis ongi vaadeldud negatiivse  $\Delta_{\text{sul}}G$  väärtuse põhjuseks. [7]

## 1.2 Viskoossuse mudelid

### 1.2.1 Vakantsi mudel

Vakantsi mudelis käsitletakseioonvedelikkuioonvõrena, milles esinevad Schottky punktdefektid. Võres olevad ioonid liiguvad võre pealispinnale, jättes võresse tühja koha. Selle arvelt kasvab ruumala. Temperatuuri kasvamisel kasvab ka defektide arv, kuni sulamistemperatuuril on esialgne võrestruktuur muutunud ebakorrapäraseks.

Schottky-vakantsi mudelis on vakantside suurus ja asukoht peamiselt määratud algse (sulamisele eelnenud) kristallvõre poolt. [8]

## 1.2.2 Auguteooria

Erinevalt vakantsi mudelist on auguteoorias vakantside ruumiline asetus ja suurus juhuslikud. Vakantse nimetatakse selles teoorias aukudeks. Aukude tekkepõhjuseks on soojusliikumisest tingitud aine tiheduse lokaalsed fluktuatsioonid. Soojusliikumine on juhuslik, millest on tingitud ka aukude juhuslik suurus ja asukoht. [9]

Keskmise suurusega augu raadiuse  $r$  saab esitada võrrandiga

$$4\pi r^2 = \frac{3.5kT}{\gamma}, \quad (2)$$

kus  $k$  on Boltzmanni konstant,  $T$  on temperatuur ja  $\gamma$  on pindpinevus. Teooria selgitab, miks vedelas olekus ioonvedelikud on tihtipeale viskoossemad kui vedelas olekus kõrgtemperatuurilised sulasoolad (nagu NaCl). Ioonvedelike ioonid on tüüpiliselt suuremad ja samuti on madalamal temperatuuril keskmine augu raadius väiksem. Seetõttu on ioonvedeliku puhul tõenäosus osakese liikumiseks piisava suurusega augu leidmiseks mistahes ajahetkel väiksem.

Abbott pakkus välja auguteooriale tugineva mudeli, mille raames leiti võrrand tõenäosuse  $P(r > R)$  arvutamiseks, kus  $r$  on keskmise suurusega augu raadius ja  $R$  on katiooni ja aniooni raadiuste geomeetiline keskmine [9]. Eeldusel, et viskoossuse limiteerivaks teguriks on augu leidmise tõenäosus, võib arvata, et sobiva augu olemasolul on osakese liikumine vedelikus analoogne liikumisele gaasis. Ideaalse gaasi jaoks on viskoossus esitatav kujul

$$\eta = \frac{m\bar{c}}{\frac{3}{\sqrt{2}}\sigma}, \quad (3)$$

kus  $m$  on molekulmass (ioonvedeliku korral ionide masside geomeetiline keskmine),  $\bar{c}$  on molekuli keskmine kiirus,  $\sigma$  on kokkupõrke diameeter. Ioonvedeliku viskoossuse puhul tuleb arvestada ka vakantsi leidumise tõenäosusega, mistõttu kehtib

$$\eta = \frac{m\bar{c}}{\frac{3}{\sqrt{2}}\sigma} P(r > R). \quad (4)$$

Mudeli puuduseks on tehtud eeldused, et ioonid on sfäärilähedase kujuga ning anioon ja kation suuruselt sarnased. [9]

### 1.2.3 Raku- ja vaba ruumala

Gaasilises olekus aines on osakesel võimalik liikuda terve konteineri piires, milles aine asetseb. Üleminekul gaasilisest olekust vedelasse kahaneb osakese liikumisala märkimisväärselt, kuni osake on ümbritsevate osakeste poolt piiratud raku. Sealjuures takistavad ümbritsevad osakesed rakust lahkumist. [8]

Rakuteoorias on vedeliku poolt hõivatud ruumala osakeste vahel võrdselt jaotatud ehk iga osake on sama suurusega raku. Rakk on mõnevõrra suurem kui osake, mistõttu osakesel on liikumiseks vaba ruum  $V_f$ . Vaba ruum on antud võrdusega  $V_f = \bar{V} - V_0$ , kus  $\bar{V}$  on raku suurus ja  $V_0$  on sfäärilise ruumala, mida pole võimalik kokku suruda ja mis sümboliseerib osakese enda ruumala.

Vaba ruumala teooria on arendus rakuteooriast. Kogu vedeliku vaba ruumala, mis pole osakeste poolt hõivatud, jaotatakse sarnaselt rakuteooriale osakeste vahel ära. Erinevalt rakuteooriast on osakesete vabad ruumalad antud teatud statistilise jaotusega – ruumalad ei ole võrdsed. Samuti pole osakeste vaba ruumala konstantne, vaid ajas muutuv; ühe osakese vaba ruumala suurenemine kompenseeritakse kõrvaloleva kahanemisega [8,10].

### 1.2.4 Viskoossuse sõltuvus temperatuurist

Viskoossuse temperatuurisõltuvus on kirjanduses sageli esitatud Vogel–Fulcher–Tammanni (VTF) võrrandi kaudu:

$$\eta = Ae^{\frac{B}{T-T_0}}, \quad (5)$$

kus  $\eta$  on viskoossus,  $T$  on temperatuur ning  $A$ ,  $B$  ja  $T_0$  on vabad parameetrid, mis määratakse kindla aine eksperimentaalsete andmetega.  $A$  on viskoossuse piirväärtus, kui temperatuur läheneb lõpmatusele,  $B$  viskoosse voolu aktivatsioonienergia,  $T_0$  on (klaasistumistemperatuurile lähedane) temperatuur, millel viskoossus läheneb lõpmatusele. [11]

Võrreldes juhtivuse ja viskoossuse pöördväärtuse temperatuurisõltuvust, võib arvata, et need omadused on seotud ja tulenevad samast toimemehhanismist [12]. Juhtivust on samuti esitatud VTF võrrandil baseerivas mudelis:

$$\sigma = \frac{b}{V_{\text{kokku}}^2 I_+} e^{c \frac{E_{\text{int}}}{T-T_0}}, \quad (6)$$

kus  $\sigma$  on juhtivus,  $T$  on temperatuur,  $b$ ,  $c$ ,  $T_0$  on sobitamisparameetrid,  $V_{\text{kokku}}$  on katiooni ja aniooni ruumalade summa,  $I_+$  on katiooni inertsimoment,  $E_{\text{int}}$  on ioonpaari interaktsioonienergia. Mudeli olulisus tuleneb juhtivuse modelleerimisel esmakordselt katiooni inertsimomendi kasutuselevõtust. Võttes arvesse juhtivuse ja viskoossuse vahelist seost on võimalik, et katiooni inertsimoment mõjutab ka viskoossust. [13]

### 1.2.5 Kvantitatiivse struktuuri-omaduse sõltuvused

Kvantitatiivse struktuuri-omaduse sõltuvuse (QSPR, *quantitative structure-property relationship*) mudelid tegelevad aine füüsikalise-keemilise omaduse ennustamisega, kasutades selleks aine keemilisest struktuurist tuletatavaid deskriptoreid. Alustades lihtsaimast, võib deskriptorid jaotada:

- konstitutsioonilised – keemilisest valemist tuletatavad, näiteks vesiniksideme aktseptorite arv ja molekulmass;
- topoloogilised – molekuli 2D struktuuri põhjal arvutatavad, kirjeldavad molekuli kuju ja keemiliste sidemete paiknemist;
- geomeetrilised – 3D struktuuri põhjal saadavad, näiteks van der Waalsi ruumala;
- kvantkeemilised – põhinevad kvantkeemilistel arvutustel, näiteks dipoolimoment ja polariseeritavus.

QSPR meetodis tuleb ennustatava omaduse jaoks lisaks deskriptorite arvutamisele koguda ka eksperimentaalsed andmed. Selle järgneb mudeli välja töötamine, kasutades näiteks regressioonanalüüsi või masinõpet. [14]

## 1.3 Masinõpe

Masinõpe on arvutiteaduse ja tehisintellekti haru, mis tegeleb arvutitele õppimisvõime andmisega ilma neid otseselt programmeerimata. Arvutiteaduses on üldlevinud ülesannete lahendamise viis selline, kus programmeerija kirjutab reeglid ehk programmi, mis muudab andmed vastusteks. Masinõppes antakse ette andmed ja vastused, ning õppeprotsessi tulemusel kirjutab arvuti ise sobilikud reeglid. [15,16]

Andmestik on näidete kogum. Iga näide koosneb tunnuste väärtustest, kusjuures tunnused võivad olla kas numbrilised või kategoorilised. Tunnust, mille väärtuseid soovitakse ennustada, nimetatakse märgendiks või sildiks. Näiteks iirise perekonna taimede andmestiku tunnusteks on tupplehe ja kroonlehe pikkus ja laius ning märgendiks on iirise taime liik.

Masinõppe algoritme on kolme tüüpi:

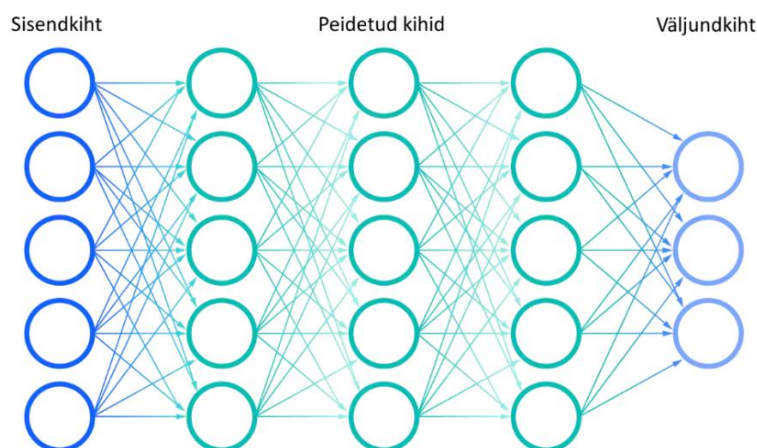
- juhendatud õpe – kasutatakse märgendatud andmeid ning eesmärgiks on tunnuste väärtuste põhjal märgendi väärtust ennustada;
- juhendamata õpe – kasutatakse märgendamata andmeid, milles otsitakse mustreid. Näiteks jaotatakse andmed sarnasuse põhjal klastriteks;
- stiimulõpe – andmestik ei ole fikseeritud, vaid algoritm saab soorituse kohta pidevalt tagasisidet – soovitud käitumise järel preemia. Tagasisidele vastavalt muudab algoritm käitumist. [16,17]

## 1.4 Tehisnärvivõrk

Pärilevi tehisnärvivõrk, edaspidi lihtsalt närvivõrk, on masinõppe algoritm, mille eesmärgiks on lähendada mingit funktsiooni. Näiteks antud töös treenitud närvivõrgu puhul seab funktsioon  $y = f(x, \theta)$  sisendi  $x$  –  $x$  tähistab aine omaduste väärtuseid ja  $\theta$  treenimisel saadud mudeli parameetreid – vastavusse ennustatud viskoossuse väärtusega  $y$ .

Pärilevi all mõeldakse, et mudelile antud sisendiga tehtavad arvutused liiguvad ainult edaspidises suunas väljundi saamiseni; puuduvad tagasiside tsüklid, kus mudeli poolt arvutatud väljund antakse mudelile uuesti sisendiks.

Närvivõrgust võib mõelda kui paljude erinevate funktsioonide kompositsioonist. Olgu näiteks funktsioonid  $f^{(1)}$ ,  $f^{(2)}$ ,  $f^{(3)}$  ja nende liitfunktsioon  $f(x) = f^{(3)}f^{(2)}(f^{(1)}(x))$ . Sel juhul  $f^{(1)}$  tähistaks närvivõrgu esimest kihti,  $f^{(2)}$  ja  $f^{(3)}$  vastavalt teist ja kolmandat. Närvivõrgu esimest kihti nimetatakse sisendkihiks, viimast väljundkihiks ja nende vahele jäävaid kihte kutsutakse peidetud kihtideks. [17]



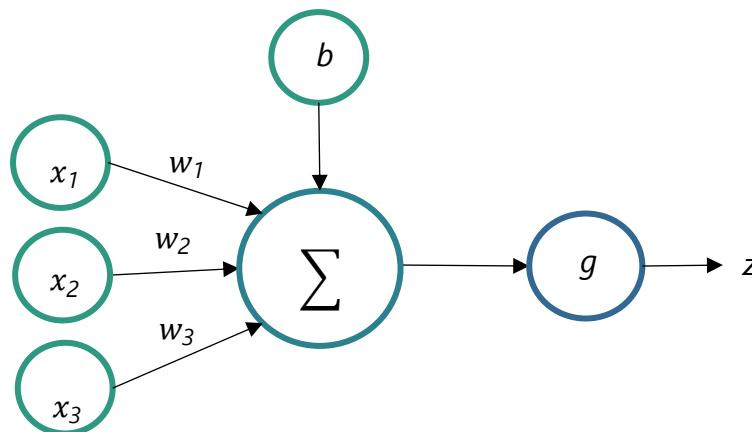
**Joonis 1.3** Näide kolme peidetud kihiga närvivõrgu struktuurist. Närvivõrgu struktuuri võib kujutada kui suunatud atsüklilist graafi, mis näitab, mil moel on funktsioonid omavahel seotud [18].

Kihi kaaludega on määratud, mida see kiht andmetega teeb – kaalud on kihi kui funktsiooni parameetrid. Mudeli õppimise all peetaksegi silmas nende kaalude väärtuste häälestamist nii, et mudel ennustaks võimalikult korrektselt.

Peidetud kihi funktsiooni väärtuseks on tüüpiliselt vektor. Neid vektori komponente nimetatakse sõlmedeks. Peidetud kihi ühe sõlme võib esitada võrrandiga

$$z = g \left( b + \sum_{i=1}^n x_i \times w_i \right), \quad (7)$$

kus  $b$  on vabaliige,  $n$  on sõlmede arv,  $x_1, \dots, x_n$  on antud sõlme kihile eelnenud kihi vektori komponendid,  $w_1, \dots, w_n$  on nendele vastavad kaalud, ja  $g$  on aktivatsioonifunktsioon [15,19]. Joonisel 1.4 on toodud peidetud kihi sõlme väärtuse  $z$  arvutamise skeem.



**Joonis 1.4** Võrrandis 7 toodud sõlme väärtuse  $z$  arvutamine.  $x_1, x_2, x_3$  märgivad eelneva kihi sõlmede väärtuseid ja  $w_1, w_2, w_3$  nendele vastavaid kaalusid.

Aktivatsioonifunktsiooni vajalikkuse ja kaalude optimeerimise protsessi kohta saab lugeda lisadest peatükkides „Aktivatsioonifunktsioon“ ja „Gradientlaskumine“.

### 1.4.1 Mudeli soorituse hindamine

Üldiselt jagatakse andmestik kolmeks:

- treeningandmestik – mudeli kaalude (ehk parameetrite) valimiseks;
- valideerimisandmestik – mudeli hüperparameetrite (näiteks peidetud kihtide arv) valimiseks;
- testandmestik – mudeli soorituse viimaseks hindamiseks [16].

Mudeli sooritust saab hinnata kahe faktori järgi:

1. kui väike on treeningandmete viga;
2. kui suur on erinevus treeningandmete ja testandmete vigade vahel [17].

Kui treeningandmete viga on suur, on tegu alasobitumisega. See tähendab, et mudel on liiga lihtne, et andmete mustreid ära õppida. Ülesobitumise korral ennustab mudel treeningandmete jaoks hästi, kuid testandmete jaoks halvasti. See võib juhtuda olukorras, kus mudel on liiga keeruline või andmeid liiga vähe – mudel õpib siis treeningandmete müra mustreid ning seetõttu ei üldistu hästi uutele näidetele. [16,17]

## 2 METOODIKA KIRJELDUS

Töö praktilise poole tegemiseks kasutati Pythoni programmeerimiskeelt. Enimkasutatavateks teekideks olid Keras [20], TensorFlow [19,21], scikit-learn [22], NumPy [23], pandas [24,25], seaborn [26], Matplotlib [27,28].

### 2.1 Andmestik

#### 2.1.1 Arvutatud andmed

Töö lähteandmeteks olid 124 ioonvedeliku geomeetriad *xyz*-failidena. Iga ioonvedeliku jaoks oli eraldi olemas aniooni, katiooni ja molekuli geomeetriafail. Failid olid nummerdatud ning numbritele vastavaid aine nimetusi, keemilisi valemeid ja SMILESe (*simplified molecular-input line-entry system*) hoiti Exceli tabelis.

Esmalt tuli geomeetriad optimeerida ehk süsteemi energia miinimumi lähedale viia, et nad kirjeldaksid molekuli stabiilset olekut. Ioonide geomeetria optimeerimiseks kasutati esmalt arvutuskeemia programmi Amsterdam Density Functional [29]. Rakendati triple-zeta baasi kahe polariseeriva funktsiooniga ja meta-GGA (*meta-generalized gradient approximation*) tugevalt piiratud sobivalt normeeritud (SCAN, *strongly constrained and appropriately normed*) funktsionaali [30–33].

Geomeetria optimeerimiseks Amsterdam Density Functional programmiga tuli iga iooni ja ioonpaari jaoks luua shell skript, mis sisaldas aatomite koordinaate, baasi, funktsionaali ja ülesannet, mida programm täitma hakkab. Näide shell skriptist  $\text{PF}_6^-$  iooni jaoks on toodud lisades Joonisel 2.

Kuna arvutused Amsterdam Density Functional programmiga võtsid liiga kaua aega, siis geomeetria optimeerimine lõpetati programmiga ORCA [34], kus samuti kasutati triple-zeta baas ja funktsionaaliks valiti  $r^2\text{SCAN-3c}$ , mis on täiustatud versioon SCAN funktsionaalist; meetod on detailselt kirjeldatud viidetes [35] ja [36].

ORCA abil arvutati ioonide energiad, dipoolimoment, isotroopne polariseeritavus ja isotroopne kvadruupoolimoment. Teatud ioonpaaride geomeetria optimeerimisel ja ka tunnuste arvutamisel tuli ette mõningaid tõrkeid, näiteks vead esialgsetes geomeetriafailides ja probleemid arvutuste koondumisel, mistõttu võeti vastu otsus arvutada tunnused vaid ioonidele eraldi ja mitte ioonpaaride jaoks.

Ioonpaari vesiniksideme aktseptorite arv ja ioonide van der Waalsi ruumala arvutati RDKit tarkvara abil. Katiooni keskmise inertsimomendi leidmiseks kirjutati skript, mis leidis



inertsmomendi  $x$ -,  $y$ -, ja  $z$ -telgede suhtes ning seejärel arvutati nende keskmine väärtus. Samuti arvutati skripti abil ionide relatiivse kuju anisotroopiad. Nimekiri kõikidest tunnustest on toodud lisades Tabelis 3.

Lisaks tunnuste arvutamisele klassifitseeriti kõik ionvedelikud ionide järgi perekondadesse. Klassifitseerisel lähtuti Padászyński artiklis esitatud klassifikatsioonist [37].

## 2.1.2 Eksperimentaalsed andmed

Eksperimentaalsed viskoossuse väärtused pärinevad ionvedelike andmebaasist ILThermo [38]. Andmebaasi päringute tegemiseks kirjutati skript, mis kasutas teeki pyILT2. Soovitud ionvedeliku otsimiseks oli kolm võimalust: keemiline valem, CAS-i registreerimisnumber või aine nimetus. Kuna aineid võib erineval moel nimetada ning kõikidele ionvedelikele CAS-i registreerimisnumbrite otsimine oleks olnud ajakulukas, kasutati otsinguks keemilist valemit ja hiljem kontrolliti üksikhaaval tulemused üle, et kinnitada, kas tegu on õige ionvedelikuga. Lisaks viskoossusele talletati ka vastav temperatuur, rõhk ja aasta, millal andmed avaldatud olid.

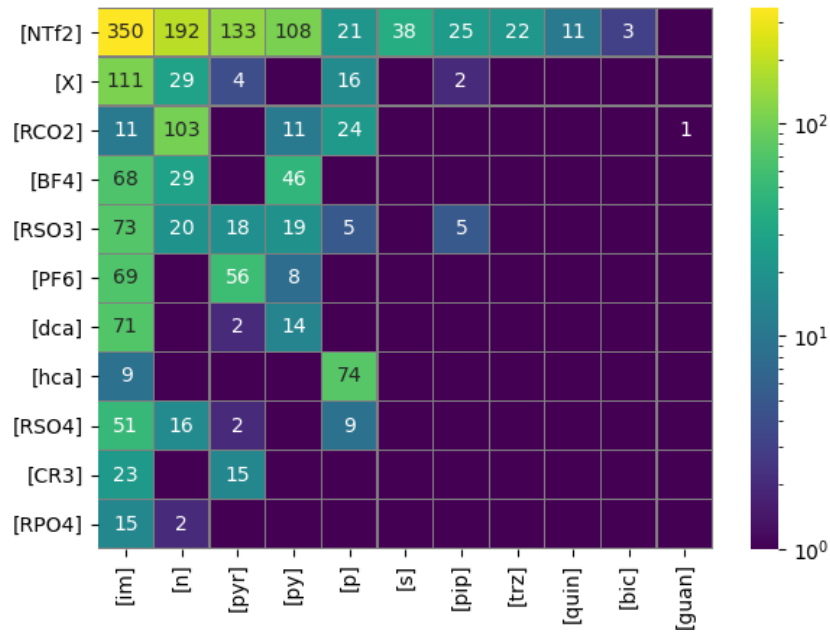
Edasi valiti välja andmepunktid, kus rõhu ühikus oli kilopaskal (kPa), viskoossuse ühikuks paskalsekund (Pa·s) ja rõhk jäi vahemikku 100 kPa – 101,325 kPa.

Mõningate ionvedelike jaoks oli andmestikus palju sarnaste väärtustega andmepunkte ja andmete kordumise vältimiseks oli tarvis osa nendest eemaldada. See protsess kulges järgmiselt: iga ionvedeliku andmete temperatuurivahemik jagati 0,2 K suurusteks vahemikeks ning igasse vahemikku jäänud andmepunktidest valiti välja viimati avaldatud andmepunkt.

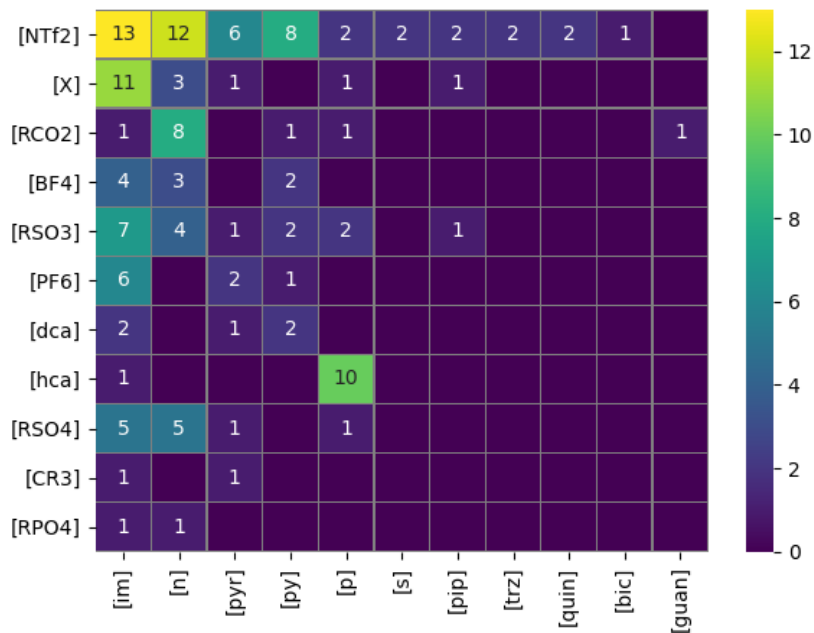
Viskoossuse väärtusi, mis ületasid 2 Pa·s, oli kokku vaid 17, mistõttu ka need eemaldati andmestikust.

## 2.1.3 Andmestiku ülevaade

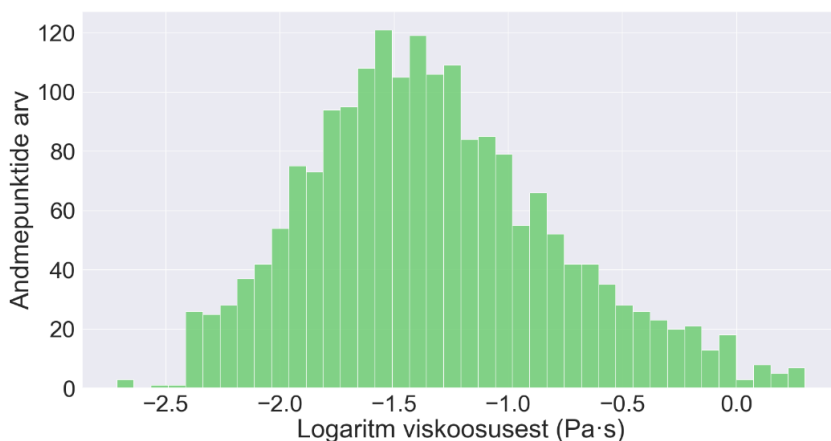
Kokku oli andmestikus 1943 andmepunkti ja 16 erinevat tunnust, kui viskoossus välja arvata. Joonise 2.2 soojuskaart annab ülevaate andmepunktide jaotumisest ionvedelike perekondade vahel. Joonis 2.3 näitab, mitu erinevaid ühendit igas perekonnas on. Joonistel 2.4 ja 2.5 on andmepunktide jaotus viskoossuse ja temperatuuri järgi.



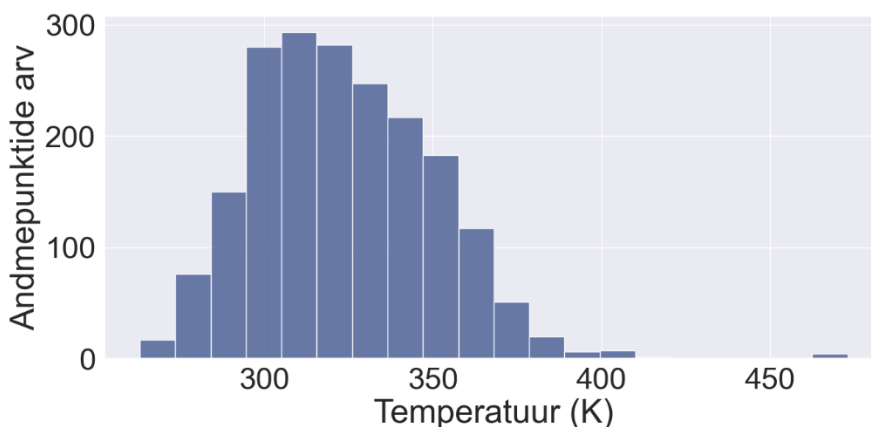
**Joonis 2.1** Soojuskaart andmepunktide jaotusest ioonide perekondade järgi. Joonisel olevad numbrid tähistavad andmepunktide arvu. Katiooni perekonnad on *x*-teljel ja aniooni perekonnad *y*-teljel. Lühendid on toodud lisades Tabelites 1 ja 2.



**Joonis 2.2** Soojuskaart ioonvedelike jaotusest ioonide perekondade järgi, kus number näitab erinevate ioonvedelike arvu vastavas perekonnas.



**Joonis 2.3** Histogramm andmepunktide jaotusest viskoosuse järgi.



**Joonis 2.4** Histogramm andmepunktide jaotusest temperatuuri järgi. Vähim temperatuur on 263,15 K, suurim 473 K ja keskmine 323,91 K.

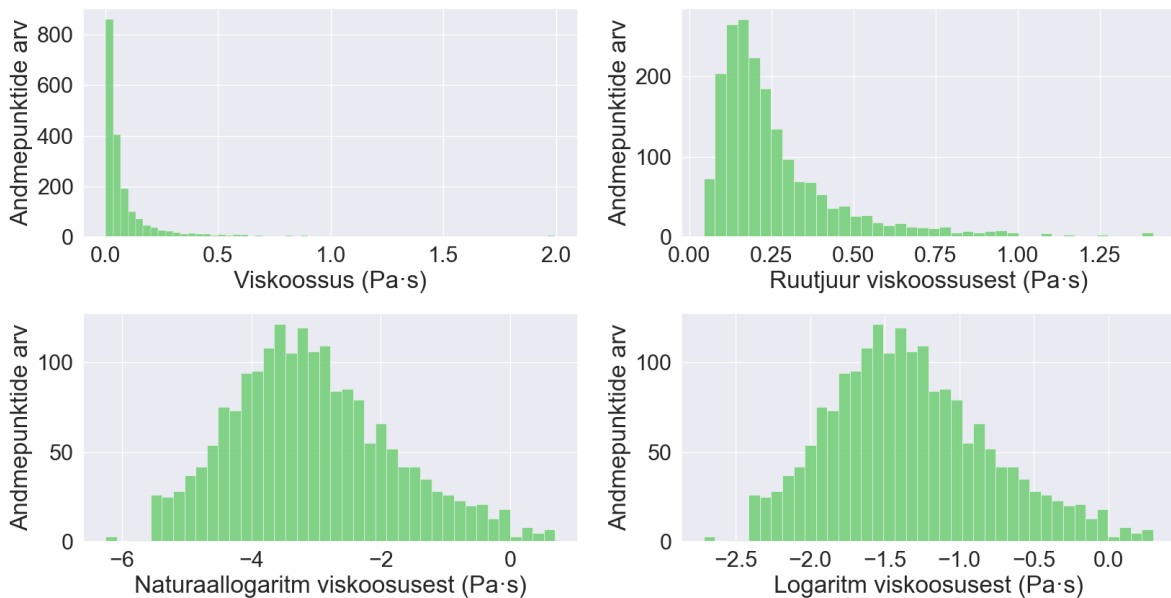
## 2.2 Närvivõrgu treenimine

### 2.2.1 Andmete ettevalmistamine

Töös kasutatud andmestik oli väga kaldus väiksemate viskoosuse väärtuste suunas (vt Joonis 2.4). Samuti esines teatud ioonvedelike perekondade näiteid andmestikus palju rohkem kui teisi. Neid asjaolusid arvesse võttes katsetati kolme eeltötluse meetodit.

Esimene meetod nägi välja järgmiselt. Näited jagati mingi tunnuse järgi alamkogumiteks. Igast kogumist valiti näited treening-, valideerimis- ja testandmestikku juhuslikult, ent siiski säilitades proportsionaalse esindatuse (kihtvalim). Selline andmete jaotus teostati eesmärgiga, et iga kogum oleks mingilgi määral valideerimisandmestikus ja testandmestikus esindatud. Andmete test- ja treeningandmestikuks jaotamisel oli tunnuseks ioonvedelike perekond, treeningandmestikust omakorda valideerimisandmestiku eraldamiseks kasutati vaheldumisi tunnuseks nii viskoosust kui ka perekonda.

Teiseks eeltötluse meetodiks oli ennustatavale väärtusele funktsiooni rakendamine. See parandas andmepunktide jaotust viskoossuse järgi. Funktsioonideks olid ruutjuur, naturaallogaritm ja kümnendlogaritm (vt Joonis 2.5). Nende konkreetsete funktsioonide eeliseks oli ka see, et ennustatud väärtus peale pöördfunktsiooni rakendamist ei saanud olla alla nulli.



**Joonis 2.5** Andmepunktide jaotus viskoossusele erinevate funktsioonide rakendamisel.

Kolmandaks meetodiks oli nende andmepunktide paljundamine, millel olid ekstreemsed viskoossuse väärtused. Paljundati ainult treeningandmestiku andmepunkte. Eesmärgiks oli anda halvasti esindatud andmepunktidele treenimise käigus rohkem mõju mudeli parameetrite optimeerimise üle. Paljundamine nägi välja järgmiselt: andmepunktid jaotati viskoossuse järgi  $n$  vahemikuks/hulgaks. Igas hulgas olevaid andmepunkte paljundati nii mitu korda, et lõpptulemusena oleks igas hulgas sama palju andmepunkte.

Kuna tunnuste väärtused olid erinevatel skaaladel (näiteks veskiniksidemete aktseptorite arv jäi 0 ja 7 vahele, temperatuur aga 263,15 ja 473 vahele), siis kasutati vahetult enne andmete sisendamist skaleerijat, mis skaleeris kõik tunnuste väärtused ühekaupa nulli ja ühe vahele:

$$x_{\text{skaleeritud}} = \frac{x - x_{\min}}{x_{\max} - x_{\min}}, \quad (8)$$

kus  $x_{\min}$  ja  $x_{\max}$  on vastavalt skaleeritava tunnuse minimaalne ja maksimaalne väärtus,  $x$  on ühe tunnuse väärtuse vektor ja  $x_{\text{skaleeritud}}$  on vastav skaleeritud väärtuste vektor.

Ühtlasi otsutati andmestikust eemaldada need ioonvedelike perekonnad, milles oli vähem kui 5 andmepunkti.

## 2.2.2 Närvivõrk

Närvivõrku treeniti optimeerijaga Adam [39]. Kulufunktsiooniks oli keskmine ruutviga (MSE). Jälgiti ka mõõdikuid determinatsioonikordaja ( $R^2$ ), keskmine absoluutne protsentviga (MAPE), keskmine absoluutne viga (MAE) ja ruutjuur keskmisest ruutveast (RMSE).

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}, \quad (9)$$

$$\text{MAPE} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{|y_i - \hat{y}_i|}{y_i}, \quad (10)$$

$$\text{MAE} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |y_i - \hat{y}_i|, \quad (11)$$

$$\text{RMSE} = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}, \quad (12)$$

$$\text{MSE} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2. \quad (13)$$

$n$  on näidete arv,  $y_i$ ,  $\hat{y}_i$  on vastavalt  $i$ -nda näite tõeline väärtus ja ennustatud väärtus,  $\bar{y}$  on tõeliste väärtuste keskmine.

Kui närvivõrgul oli parajasti üks peidetud kiht, siis aktivatsioonifunktsiooniks valiti tanh. Rohkemate peidetud kihtidega närvivõrgu korral kasutati iga kihi juures ReLU aktivatsioonifunktsiooni. Aktivatsioonifunktsioonid on toodud lisades peatükis „Aktivatsioonifunktsioon“ võrrandites 1 ja 2.

## 2.2.3 Regulariseerimise meetodid

Regulariseerimise meetodeid kasutatakse vastuabinõuks ülesobitumisele.

Väljajätu meetodit rakendatakse peidetud kihtidele. Iga kihi jaoks, kus seda meetodit kasutatakse, tuleb fikseerida väljajätu tõenäosus. Olgu selleks tõenäosuseks näiteks 0,2. Siis iga sõlme puhul selleks kihis on 20% tõenäosus, et selle väärtus jäetakse järgneva kihi arvutustest välja. Antud töös kasutati tõenäosuseid 0, 0,1, 0,2, 0,3, 0,4 ja 0,5.

Plokknormaliseerimine on sarnane andmete ettevalmistamisel kasutatavale skaleerijale, kuid seda ei rakendata mitte sisendandmetele, vaid peidetud kihtidele. Normaliseerimise tulemusel on andmete keskmine väärtus nullilähedane ja standardhälve umbes üks. Normaliseerimine näeb välja järgmiselt:

$$x_{\text{normaliseeritud}} = \frac{x - \bar{x}}{\sqrt{\sigma^2 + \varepsilon}} \quad (14)$$

$$x_{\text{skaleeritud}} = \gamma \times x_{\text{normaliseeritud}} + \beta,$$

kus  $x$  on vektor,  $\bar{x}$  on vektori  $x$  komponentide keskmine väärtus,  $\sigma$  on  $x$  komponentide standardhälve,  $\varepsilon$  on lisatud numbrilise stabiilsuse jaoks,  $\gamma$  ja  $\beta$  on parameetrid, mis õpitakse treenimise käigus.

Töös treeniti mudeli variante, kus regulariseeriti kõiki peidetud kihte, kõiki peidetud kihte peale viimase või mitte ühtegi kihti. Viimase kihi regulariseerimata jätmine tuleneb sellest, et väljundi konstrukteerimine võib olla regulariseerimisest häiritud.

Varajane lõpetamine on meetod, kus treenimisprotsessi käigus jälgitakse lisaks treeningandmete mõõdikutele ka valideerimisandmete mõõdikuid. Kui valitud mõõdik teatud arvu sammude jooksul ei vähene (või ei suurene, kui tegu on maksimeerimisega), siis treenimine lõpetatakse. Käesolevas töös jälgiti valideerimisandmete keskmist ruutviga ja sammude arvuks oli 15.

## 2.2.4 Mudelite treenimine

Parima mudeli leidmiseks tehti järgmised sammud:

1. Treeniti kõikvõimalike konfiguratsioonidega mudelid;
2. Parimad mudelid treeniti uuesti 10-kordse ristvalideerimise meetodiga;
3. Osadioonvedelike perekonnad jäeti välja ja mudelid treeniti uuesti 10-kordse ristvalideerimise meetodiga;
4. Parimate mudelite arhitektuur optimeeriti 10-kordse ristvalideerimise meetodiga;
5. Liites treenimisandmestikule valideerimisandmestiku, treeniti eelnevalt leitud parima konfiguratsiooniga mudel ja hinnati seda testandmestiku peal.

Esmalt treeniti kõikvõimalike eeltöötuse parameetrite ja hüperparameetritega mudelid, et näha, millise konfiguratsiooniga mudelid ennustavad kõige paremini.

**Tabel 2.1** Ülevaade parameetrite võimalikest väärtustest.

	Parameeter	Võimalikud väärtused
Eeltötluse parameetrid	Viskoossuse ülemine limiit (Pa·s)	1, 2
	Millise tunnuse järgi andmestik jagada	Viskoossus, ioonvedeliku perekond, puudub
	Andmestiku viskoossuse järgi jagamisel viskoossuse hulkade arv	10, 15, 20, 25, 30
	Andmete paljundamine	Jah, ei
	Andmete paljundamisel viskoossuse hulkade arv	0, 5, 10, 15, 20
	Viskoossusele rakendatav funktsioon	Naturallogaritm, ruutjuur, kümnendlogaritm, puudub
	Viskoossusele funktsiooni rakendamine enne andmete paljundamist	Jah, ei
	Skaleerija kasutamine	Jah, ei
Mudeli hüperparameetrid	Väljajätu tõenäosus	0, 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5
	Ploknormaliseerimise kasutamine	Jah, ei
	Peidetud kihtide arv, mida regulariseeritakse	0, $n - 1$ , $n$ ; $n$ on peidetud kihtide arv
	Ploknormaliseerimine enne aktivatsioonifunktsiooni kasutamist	Jah, ei

Närvivõrgu peidetud kihtide arvuks oli kaks, mõlemas kihi sõlmede arv 36. Kõikide mudelite treenimisel kasutati varajase lõpetamise meetodit. Nende hulgast valiti eespool mainitud valideerimisandmestiku mõõdikute põhjal 55 parima konfiguratsiooniga mudelit.

Mudelite sooritus valideerimisandmestikul sõltub suures osas sellest, millise olemusega on valideerimisandmestikku sattunud andmepunktid. Näiteks äärmuslike väärtustega andmepunktide korral võib valideerimisandmestiku mõõdikute põhjal teha väärotsuse, kas mudel ennustab hästi või ei. Ühtlasi võivad tulemusi mõjutada ka sellised faktorid nagu ujukomaarvude ümardamine või mudeli treenimise ajal andmepunktide sisetamise järjekord.

Et olla kindlam mudeli mõõdikute õigsuses, kasutati parimate mudelite konfiguratsioonide hindamiseks  $k$ -kordset ristvalideerimist.  $k$ -kordne ristvalideerimine näeb välja järgmiselt: treeningandmestik jaotatakse  $k$ -ks osaks. Seejärel treenitakse  $k$  mudelit, kus iga kord võetakse valideerimisandmestikuks üks  $k$ -st osast ja ülejäänud andmed jäetakse treenimisandmestikku. Lõpuks arvutatakse kõikide mudelite mõõdikute keskmised.  $k$ -kordse ristvalideerimise miinuseks on ajakulukus – iga mudeli treenimine võtab umbes  $k$  korda rohkem aega. Käesolevas töös kasutati 10-kordset ristvalideerimist.

Et näha ioonvedelike perekondade kaupa, kui head on ennustustulemused, arvutati mõõdikud iga perekonna jaoks eraldi. Kuna valideerimisandmeid polnud selleks piisavalt, kasutati ka treenimisandmeid – võib eeldada, et kui mudel juba osade treeningandmete näidete jaoks

kehvasti ennustab, siis toimub see ka sarnaste valideerimisandmestikku kuuluvate näidete korral. Samuti joonistati iga ioonvedeliku perekonna jaoks graafik, kus ühel teljel olid ennustatud väärtused ja teisel tõelised väärtused, et saaks visuaalselt tulemusi kontrollida. Analüüsist lähtudes otsustati osad ioonvedelike perekonnad mudelist kõrvale jätta, sest mudeli ennustusvõimekus polnud nende jaoks piisav.

Arhitektuuri optimeerimiseks varieeriti treenimisel mudeli peidetud kihtide ja sõlmede arvu. Katsetati ühe, kahe ja kolme peidetud kihiga mudelit, kus minimaalne sõlmede arv igas kihis oli kuus, maksimaalne 48 ja sõlmede arvu tõsteti kuue kaupa.

Vahemärkusena tasub välja tuua, et kõik senini treenitud mudelid olid mudeli parima konfiguratsiooni väljaselgitamiseks ja mitte veel mudeli kaalude leidmiseks.

Arhitektuuri optimeerimisele järgnes mudeli treenimine optimaalsete kaalude saamiseks. Selleks kasutati treenimisandmestikuna kõiki andmepunkte, mis ei olnud testandmestikus. Seejärel anti mudelile hinnang selle järgi, kui täpsed olid ennustused testandmete jaoks. Seekord ei kasutatud enam varajase lõpetamise meetodit, vaid arvutati keskmine epohhite arv, mis vastava konfiguratsiooniga mudelil 10-kordse ristvalideerimisega treenimiseks kulus.

## **2.2.5 Tunnuste olulisuse leidmine**

Teadmaks, millised tunnused olid viskoossuse arvutamisel kõige tähtsamad ja millised vähem tähtsamad, hinnati tunnuste olulisust permutatsioonide abil [40,41]. Selleks tuli juba treenitud mudeliga teha ennustused, kus kordamööda asendati iga tunnuse väärtused nende permutatsiooniga. Seejärel vaadati, kui palju erineb tõeliste väärtuste pealt tehtud ennustuste viga permutatsiooniga tehtud ennustuste omast. Olulise tunnuse puhul on erinevus suurem, sest mudel tugines ennustust tehes sellele tunnusele. Mitteolulise tunnuse väärtuste segamisel on erinevus minimaalne, sest mudel suuresti eiras ebaolulisi väärtuseid ennustuse tegemisel.

Iga tunnuse jaoks tehti ennustused kümne erineva permutatsiooniga ja võeti keskmine mõõdikute erinevus.



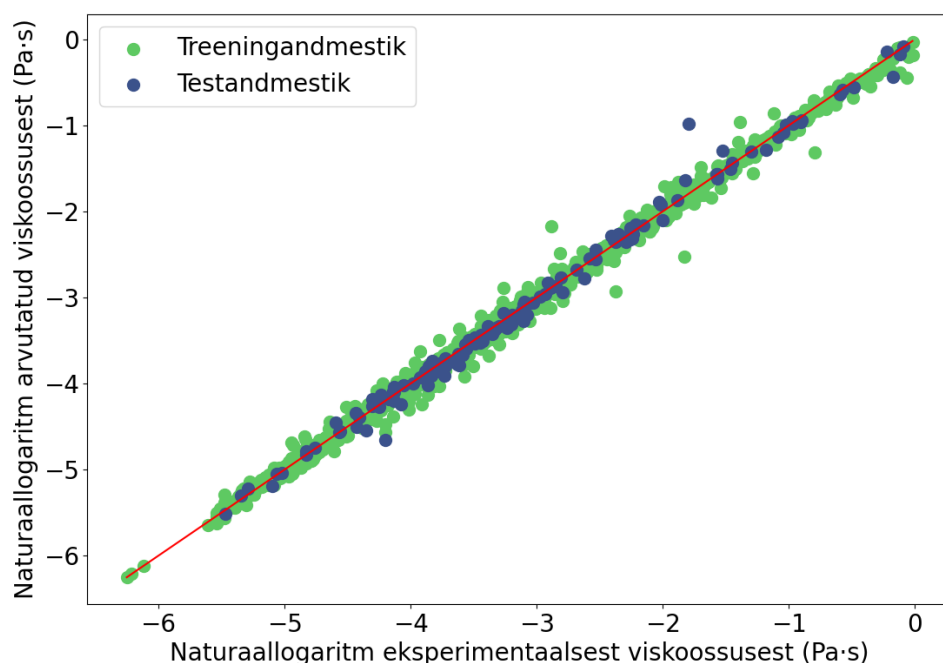
### 3 TULEMUSED JA ANALÜÜS

#### 3.1 Ülevaade parimast mudelist

Andmete ettevalmistamisel, andmete duplikatsioonist oli vähe kasu. Viskoossusele rakendatavatest funktsioonidest andis parima tulemuse naturaallogaritm, lähedasel teisel kohal oli kümnendlogaritm. Kihtvalimi meetodil andmestiku treening- ja valideerimisandmestikuks jaotamine oli tõhus juhul, kui kasutuses ei olnud  $k$ -kordset ristvalideerimist. Nii perekonna kui ka viskoossuse järgi jaotamine andis häid tulemusi. Parima mudeli ennustatud väärtused vs eksperimentaalsed väärtused on näidatud Joonisel 3.1, kulufunktsioonide väärtused on toodud Tabelis 3.1 ning konfiguratsioon on antud lisades Tabelis 4. Parimas mudelis ei kasutatud plokknormaliseerimist ja väljajätu meetodit ning selle treeniti 6039 epohhit. Parima mudeli treenimisandmestikus oli 1673 näidet ja testandmestikus 149 näidet. Mudelil on üks peidetud kiht 24 sõlmega. Iga kaalu kohta oli seega umbes 4 treeningandmepunkti. Mudeli treeningandmete mõõdikud ei ole väga erinevad testandmete omadest, seega võib arvata, et mudel ei ole ülesobitunud.

**Tabel 3.1** Parima mudeli mõõdikud.

	MSE (Pa·s)	R <sup>2</sup>	MAPE (%)	MAE (Pa·s)	RMSE (Pa·s)
Treeningandmed	0,000269	0,987148	4,800553	0,004953	0,016403
Testandmed	0,000738	0,975493	6,777608	0,008211	0,027171



**Joonis 3.1** Parima mudeli ennustatud väärtused vs eksperimentaalsed väärtused.

**Tabel 3.2** Käesoleva töö mudeli võrdlus varasemate tööde tulemustega.

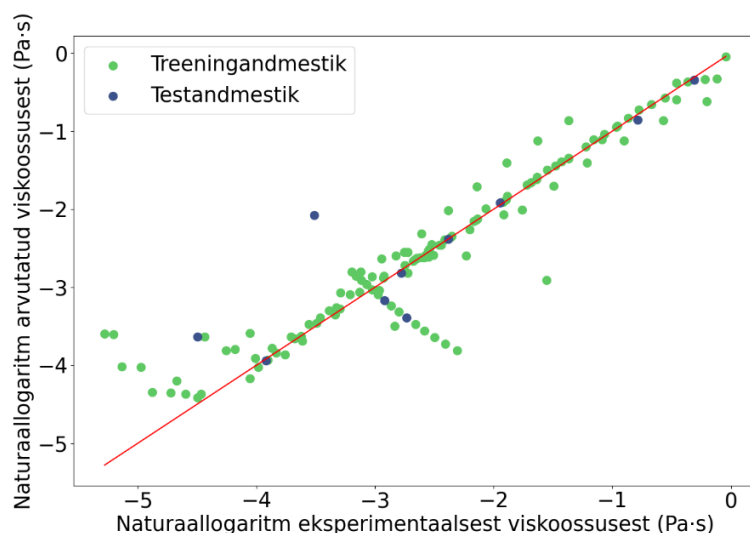
	MAPE (%)	R <sup>2</sup>	Andme- punktide arv	IL arv	T vahemik (K)	P vahemik (MPa)
Käesolev töö	6,8	0,975	1822	124	263–473	0,1
Fatehi jt [42]	1,3	0,999	736	30	273–393	0,1–150
Mousavi jt [43]	3,4	0,999	2813	45	253–573	0,06–299
Paduszyński jt [44]	11,4	0,972	12256	1484	253–573	0,06–350

Tabelis 3.2 on toodud käesolevas töös saadud mudeli võrdlus mõningate teiste närvivõrgul põhinevate mudelitega. Fatehi jt pakutud mudel [42] on võrreldavatest parima keskmise absoluutse protsentiveaga, kuid ka erinevate ioonvedelike arv on piiratuim. Mousavi jt välja töötatud mudel [43] on kahest erineva optimeerijaga närvivõrgust, otsustuspuust ja tugivektormasinast kombineeritud süsteem. Mudel on seega mahukam, kuid seevastu on ka andmete rõhu vahemik suurem, kui eelneval mudelil. Paduszyński jt mudel [37,44] on treenitud kasutades suurimat hulka ioonvedelike andmeid, sealjuures on ka andmete rõhu vahemik kõige ulatuslikum. Ka keskmine absoluutne protsentviga on vaadeldavatest mudelitest suurim. Käesoleva töö mudeli keskmine absoluutne protsentviga jääb mõnevõrra alla mõlemale mudelile, mille treenimisel ja hinnangul on kasutatud vähem erinevaid ioonvedelikke, kuid edestab Paduszyński jt mudeli. Kusjuures, Mousavi ja Paduszyński on näidanud oma töödes, et närvivõrgul põhinevate mudelite ennustusvõime on suurem kui empiirilistel ja teoreetilistel mudelitel [37,43].

Kui töö meetodika poole nii ammendavalt üles tähendatud, et töös esitatud tulemusi saaks reprodutseerida, on töö tulemuste õigsus kahtluse alla seatud. Kõik ülalpool mainitud mudelite autorid on vastavates artiklites toonud välja viited kasutatud andmetele. Samuti on detailselt kirjeldatud andmete sõelumise meetodeid ja mudeli treenimise protsesse, seega tulemused võib arvata olevat reprodutseeritavad.

### 3.2 Perekondade välja jätmine

Parima mudeli treenimisel andmestikust välja jäetud järgmised ioonvedelike perekonnad: ammoniumsulfadid, kinoliinium bistriflimiidi derivaadid ja kõik karboksülaadid. Imidasoolium karboksülaatide jaoks oli determinatsioonikordaja märkimisväärselt madalam, kui ülejäänud perekondade oma (vt Joonis 3.2).



**Joonis 3.2** Karboksülaatide ennustatud väärtused vs eksperimentaalsed väärtused. Ennustused on tehtud parima mudeli konfiguratsiooniga treenitud mudeli poolt, kui ühtegi ioonvedelike perekonda andmestikust ei eemaldatud.

Teised eespool mainitud perekonnad jäeti välja kehva keskmine absoluutne protsentvea tõttu. Kinoliiniumi näol oli tegu ainsa bitsükliliste ioonide perekonnaga, mistõttu võib arvata, et mudeli ennustused olid sellepärast ebatäpsed.

### 3.3 Arhitektuuri optimeerimine

Nagu Tabelist 3.3 välja tuleb, osutus parimaks arhitektuuriks üks peidetud kiht 24 sõlmega. Võib arvata, et suurema kihtide arvuga mudelite puhul toimub ülesobitumine, sest treeningandmepunktide arv mudeli kaalude kohta on siis liiga suur.

**Tabel 3.3** Valideerimisandmete keskmine MAPE (%) 10-kordse ristvalideerimisega mudeli erinevate arhitektuuride juures. Tulba pealkiri näitab peidetud kihtide arvu ja rea pealkiri sõlmede arvu kihis.

Peidetud kihtide arv/ sõlmede arv kihis	1	2	3
6	17,2	29,4	30,9
12	12,0	21,0	18,9
18	10,7	19,7	16,0
24	6,5	14,4	14,8
30	7,0	13,7	14,0
36	7,2	12,9	14,6
42	7,9	12,4	14,2
48	7,1	13,3	14,4

### 3.4 Võimalikud weakohad

Nagu näha ka Tabelist 3.2 tehakse tihti kitsendus ning eelistatakse neid ühendeid, millele leidub rohkem eksperimentaalsed andmeid. Antud töö puhul viidi küll läbi ioonvedelike perekonniti

analüüs närvivõrgu treenimise käigus, kuid peale selle kitsendusi ei tehtud. Võimalik, et väiksema arvu erinevate ühendite korral, kus ühendite valimisel on arvesse võetud ka struktuurilist sarnasust ja eksperimentaalsete andmete kättesaadavust, oleks ka närvivõrgu ennustustäpsus parem.

Ioonvedelike puhtus on oluline faktor eksperimentaalsete andmete õigsuse määramisel, sest viskoossus on lisandite (näiteks vee) suhtes tundlik [45,46]. Käesoleva töö raames ainete puhtuse kohta andmeid ei kogutud ja selle põhjal andmeid ei välistatud, seega ei pruugi kõik eksperimentaalsed andmed olla piisavalt täpsed.

Ioonvedelike konformeerilise mitmekesisus tähendab, et nad esinevad konformatsiooniliste isomeeridena. Samas on kõik meie tihedusfunktsionaalteoorial põhinevad deskriptorite arvutused tehtud ühe võimaliku (geomeetria optimeerimise tulemusel saadud) konformatsiooni järgi. Seega võib ennustuste ebatäpsus olla põhjustatud ka sellest, et ühe konformatsiooniga polnud võimalik terve ainehulga käitumist kirjeldada.

Ebaoluliste tunnuste kaasamisel sisendandmestikku võib närvivõrk leida andmetes mustreid ja teha selle põhjal otsuseid, mis tegelikkuses paika ei pea. Seega oleks otstarbekas proovida treenimisel (näiteks permutatsioonide abil määratud) vähemolulisi tunnuseid välja jätta ja seejärel otsustada, kas tunnuse kaasamine aitas kaasa närvivõrgu sooritusele.

Testandmestiku mõõdikud sõltuvad muidugi suuresti sellest, millised näited testandmestikku satuvad. Erandid võivad mõõdikuid palju mõjutada, eriti arvestades testandmestiku piiratud suurust (149 näidet).

### **3.5 Tunnuste olulisus**

Tunnuste olulisus määrati eespool kirjeldatud permutatsioonide meetodiga, kasutades mõõdikuna keskmist absoluutset protsentviga. Mida suurem on viga, seda suuremat mõju avaldas tunnuse permuteerimine mudeli sooritusele. Tunnuste olulisuse määramiseks kasutati testandmestikku.

Nagu tabelist 3.4 näha, on määrava olulisusega katiooni polariseeritavus ja ruumala, vesiniksideme aktseptorite arv ning aniooni energia. Füüsikalise-keemilisest vaatenurgast kirjeldavad katiooni polariseeritavus ja ruumala ning vesiniksideme aktseptorite arv van der Waalsi, elektrostaatilist ja vesiniksideme vastastikmõjud. Samuti on tähtsad molaarmass, temperatuur, aniooni polariseeritavus ja ruumala ning mõlema iooni dipoolimomendid. Vähemtähtsateks tunnusteks on peetud ionide ionide kuju, kvadrupoolmomente, katiooni inertsimomenti ja katiooni energiat.

**Tabel 3.4** Tunnuste olulisuse järjekord alustades kõige vähemolulise tunnusega.

<b>Permuteeritud tunnus</b>	<b>MAPE (%)</b>
– (ühtegi tunnust pole permuteeritud)	6,8
Katiooni relatiivne kuju anisotroopia	18,9
Katiooni energia	38,0
Katiooni keskmine inertsimoment	48,1
Aniooni relatiivne kuju anisotroopia	55,1
Aniooni isotroopne kvadrupoolmoment	64,1
Katiooni isotroopne kvadrupoolmoment	66,4
Aniooni dipoolimoment	86,1
Aniooni van der Waalsi ruumala	147,8
Katiooni dipoolimoment	165,2
Aniooni isotroopne polariseeritavus	198,2
Temperatuur	331,4
Molaarmass	358,7
Aniooni energia	1379,9
Vesiniksidemete aktseptorite arv	1490,4
Katiooni van der Waalsi ruumala	34310,4
Katiooni isotroopne polariseeritavus	50847,5

Selle meetodi tulemuse põhjal ei saa kindlalt öelda, kas ennustatav suurus päriselus sõltub antud tunnusest. Näidatakse seda, kas tunnused on konkreetse mudeli ennustusvõimekuse jaoks olulised. Tulemust võivad suuresti olla mõjutatud ka andmestikust, mille peal meetodit teostatakse. Kui testandmestikku on sattunud sellised andmepunktid, millel ühe tunnuse väärtuste varieeruvus on väike, siis ei tule ka selle tunnuse olulisus permutatsioonide kasutades välja. Korreleerivate tunnuste korral võib nende olulisus tulla tegelikust väiksem, sest see jagatakse tunnuste vahel ära.

## KOKKUVÕTE

Käesolevas töös ennustati ioonvedelike viskoossuse väärtused tehisnärvivõrgu abil. Töös anti ülevaade ioonvedelike viskoossuse teooriatest ja mudelitest. Samuti tutvustati tehisnärvivõrkude üldkontseptsioone. Töö praktilises pooles arvutati 146 ioonvedelikule deskriptorid – ioonide energia, isotroopne polariseeritavus, isotroopne kvadrupoolmoment, dipoolmoment, relatiivne kuju anisotroopia ja van der Waalsi ruumala. Deskriptoritena kasutati ka molaarmassi ja vesiniksideme aktseptorite arvu. Eksperimentaalsed viskoossuse väärtused olid temperatuurivahemikus 263–473 K, mida koos deskriptoritega kasutati ühe peidetud kihi ja 24 sõlmega tehisnärvivõrgu treenimiseks. Tehisnärvivõrgu andmestikus oli 1822 andmepunkti, mis jagunesid treeningandmestikuks (1673 andmepunkti) ja testandmestikuks (149 andmepunkt). Tehisnärvivõrgu keskmine absoluutne protsentviga ja determinatsioonikordaja on treeningandmestiku jaoks vastavalt 4,8% ja 0,987, testandmestiku jaoks 6,8% ja 0,975.

## SUMMARY

In the present work, viscosity values of ionic liquids were predicted using an artificial neural network. An overview of the theories and models of ionic liquid viscosity was given. The general concepts of artificial neural networks were also introduced. In the practical part of the work, descriptors – ionic energy, isotropic polarizability, isotropic quadrupole moment, dipole moment, relative shape anisotropy and van der Waals volume – were calculated for 146 ionic liquids. The molar mass and the number of hydrogen bond acceptors were also used as descriptors. Experimental viscosity values were in the temperature range 263–473 K, which, together with the descriptors, were used to train a single hidden layer and a 24-node artificial neural network. The artificial neural network dataset consisted of 1822 data points divided into a training dataset (1673 data points) and a test dataset (149 data points). The mean absolute percentage and coefficient of determination of the artificial neural network are 4.8% and 0.987 for the training data set and 6.8% and 0.975 for the test data set, respectively.

## KASUTATUD KIRJANDUS

- [1] N.V. Plechkova, K.R. Seddon, Applications of ionic liquids in the chemical industry, *Chem. Soc. Rev.* 37 (2008) 123–150.
- [2] M.V. Fedorov, A.A. Kornyshev, Ionic liquids at electrified interfaces, *Chem. Rev.* 114 (2014) 2978–3036.
- [3] W. Silva, M. Zanatta, A.S. Ferreira, M.C. Corvo, E.J. Cabrita, Revisiting Ionic Liquid Structure-Property Relationship: A Critical Analysis, *Int. J. Mol. Sci.* 21 (2020) 7745.
- [4] R. Shi, Y. Wang, Dual Ionic and Organic Nature of Ionic Liquids, *Sci. Rep.* 6 (2016) 19644.
- [5] M. Armand, F. Endres, D.R. MacFarlane, H. Ohno, B. Scrosati, Ionic-liquid materials for the electrochemical challenges of the future, *Nature Mater.* 8 (2009) 621–629.
- [6] K. Ghandi, A Review of Ionic Liquids, Their Limits and Applications, *Green Sustain. Chem.* 04 (2014) 44–53.
- [7] I. Krossing, J.M. Slattery, C. Daguinet, P.J. Dyson, A. Oleinikova, H. Weingärtner, Why Are Ionic Liquids Liquid? A Simple Explanation Based on Lattice and Solvation Energies, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 13427–13434.
- [8] J.O.M. Bockris, A.K.N. Reddy, *Modern Electrochemistry: Volume 1. An Introduction to an Interdisciplinary Area*, in: Springer, New York, 1970: pp. 526–531.
- [9] A.P. Abbott, Application of Hole Theory to the Viscosity of Ionic and Molecular Liquids, *ChemPhysChem.* 5 (2004) 1242–1246.
- [10] D. Turnbull, M.H. Cohen, Free-Volume Model of the Amorphous Phase: Glass Transition, *J. Chem. Phys.* 34 (1961) 120–125.
- [11] A.F. Bouarab, J.-P. Harvey, C. Robelin, Viscosity models for ionic liquids and their mixtures, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 23 (2021) 733–752.
- [12] P. Singh, R.D. Banhatti, K. Funke, Non-Arrhenius viscosity related to short-time ion dynamics in a fragile molten salt, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 7 (2005) 1096.
- [13] J. Nilsson-Hallén, B. Ahlström, M. Marczewski, P. Johansson, Ionic Liquids: A Simple Model to Predict Ion Conductivity Based on DFT Derived Physical Parameters, *Front. Chem.* 7 (2019) 126.
- [14] K. Roy, S. Kar, R.N. Das, *A Primer on QSAR/QSPR Modeling: Fundamental Concepts*, in: 1st ed. 2015, Springer International Publishing : Imprint: Springer, Cham, 2015: pp. 1–34.
- [15] F. Chollet, *Deep learning with Python*, in: Second edition, Manning Publications, Shelter Island, 2021: pp. 1–4, 9.
- [16] A. Géron, *Hands-on machine learning with Scikit-Learn, Keras, and TensorFlow concepts, tools, and techniques to build intelligent systems*, in: 2022: pp. 21–22, 30–38, 56–59.
- [17] I. Goodfellow, Y. Bengio, A. Courville, *Deep Learning*, in: *Deep Learning*, MIT Press, 2016: pp. 79–80, 102–103, 111–112, 151–152, 183.
- [19] M. Abadi, A. Agarwal, P. Barham, E. Brevdo, Z. Chen, C. Citro, et al., *TensorFlow: Large-Scale Machine Learning on Heterogeneous Distributed Systems*, 2015. <https://www.tensorflow.org/>, viimati alla laetud 10.08.2022.

- [20] François Chollet, jt, Keras, (2015). <https://github.com/fchollet/keras>, viimati alla laetud 10.08.2022.
- [21] TensorFlow Developers, TensorFlow, (2022). <https://zenodo.org/record/4724125>, viimati alla laetud 10.08.2022.
- [22] F. Pedregosa, G. Varoquaux, A. Gramfort, V. Michel, B. Thirion, O. Grisel, et al., Scikit-learn: Machine Learning in Python, *J. Mach. Learn. Res.* 12 (2011) 2825–2830.
- [23] C.R. Harris, K.J. Millman, S.J. van der Walt, R. Gommers, P. Virtanen, D. Cournapeau, et al., Array programming with NumPy, *Nature*. 585 (2020) 357–362.
- [24] W. McKinney, Data Structures for Statistical Computing in Python, in: Austin, Texas, 2010: pp. 56–61.
- [26] M. Waskom, seaborn: statistical data visualization, *J. Open Source Softw.* 6 (2021) 3021.
- [27] T.A. Caswell, M. Droettboom, A. Lee, J. Hunter, E. Firing, E.S.D. Andrade, et al., matplotlib/matplotlib: REL: v3.3.1, (2020).
- [28] J.D. Hunter, Matplotlib: A 2D Graphics Environment, *Comput. Sci. Eng.* 9 (2007) 90–95.
- [29] G. Te Velde, F.M. Bickelhaupt, E.J. Baerends, C. Fonseca Guerra, S.J. van Gisbergen, J.G. Snijders, et al., Chemistry with ADF, *J. Comput. Chem.* 22 (2001) 931–967.
- [30] J. Sun, A. Ruzsinszky, J.P. Perdew, Strongly Constrained and Appropriately Normed Semilocal Density Functional, *Phys. Rev. Lett.* 115 (2015) 036402.
- [31] E. Van Lenthe, E.J. Baerends, Optimized Slater-type basis sets for the elements 1-118, *J. Comput. Chem.* 24 (2003) 1142–1156.
- [32] D.P. Chong, E. Van Lenthe, S. Van Gisbergen, E.J. Baerends, Even-tempered slater-type orbitals revisited: From hydrogen to krypton, *J. Comput. Chem.* 25 (2004) 1030–1036.
- [33] D.P. Chong, Augmenting basis set for time-dependent density functional theory calculation of excitation energies: Slater-type orbitals for hydrogen to krypton, *Molecular Physics*. 103 (2005) 749–761.
- [34] F. Neese, Software update: the ORCA program system, version 4.0, *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* 8 (2018) e1327.
- [35] S. Grimme, A. Hansen, S. Ehlert, J.-M. Mewes, r<sup>2</sup> SCAN-3c: A “Swiss army knife” composite electronic-structure method, *J. Chem. Phys.* 154 (2021) 064103.
- [36] ORCA 5 manual, (2022). <https://orcaforum.kofo.mpg.de> viimati alla laetud 10.08.2022.
- [37] K. Padászyński, Extensive Databases and Group Contribution QSPRs of Ionic Liquids Properties. 2. Viscosity, *Ind. Eng. Chem. Res.* 58 (2019) 17049–17066.
- [38] Q. Dong, C.D. Muzny, A. Kazakov, V. Diky, J.W. Magee, J.A. Widegren, et al., ILThermo: A Free-Access Web Database for Thermodynamic Properties of Ionic Liquids, *J. Chem. Eng. Data.* 52 (2007) 1151–1159.
- [39] D.P. Kingma, J. Ba, Adam: A Method for Stochastic Optimization, (2014).
- [41] L. Breiman, Random Forests, *Machine Learning*. 45 (2001) 5–32.
- [42] M.-R. Fatehi, S. Raeissi, D. Mowla, Estimation of viscosities of pure ionic liquids using an artificial neural network based on only structural characteristics, *Journal of Molecular Liquids*. 227 (2017) 309–317.



- [43] S.P. Mousavi, S. Atashrouz, M. Nait Amar, A. Hemmati-Sarapardeh, A. Mohaddespour, A. Mosavi, Viscosity of Ionic Liquids: Application of the Eyring's Theory and a Committee Machine Intelligent System, *Molecules*. 26 (2021) 156.
- [44] K. Padiuszyński, U. Domańska, Viscosity of Ionic Liquids: An Extensive Database and a New Group Contribution Model Based on a Feed-Forward Artificial Neural Network, *J. Chem. Inf. Model.* 54 (2014) 1311–1324.
- [45] J.S. Torrecilla, C. Tortuero, J.C. Cancilla, P. Díaz-Rodríguez, Estimation with neural networks of the water content in imidazolium-based ionic liquids using their experimental density and viscosity values, *Talanta*. 113 (2013) 93–98.
- [46] J.S. Torrecilla, C. Tortuero, J.C. Cancilla, P. Díaz-Rodríguez, Neural networks to estimate the water content of imidazolium-based ionic liquids using their refractive indices, *Talanta*. 116 (2013) 122–126.
- [47] V. Nair, G. Hinton, Rectified Linear Units Improve Restricted Boltzmann Machines Vinod Nair, in: 2010: pp. 807–814.

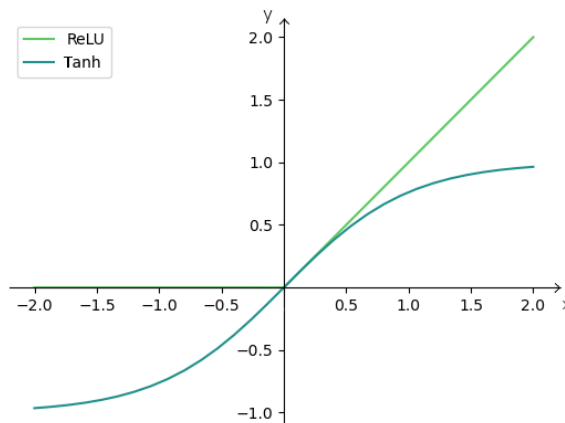
## LISAD

### Aktivatsioonifunktsioon

Aktivatsioonifunktsioon on vajalik, kuna selle puudumisel oleks närvivõrk lihtsalt lineaarne funktsioon oma sisendandmetest. See tähendab, et aktivatsioonifunktsioon peab olema mittelineaarne. Kaks laialdaselt kasutatavat aktivatsioonifunktsiooni on mittenegatiivne lineaarfunktsioon (ReLU) ja hüperboolne tangensfunktsioon (tanh). [17,47]

$$\tanh(x) = \frac{e^x - e^{-x}}{e^x + e^{-x}} \quad (15)$$

$$\text{ReLU}(x) = \max(0, x), \quad (16)$$



**Joonis 1** ReLU ja tanh funktsioonide graafik.

### Gradientlaskumine

Paljud masinõppe algoritmid tegelevad teatud funktsiooni  $f(x)$  minimeerimise või maksimeerimisega. Funktsiooni  $y = f(x)$  tuletist tähistatakse  $f'(x)$  või  $\frac{dy}{dx}$ , kus  $x$  ja  $y$  on reaalarvud. Tuletis  $f'(x)$  kohal  $x$  on funktsiooni tõus antud punktis. Piisavalt väikese  $\varepsilon$  jaoks kehtib

$$f(x + \varepsilon) \approx f(x) + \varepsilon f'(x), \quad (17)$$

kus  $\varepsilon$  on reaarv. Tuletise abil on võimalik näha, kuidas muuta funktsiooni argumenti, et funktsiooni väärtus muutuks väikese sammu  $\varepsilon$  võrra. Funktsiooni  $f(x)$  saab minimeerida argumenti  $x$  sammhaaval muutes, kusjuures funktsiooni vähendamiseks peab argumendi muudu märk olema vastupidine tuletise  $f'(x)$  märgile. Seda meetodit nimetatakse gradientlaskumiseks.

Minimeerimisülesande korral nimetatakse funktsiooni  $f(x)$  kulufunktsiooniks, kui räägitakse veast üle kogu andmestiku. Ühe anmepunkti jaoks vea arvutamisel räägitakse kaofunktsioonist. Kaofunktsiooniks võib olla näiteks ruutviga:

$$L(y, \hat{y}) = (y - \hat{y})^2, \quad (18)$$

kus  $L$  on kaofunktsioon,  $y$  tõeline väärtus ja  $\hat{y}$  arvutatud väärtus. Alternatiivselt võib kirjutada:

$$L(x, y, \theta) = (y - f(x, \theta))^2, \quad (19)$$

kus  $\theta$  märgib mudeli kaale ja  $f(x, \theta)$  närvivõrgu poolt arvutatud väärtust. Kulufunktsioon üle kogu andmestiku oleks sellisel juhul keskmine ruutviga:

$$J(x, y, \theta) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n L(x^{(i)}, y^{(i)}, \theta) \quad (20)$$

Sarnaselt eespoolkirjeldatud gradientlaskumise kirjeldusele tuleb kulufunktsiooni vähendamiseks arvutada kulufunktsiooni gradient. Kulufunktsiooni vähendamine toimub kaalude muutmise kaudu, seega gradient tuleb arvutada kaalude järgi:

$$\nabla_{\theta} J(\theta) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \nabla_{\theta} L(x^{(i)}, y^{(i)}, \theta), \quad (21)$$

Kus  $\nabla_{\theta} J$  ja  $\nabla_{\theta} L$  on vastavalt gradient funktsioonist  $J$  ja gradient funktsioonist  $L$  kaalude  $\theta$  järgi. Suure treeningandmestiku korral on gradienti arvutamise protsess arvutuslikult kallis ja ühe sammu tegemine kulufunktsiooni vähendamiseks võtab kaua aega. Seetõttu kasutatakse tihti gradienti arvutamisel andmestiku alamhulka, mida kutsutakse miniplokiks. [17]

```

#!/bin/sh

"$ADFBIN/adf" <<eor
  Atoms
  1 F      -1.327918      0.117373      0.758299
  2 P      0.020398      -0.007937      1.683596
  3 F      1.407288      -0.147421      2.636544
  4 F      -0.538489      1.210264      2.637015
  5 F      0.578567      -1.225135      0.731010
  6 F      0.760957      1.102183      0.739799
  7 F      -0.900803      -1.049327      2.651514
  End
  Basis
    Type TZ2P
    Core None
    CreateOutput None
  End
  GUIBonds
  End
  NoPrint LOGFILE
  Charge -1
  XC
    MetaGGA SCAN DISPERSION GRIMME3 BJDAMP
  End
  Geometry
  End
  CM5 Yes
eor

```

## Joonis 2 Näide shell skriptist PF<sub>6</sub><sup>-</sup> iooni jaoks

**Tabel 1** Anioonide perekondade lühendid ja nimetused.

Lühend	Eesti keelne nimetus	Inglise keelne nimetus
RCO <sub>2</sub>	Karboksülaadid	Carboxylates
NTf <sub>2</sub>	bistriflimiidi derivaadid	NTf <sub>2</sub> derivatives
PF <sub>6</sub>	heksafluorofosfaadi derivaadid	PF <sub>6</sub> derivatives
X	anorgaanilised	Inorganics
RSO <sub>4</sub>	sulfaadid	Sulfates
RSO <sub>3</sub>	sulfonaadid	Sulfonates
CR <sub>3</sub>	karbiidid	Methanides
BF <sub>4</sub>	tetrafluoroboraadi derivaaded	BF <sub>4</sub> derivatives
dca	ditsüaanamiid	Dicyanamides
RPO <sub>4</sub>	fosfaadid	Phosphates
hca	heterotüsklilised amiinid	heterocyclic amines

**Tabel 2** Katioonide perekondade lühendid ja nimetused.

Lühend	Eesti keelne nimetus	Inglise keelne nimetus
guan	guanidiinium	Guanidinium
im	imidasoolium	Imidazolium
pyr	pürrolidiinium	Pyrrolidinium
pip	piperidiinium	Piperidinium
py	püridiinium	Pyridinium
trz	triasoolium	Triazolium

bic	bitsükliline	Bicyclic
quin	kinoliinium	Quinolinium
n	ammoonium	Ammonium
p	fosfoonium	Phosphonium
s	sulfoonium	Sulfonium

**Tabel 3** Tunnuste tabel ühikute, miniaalsete väärtustega ja maksimaalsete väärtustega.

Suurus	Min	Max	Ühik	Ühiku tähis
Temperatuur	263,15	473	Kelvin	K
Viskoossus	0,00193	1,996	Pasalsekund	Pa·s
Molaarmass	105	764	Grammi mooli kohta	g/mol
H-sideme aktseptorite arv	0	7	–	–
Aniooni vdW ruumala	23,7	317,6	Ongström kuubis	Å <sup>3</sup>
Katiooni vdW ruumala	59,88	575,4		
Aniooni energia	–2367	–189,2	Hartree	Eh
Katiooni energia	–1601	–135,5		
Aniooni dipoolimoment	0	23,8	Debye	D
Katiooni dipoolimoment	0,33	27,6		
Aniooni isotroopne polariseeritavus	11,4	220,9	aatomiühik	a.u.
Katiooni isotroopne polariseeritavus	30,4	390,2		
Aniooni isotroopne kvadrupoolmoment	–138,6	–11,9	aatomiühik	a.u.
Katiooni isotroopne kvadrupoolmoment	–142,9	–10,1		
Aniooni kuju anisotroopia	0	1	–	–
Katiooni kuju anisotroopia	0,11	0,9981		
Katiooni keskmine inertsimoment	83,7	158143,3	Aatommassiühik korda Ongström ruudus	u· Å <sup>2</sup>

**Tabel 4** Parima sooritusega mudeli konfiguratsioon.

	Parameeter	Võimalikud väärtused
Eeltötluse parameetrid	Viskoossuse ülemine limiit (Pa·s)	1
	Millise tunnuse järgi andmestik jagada	Ioonvedeliku perekond
	Andmestiku viskoossuse järgi jagamisel viskoossuse hulkade arv	–
	Andmete paljundamine	Ei
	Andmete paljundamisel viskoossuse hulkade arv	–
	Viskoossusele rakendatav funktsioon	Naturaallogaritm

	Viskoosusele funktsiooni rakendamine enne andmete paljunadmist	–
	Skaleerija kasutamine	Jah
Mudeli hüperparameetrid	Väljajätu tõenäosus	0
	Plokknormaliseerimise kasutamine	Ei
	Peidetud kihtide arv, mida regulariseeritakse	0
	Plokknormaliseerimine enne aktivatsioonifunktsiooni kasutamist	–

## **TÄNUAVALDUS**

Tahaksin tänada oma juhendajat Vladislav Ivaništševi ORCA-ga tehtud arvutuste eest ja kaasjuhendajat Ritums Cepītist skriptide kirjutamisel ionide relatiivse kuju anisotroopia ja inertsimomendi arvutamiseks. Tänan neid mõlemaid igakülgse nõu ja abi eest.

Samuti sooviksin tänada Karl Karu, kellelt sain ionvedelike geomeetriad, ja Joonatan Samueli, kes oli abiks masinõppega seotud küsimustes.

Viimaks tahaksin tänada Kärt Käämbret ja Karin Kruuset töö tagasisidestamise eest.

## Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Doris Käämbre,

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) minu loodud teose

„Ioonvedelike viskoossuse ennustamine pärilevi närvivõrguga“,

mille juhendajad on Vladislav Ivaništšev ja Ritums Cepīti,

reprodutseerimiseks eesmärgiga seda säilitada, sealhulgas lisada digitaalarhiivi DSpace kuni autoriõiguse kehtivuse lõppemiseni.

2. Annan Tartu Ülikoolile loa teha punktis 1 nimetatud teos üldsusele kättesaadavaks Tartu Ülikooli veebikeskkonna, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace kaudu Creative Commons'i litsentsiga CC BY NC ND 4.0, mis lubab autorile viidates teost reprodutseerida, levitada ja üldsusele suunata ning keelab luua tuletatud teost ja kasutada teost ärieesmärgil, kuni autoriõiguse kehtivuse lõppemiseni.
3. Olen teadlik, et punktides 1 ja 2 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.
4. Kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei riku ma teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse õigusaktidest tulenevaid õigusi.

*Doris Käämbre*

*15.08.2022*