

**UCCS**



Chimie  Lille  
ÉCOLE NATIONALE SUPÉRIEURE DE CHIMIE

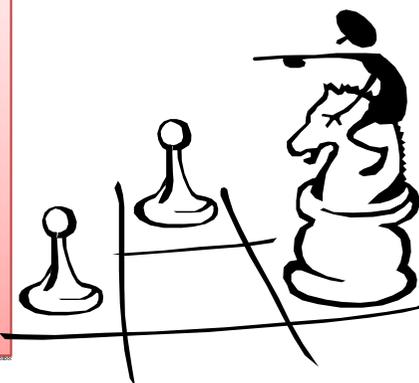
# Méthode de l'Entropie Maximum (MEM)

**Pascal ROUSSEL**  
Chargé de Recherches CNRS

**UCCS – Equipe Chimie du  
Solide**

**CNRS UMR 8181**

**ENSC Lille - UST Lille**



# Généralité sur la Méthode de l'Entropie Maximum

UCCS

But expérience diffraction



Fournir des informations sur la structure

Classiquement,  
Ordre moyen (à longue distance): pics de Bragg  
Ordre local (à courte distance): diffusion diffuse entre Bragg

Mais, pics de Bragg contiennent aussi de l'info sur le désordre (Debye)

Pb: phénomènes faibles nécessitant une imagerie élaborée

Classiquement, visualisation, dans l'espace réel, de la densité électronique 3D avec Transformée de Fourier calc à partir données de diffraction



Chimie Lille  
ÉCOLE NATIONALE SUPÉRIEURE DE CHIMIE

Mais, Carte de Fourier, pas la **seule** (ni la meilleure) représentation de  $\rho$ :

C'est une carte « particulière », parmi d'autres, car le pb est « mal posé », C-a-d données existantes **insuffisantes** pour déterminer une solution **unique**

Dans la plupart des cas, nb de solution  $\infty$ , car:

- On ne peut pas mesurer tout le signal ( $\theta < \theta_{\max}$ )
- Signal bruité (minimum statistique de Poisson)
- Signal convolué par fonction appareil (résolution instrumentale)

⇒ 1 critère supplémentaire (au -) est requis pour choisir, parmi l' $\infty$  :  
Quelle est, parmi toutes les possibilités, la solution la + **probable**

**Réponse** : la Méthode de l'Entropie Maximum (MEM)

Procédure d'imagerie pour la résolutions de pb inverses **mal posés**

Adaptée à la résolution de systèmes où nb inconnues  $\gg$  nb équations

Déjà appliquée avec **succès** en Astronomie et Imagerie Médicale

## Apport du MEM sur la transformée de Fourier différence

- Prend en compte les barres **d'erreur expérimentales**
- Prend en compte l'info ***a priori*** (par ex : positivité  $\rho$ )
- Chevauchement** de pics
- Réduit effets de **troncature**

## « Critique » de l'inversion de Fourier :



: simplicité



: carte particulière, pas la meilleure



OK pour les cas **simples** et sans ambiguïtés,

Mais **insuffisante** pour l'observation des **détails fins** (ordre partiel)

# « Critique » de l'inversion de Fourier

UCCS

Pourquoi ?

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l F(h, k, l) e^{-2i\pi(hx+ky+lz)}$$

1) Jeu de données incomplet

Facteurs de structure = coeff de Fourier de la fonction périodique  $\rho(x,y,z)$

Relation entre  $\rho$  et  $F$  **exacte** seulement pour une **infinité** de points...

Ce qui n'est **pas le cas**:

- On coupe à  $\theta < \theta_{\max}$
- Dans la sphère  $\theta_{\max}$ , certaines ref ont des amplitudes trop faibles
- On a des zones d'ombres (puits, tige, glace, etc...)

➔ Densité électronique **approchée** (erreur de troncature de série)  
(mais pour la majorité des cas, pas un gros problème...)

cnrs  
dépasser les frontières  
www.cnrs.fr

USTL

Chimie Lille  
ÉCOLE NATIONALE SUPÉRIEURE DE CHIMIE

# « Critique » de l'inversion de Fourier

UCCS

Pourquoi ?

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l F(h, k, l) e^{-2i\pi(hx+ky+lz)}$$

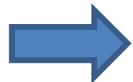
## 2) Erreurs expérimentales négligées

Facteurs de structure observés sont mesurés **expérimentalement**



Incertitude de mesure **inhérente** à tout appareil

Dans la formule, un facteur de structure mesuré très précisément traité de la **même façon** que facteur de structure très imprécis



Information « **oubliée** » dans une série de Fourier classique

cnrs  
dépasser les frontières  
www.cnrs.fr

USTL

Chimie Lille  
ÉCOLE NATIONALE SUPÉRIEURE DE CHIMIE

# « Critique » de l'inversion de Fourier

UCCS

3) Carte de Fourier=carte particulière, pas forcément la meilleure

Carte de Fourier = modèle calc (dans espace réel) **compatible** avec F obs

On définit la probabilité  $\chi^2$  que le modèle soit possible par

$$\chi^2 = \frac{1}{n} \sum_{hkl} \frac{1}{\sigma^2} |F_{cal}(hkl) - F_{obs}(hkl)|^2$$

Habituellement, on considère reconstructions possibles si  $\chi^2 \sim 1$  ou  $\chi^2 \leq 1$

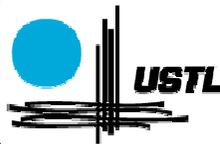
Dans le cas série de Fourier, on utilise quel que soit  $\sigma$ :

$$F_{cal}(hkl) = F_{obs}(hkl)$$



On **choisit** la carte telle que  $\chi^2=0$  pour les réflexions mesurées et  $F_{calc}=0$  pour les réflexions non mesurées

C'est **une** carte bien particulière et **pas forcément** la plus probable



Approche **Bayesienne** (Rev. Thomas Bayes, 1702-1761): calcul de la **probabilité** d'un événement complexe dont on sait qu'un de ses composants s'est produit

Question: Considérant toutes les cartes possibles, quelle est la **probabilité** d'une carte sachant que les facteurs de structure sont ceux qui ont été mesurés ?

Une telle probabilité conditionnelle peut s'écrire  **$p(\text{carte} | \text{data})$**

Le théorème de Bayes ( $p(A | B).p(B)=p(B | A).p(A)$ ) peut alors être appliqué pour en déduire la probabilité *a posteriori* c'est-à-dire:

$$p(\text{carte} | \text{data}) = \frac{p(\text{data} | \text{carte})p(\text{carte})}{p(\text{data})}$$

Avec:

**$p(\text{data} | \text{carte})$**  = probabilité du jeu de données expérimentales si on considère qu'une carte de densité donnée est correcte, cad l'accord entre  $F_o$  et  $F_c$ , cad  $\chi^2$

**$p(\text{carte})$** , représente la probabilité **intrinsèque** de la carte, sans aucune référence aux données

**$p(\text{data})$**  représente une probabilité intrinsèque aux données, sans aucune référence à la carte. Cette **probabilité =1** quand un jeu de données est obtenu

# Alternative à la carte de Fourier: la MEM

UCCS

Finalemment:  $p(\text{carte} | \text{data}) = p(\text{data} | \text{carte}) \cdot p(\text{carte})$

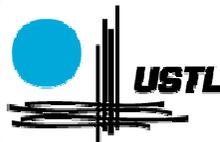
↳  $\chi^2$



la probabilité d'une carte, connaissant un jeu de données mesurées, n'est **pas seulement** représentée par l'accord entre les Fobs et Fcalc, mais aussi par la probabilité **intrinsèque** de la carte

Clairement, l'inversion de Fourier **néglige** complètement ce dernier terme.

=> parmi toutes les configurations possibles, compatibles avec les données, la **Méthode de Maximum Entropie** permet de choisir celle qui correspond à la plus grande probabilité intrinsèque de la distribution.



# Illustration du concept d'entropie

UCCS

Gull et Skilling (1984): Le problème du Kangourou

*Sachant que 50% des kangourous d'une île déserte ont les **yeux bleus** (YB) et que 40% utilisent leur **main gauche** (MG) pour se gratter, quelle est, **en l'absence de toute autre information**, la proportion de kangourous gauchers aux yeux bleus?*



USTL

Chimie Lille  
ÉCOLE NATIONALE SUPÉRIEURE DE CHIMIE



# Illustration du concept d'entropie

La solution n'est pas unique: toutes les solutions entre 0 et 40% sont possibles, mais elles n'ont pas toutes la même **probabilité**.

Si l'on **simplifie** le problème à 10 kangourous appelées A, B...I, J

Représentons les répartitions possibles des 10 kangourous en question, toutes ces configurations **respectant** bien évidemment 50 % (YB) et 40 % (MG)

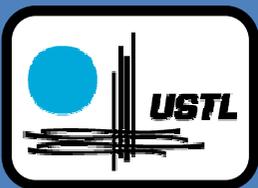
	(MG)	Non (MG)		(MG)	Non (MG)		(MG)	Non (MG)
(YB)	A	BCDE	(YB)	B	AEHI	(YB)	AB	EHI
Non (YB)	FGH	IJ	Non (YB)	CDF	GJ	Non (YB)	CD	FGJ

En utilisant un **formalisme plus mathématique** avec des matrices

$$\begin{pmatrix} 1 & 4 \\ 3 & 2 \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} 1 & 4 \\ 3 & 2 \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} 2 & 3 \\ 2 & 3 \end{pmatrix}$$



# Illustration du concept d'entropie

UCCS

cnrs

adapasser les frontières  
www.cnrs.fr



Chimie Lille  
ÉCOLE NATIONALE SUPÉRIEURE DE CHIMIE

Si on **généralise** et que l'on utilise une approche **statistique combinatoire**, on peut calculer le nombre de **complexions** (c-a-d le nombre des différentes répartitions possibles des kangourous qui donne la même configuration)

$$\begin{pmatrix} 0 & 5 \\ 4 & 1 \end{pmatrix} \quad \frac{10!}{5! \, 4! \, 1!} = 1260$$

$$\begin{pmatrix} 1 & 4 \\ 3 & 2 \end{pmatrix} \quad \frac{10!}{4! \, 3! \, 2! \, 1!} = 12600$$

$$\begin{pmatrix} 2 & 3 \\ 2 & 3 \end{pmatrix} \quad \frac{10!}{3! \, 3! \, 2! \, 2!} = 25200$$

$$\begin{pmatrix} 3 & 2 \\ 1 & 4 \end{pmatrix} \quad \frac{10!}{4! \, 3! \, 2! \, 1!} = 12600$$

$$\begin{pmatrix} 4 & 1 \\ 0 & 5 \end{pmatrix} \quad \frac{10!}{5! \, 4! \, 1!} = 1260$$

**Maximum** de complexions =  
configuration la plus **probable**

En l'absence de toute autre information, la valeur qui **maximise** le nombre de complexion, ie 20 % de kangourous gauchers aux yeux bleus, est la plus **probable**

On peut **généraliser** le nombre de répartitions à M mailles. Le nombre de complexions d'une configuration donnée est alors:

$$W = \frac{N!}{(N_1)! (N_2)! \dots (N_M)!}$$

En appliquant la formule de **Stirling** pour les grands nombres:

$$\lim_{n \rightarrow +\infty} \frac{n!}{\sqrt{2\pi n} \left(\frac{n}{e}\right)^n} = 1$$

on arrive à

$$W = \frac{N^N}{(N_1)^{N_1} (N_2)^{N_2} \dots (N_M)^{N_M}}$$

Soit, avec  $p_i = N_i/N$

$$W = \frac{1}{(p_1)^{N_1} (p_2)^{N_2} \dots (p_M)^{N_M}} = \frac{1}{\sum_{i=1}^M (p_i)^i}$$

**Maximiser W** est équivalent à maximiser  $\log W$ , et on arrive donc à maximiser la fonction **Log W = S<sub>B</sub> = NS** avec  $S = -\sum_i p_i \text{Log} p_i$

Du fait de sa **ressemblance** avec l'**entropie** telle qu'elle est définie par Boltzmann, cette fonction est appelée Entropie

Donc, trouver la solution la plus **probable** revient à trouver la solution qui **maximise** l'Entropie. **CQFD**

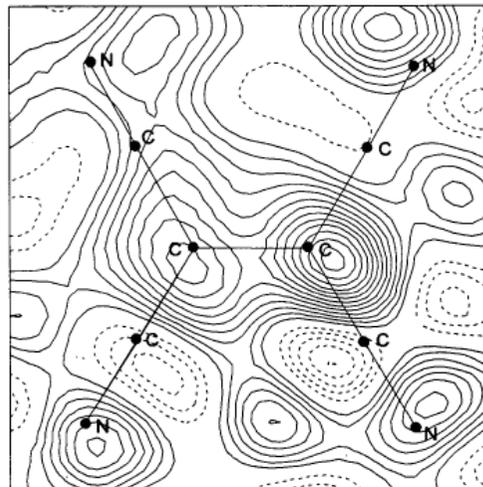
Pour définir l'**entropie** de la **densité électronique**, cette fonction continue de l'espace est quantifiée en découpant la maille unité en sous mailles  $i$  (appelées pixels) dans laquelle la densité est supposée constante:  $\rho_i = \rho(r_i)$

On définit alors la **densité** normalisée par

$$p_i = \frac{\rho_i}{\sum_{j=1}^{2N} \rho_j}$$

L'entropie d'une **distribution** quelconque est alors défini par  $S = -\sum_i p_i \text{Log} p_i$

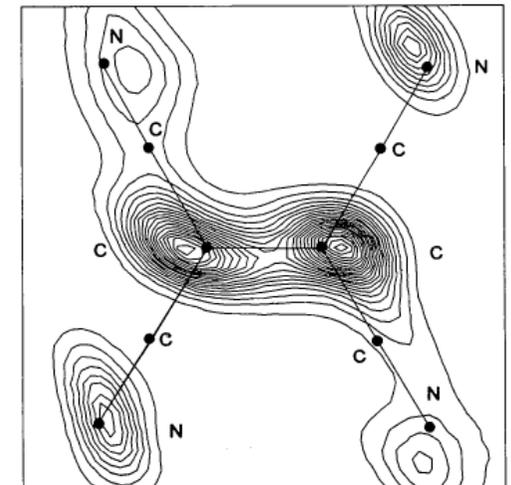
La carte de densité électronique la plus probable est celle qui **à la fois** adapte au mieux les données ( $\chi^2 \rightarrow 1$ , en tenant compte de la barre d'erreur dans le calcul) et qui a le **maximum** d'entropie.



Carte de densité de spin

Série  
de  
Fourier

M  
E  
M



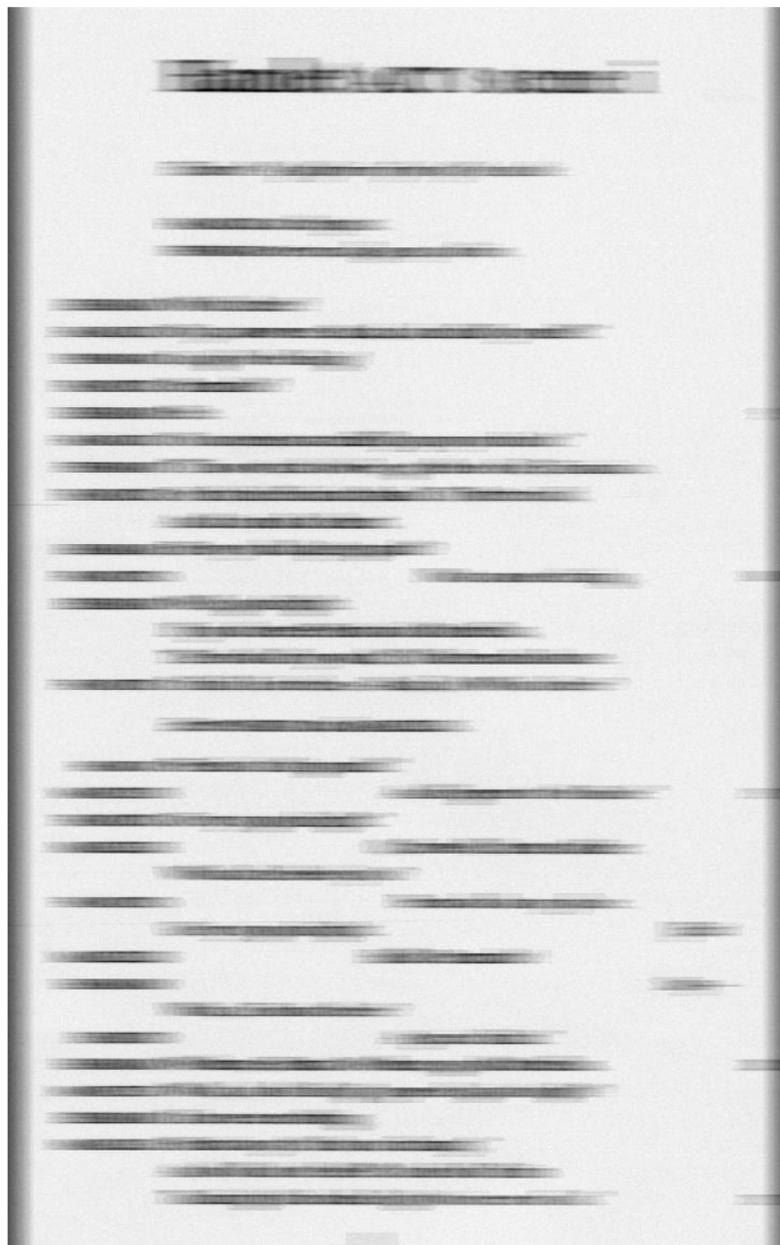
# Exemple en imagerie

UCCS

cnrs  
adapasser la frontière  
www.cnrs.fr

USTL

Chimie Lille  
ÉCOLE NATIONALE SUPÉRIEURE DE CHIMIE



## Hamlet ACT I scene i

*Elsinore.\* A platform in front of the castle.*

FRANCISCO *at his post.*

BERNARDO *enters and goes up to him.*

BERNARDO Who's there?

FRANCISCO Nay, answer me: Stand, and unfold yourself.\*

BERNARDO Long live the king!

FRANCISCO Bernardo?

BERNARDO He.

FRANCISCO You come most carefully upon your hour.\*

BERNARDO 'Tis now struck twelve; get thee to bed, Francisco.

FRANCISCO For this relief much thanks. 'Tis bitter cold,  
And I am sick at heart.

BERNARDO Have you had quiet guard?

FRANCISCO Not a mouse stirring.

BERNARDO Well, good night.

If you do meet Horatio and Marcellus,  
The rivals of my watch,\* bid them make haste.

FRANCISCO I think I hear them. -- Stand, ho! Who is there?

*Enter HORATIO and MARCELLUS.*

HORATIO Friends to this ground.\*

MARCELLUS And liegemen to the Dane.\*

FRANCISCO Give you good night.\*

MARCELLUS O, farewell, honest soldier.  
Who hath relieved you?

FRANCISCO Bernardo has my place.

Give you good night.

MARCELLUS Holla! Bernardo!

BERNARDO Say --

What, is Horatio there?

HORATIO A piece of him.\*

BERNARDO Welcome, Horatio. Welcome, good Marcellus.

MARCELLUS What, has this thing\* appeared again tonight?

BERNARDO I have seen nothing.

MARCELLUS Horatio says 'tis but our fantasy,\*

And will not let belief\* take hold of him

Touching this dreaded sight twice seen of us.\*

1

# Exemple en imagerie

UCCS

cnrs  
dépasser les frontières  
www.cnrs.fr

USTL

Chimie Lille  
ÉCOLE NATIONALE SUPÉRIEURE DE CHIMIE



Mise au point ratée



Image Floue



MaxEnt reconstruction



MaxEnt reconstruction

Espoir pour les mauvais photographes

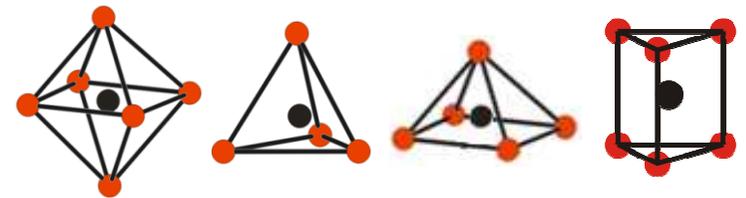
Désespoir pour les mauvais conducteurs



## Nouveaux matériaux de type pérovskite hexagonale avec du cobalt: Propriétés électroniques et magnétiques

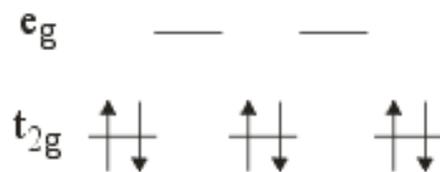
- nombreux états de valence dans le solide :  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{4+}$

- environnements oxygénés variés



- différentes configurations de spin

= f(T, P, composition chimique, ...)



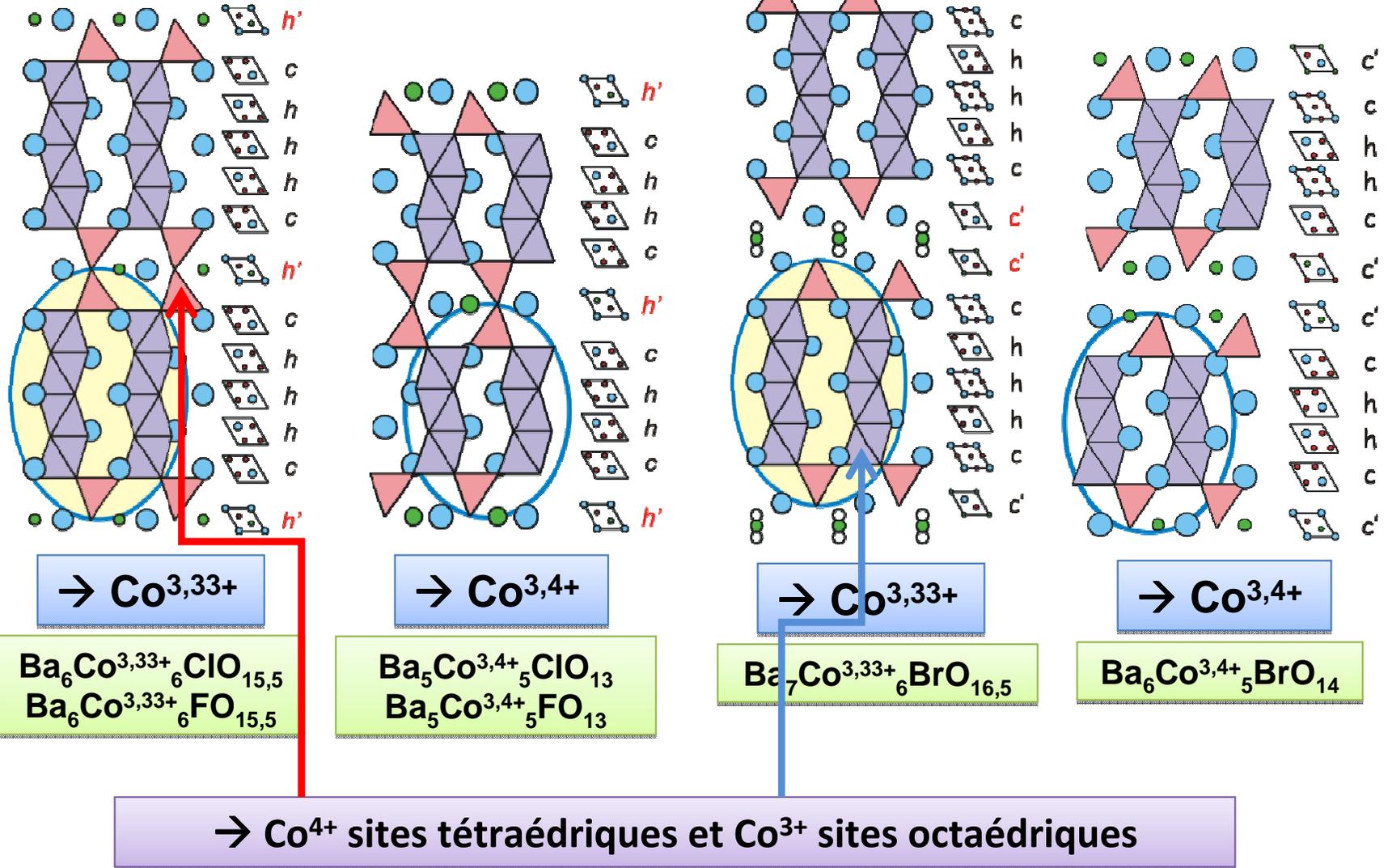
$\text{Co}^{3+}$  *Bas Spin*



$\text{Co}^{3+}$  *Haut Spin*

→ Cobalt propice à former de nouvelles phases aux propriétés physiques intéressantes

## Oxyhalogénures (F-Cl-Br) de Ba-Co:

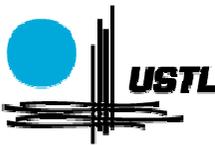


# Structure de $Ba_7Co_6BrO_{17}$

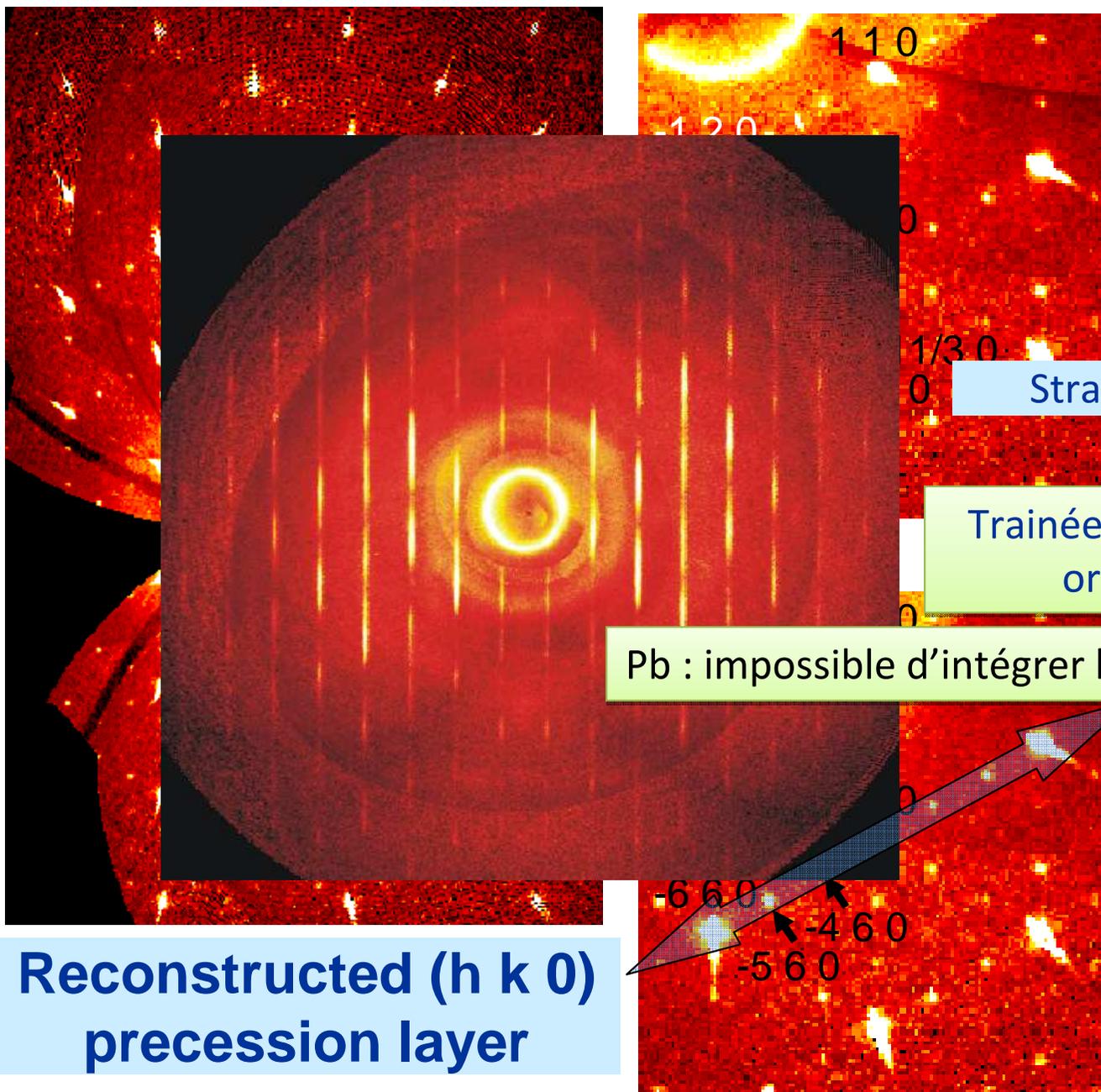
UCCS

cnrs

www.cnrs.fr



Chimie Lille  
ÉCOLE NATIONALE SUPÉRIEURE DE CHIMIE



$a=5.66 \text{ \AA}$   
 $b=5.66 \text{ \AA}$   
 $c=32.57 \text{ \AA}$   
R-3m

Strate (  $1/3 k l$  )

Trainée de diffusion=  
ordre local

Pb : impossible d'intégrer les intensités

$a=9.80 \text{ \AA}$   
 $b=9.80 \text{ \AA}$   
 $c=32.57 \text{ \AA}$   
R-3m

Reconstructed (h k 0)  
precession layer

# Cas de $Ba_7Co_6BrO_{17}$

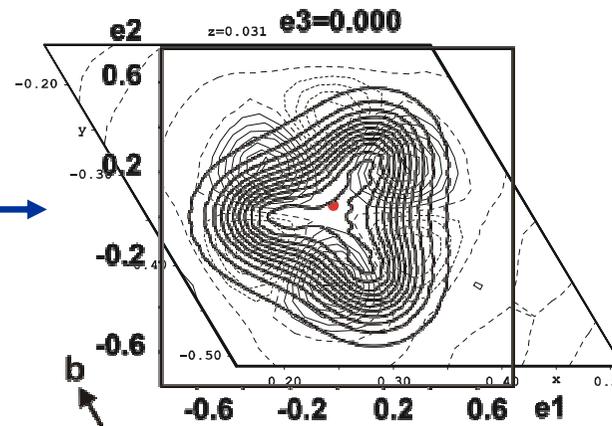
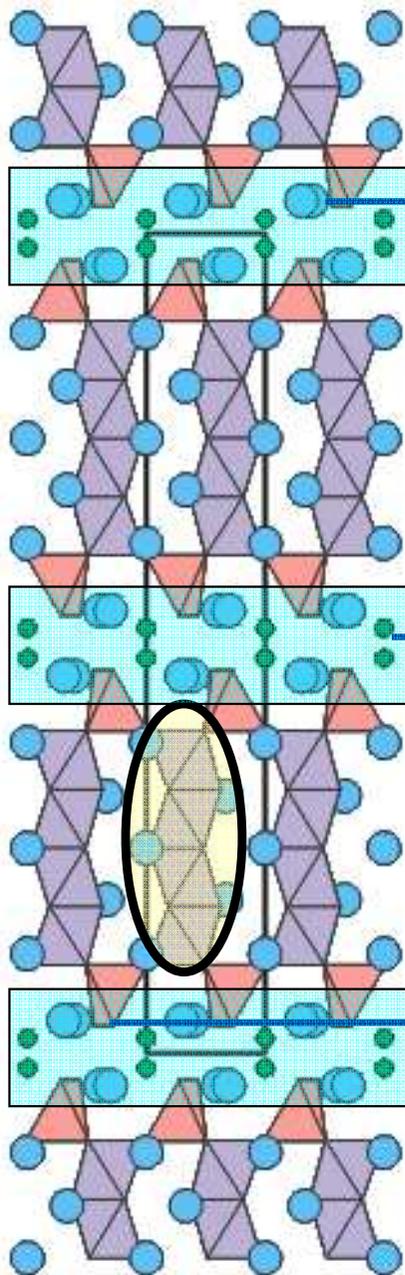
UCCS

cnrs

www.cnrs.fr

USTL

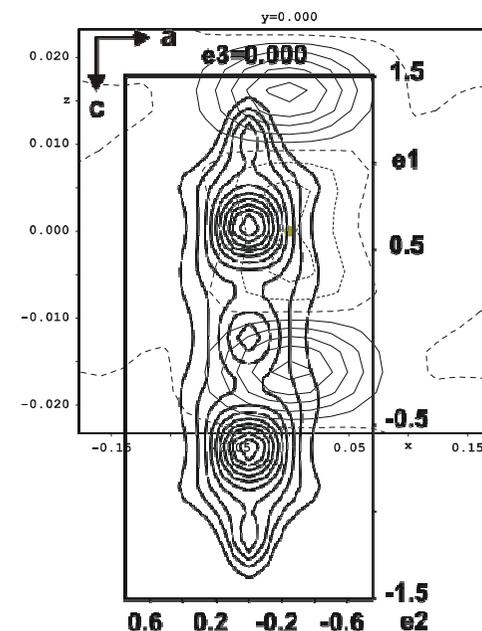
Chimie Lille  
ÉCOLE NATIONALE SUPÉRIEURE DE CHIMIE



Site Ba

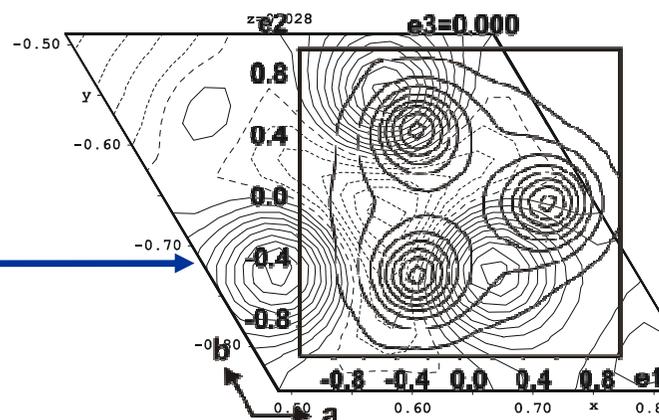
Site Br

Difference Fourier Maps



Maximum Entropy Method Maps

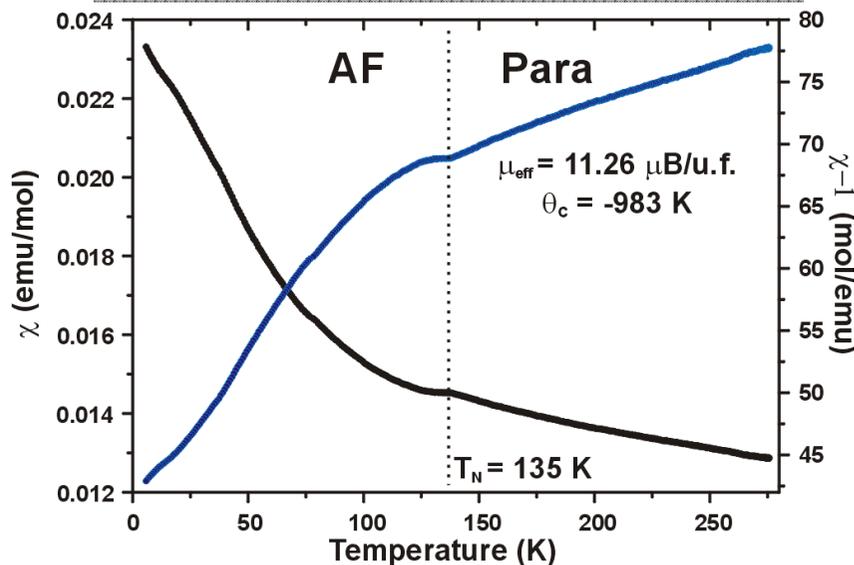
Site O



=> Propriétés Physiques

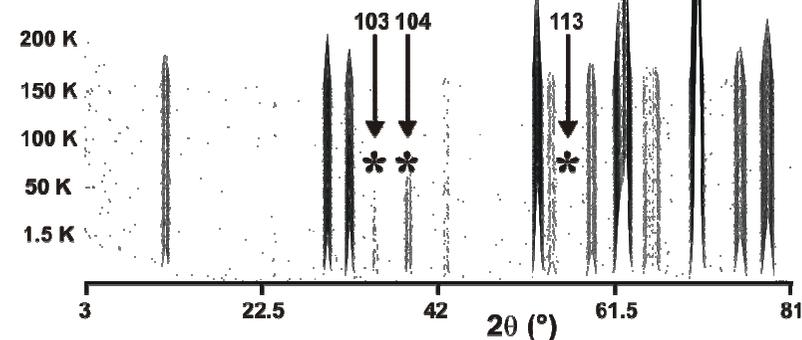
Couches  $Ba_2O_2Br$  très désordonnées

## Susceptibilité magnétique DC :



## Diffraction Neutron

(D1B ILL) – O. Isnard



→ Mise en ordre antiferromagnétique à basse température

$\mu_{\text{eff}} = 11,26 \mu\text{B/u.f.}$  + affinement structure magnétique  
 → configuration électronique des atomes de  $\text{Co}^{4+}$  en SI

# Cas de $\text{Ba}_7\text{Co}_6\text{BrO}_{17}$

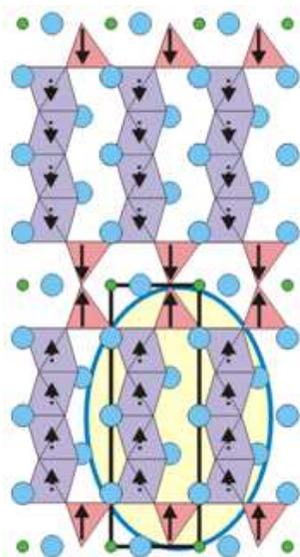
UCCS

cnrs

www.cnrs.fr

USTL

Chimie Lille  
ÉCOLE NATIONALE SUPÉRIEURE DE CHIMIE

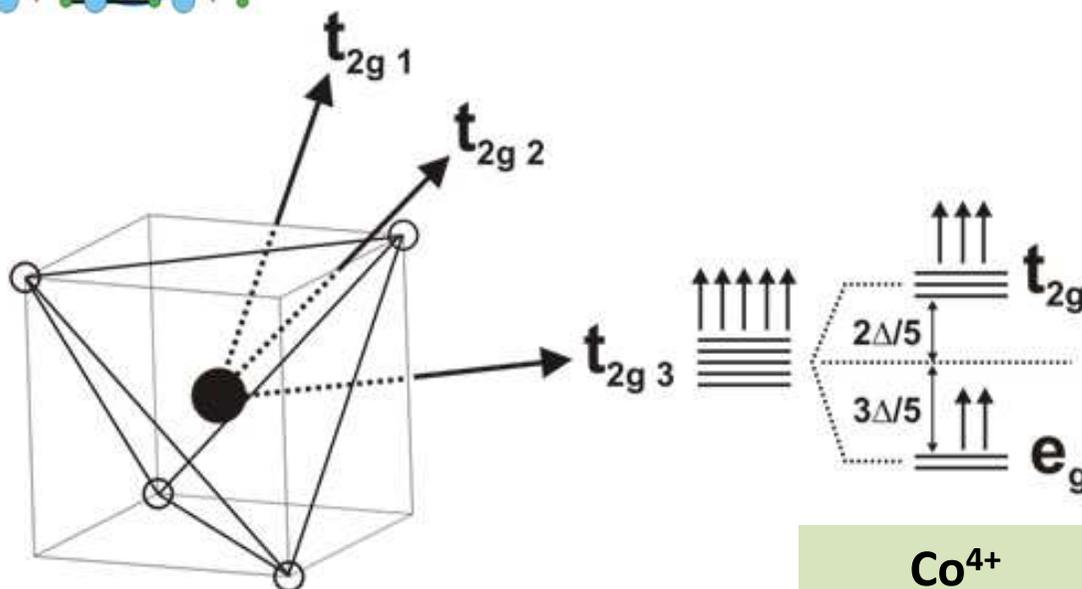


→  $\text{Co}^{4+}$  Spin Intermediaire ( $e_g^3 t_{2g}^2$ )



Pour un cation  $d^5$  ( $\text{Co}^{4+}$ ) en environnement tétraédrique, seules les configurations électroniques *Bas Spin* et *Haut Spin* sont stables

Pouchard – C.R. Chim. 6 (2003)



Tétraèdre idéal

$\text{Co}^{4+}$   
*Haut Spin*  
( $e_g^2 t_{2g}^3$ )

# Cas de $\text{Ba}_7\text{Co}_6\text{BrO}_{17}$

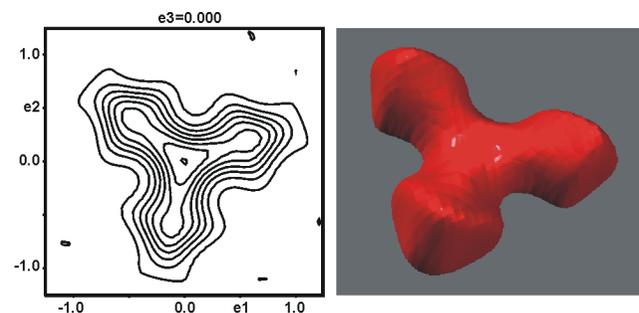
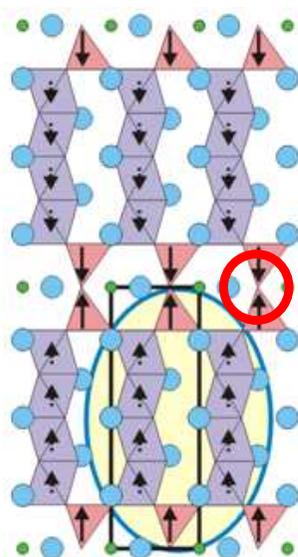
UCCS

cnrs

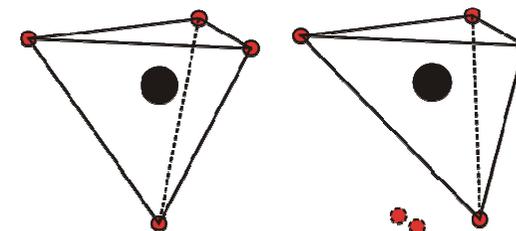
www.cnrs.fr

USTL

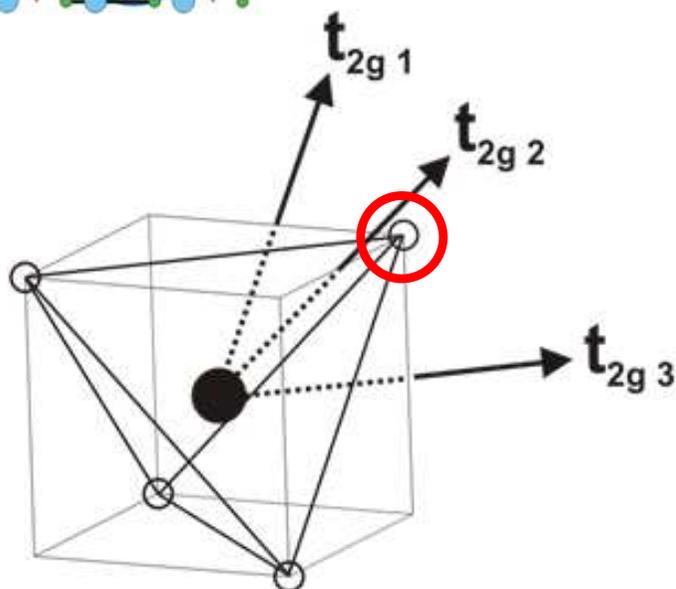
Chimie Lille  
ÉCOLE NATIONALE SUPÉRIEURE DE CHIMIE



Carte de densité électronique  
(Méthode de Maximum Entropie)



Déformation du site  
tétraédrique (distorsion  
locale)



Tétraèdre idéal

$\text{Co}^{4+}$   
**Haut Spin**  
 $(e_g^2 t_{2g}^3)$



# Cas de $Ba_7Co_6BrO_{17}$

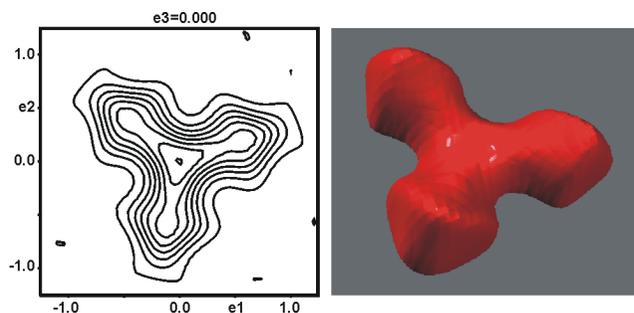
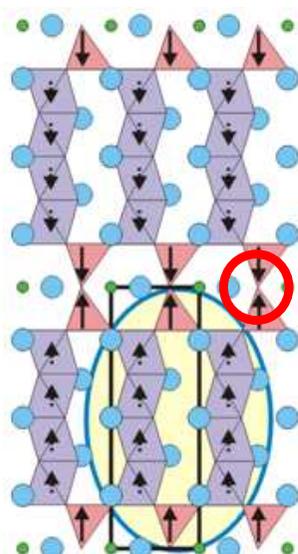
UCCS

cnrs

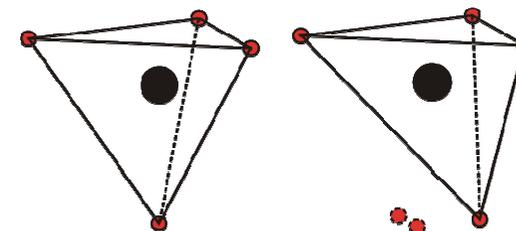
www.cnrs.fr

USTL

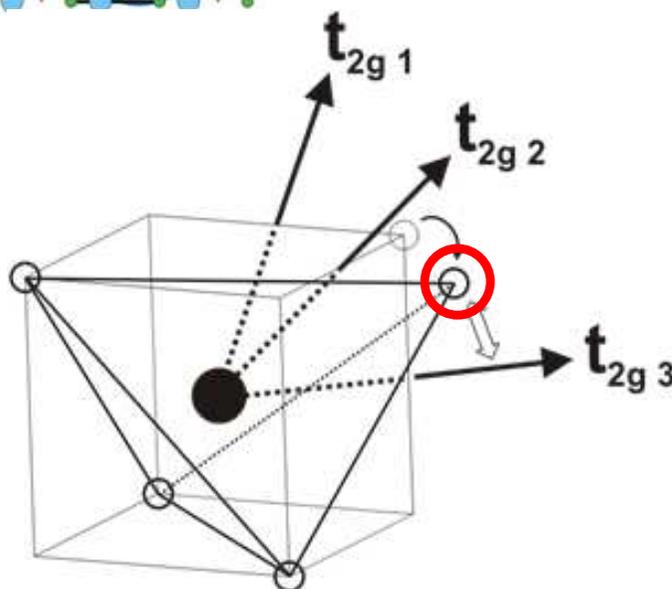
Chimie Lille  
ÉCOLE NATIONALE SUPÉRIEURE DE CHIMIE



Carte de densité électronique  
(Méthode de Maximum Entropie)

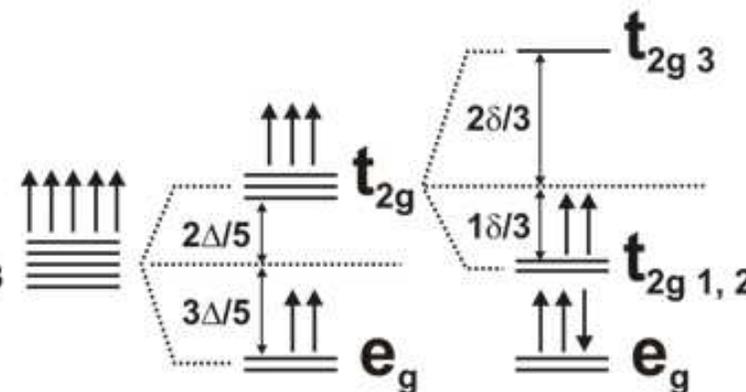


Déformation du site  
tétraédrique (distorsion  
locale)



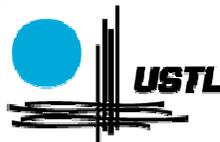
Tetraedre déformé

Levée de dégénérescence ( $E \searrow$ )



$Co^{4+}$   
**Haut Spin**  
( $e_g^2 t_{2g}^3$ )

$Co^{4+}$   
**Spin Intermédiaire**  
( $e_g^3 t_{2g}^2$ )

The logo for UCCS (Université de Caen - Centre de Chimie et de Catalyse) is displayed in a blue box on the left sidebar.The logo for CNRS (Centre National de la Recherche Scientifique) is displayed in a blue box on the left sidebar.The logo for USTL (Université de Lille) is displayed in a blue box on the left sidebar.The logo for Chimie Lille (Ecole Nationale Supérieure de Chimie) is displayed in a blue box on the left sidebar.

MEM nous a permis de mettre en évidence un désordre oxygéné  
=> Valider le modèle de structure magnétique que l'on avait proposé

Pas seulement un « jeu » de cristallographe  
Mais aussi, et surtout, une aide à la compréhension de  
phénomènes physiques complexes

Méthode bien adaptée à l'observation de structures désordonnées  
mais également à des études de densité de charge

PS1: MEM permet de « voir » le désordre, à nous de le modéliser

PS2: Ne jetez pas vos cartes de Fourier...

**UCCS**

**cnrs**

adapasser la frontière

www.cnrs.fr



**Chimie Lille**  
ÉCOLE NATIONALE SUPÉRIEURE DE CHIMIE



***Merci de votre***



***Attention***

