



C.S.M
Equipe Chimie du Solide et Matériaux

ANF⁺ RECIPROCS
« Méthodes de pointe »
13-15 juin 2012, Carqueiranne



« La Méthode d'Entropie Maximum ('MEM') appliquée à l'analyse structurale »

Dr. Olivier HERNANDEZ

Université de Rennes 1 / UFR « Sciences et Propriétés de la Matière »
Institut des Sciences Chimiques de Rennes (UMR CNRS 6226)
Equipe « Chimie du Solide et Matériaux »

⁺ « Action Nationale de Formation » du



○ **Analyse structurale par la MEM** (méthode *inverse* de reconstruction d'images ou de spectres de tout type) :

▪ **pour** reconstruire la distribution de densité électronique (cas des rayons X)/nucléaire (cas des neutrons) dans la maille cristalline

▪ **à partir** de données de diffraction (phasées ou partiellement phasées)

ou {
□ des rayons X
□ des neutrons

ou {
▪ sur monocristal
▪ sur poudre

○ **Par** un utilisateur et non pas par un développeur de cette méthode (ex. : BayMEM \Rightarrow S. van Smaalen/L. Palatinus, PRIMA \Rightarrow F. Izumi) !

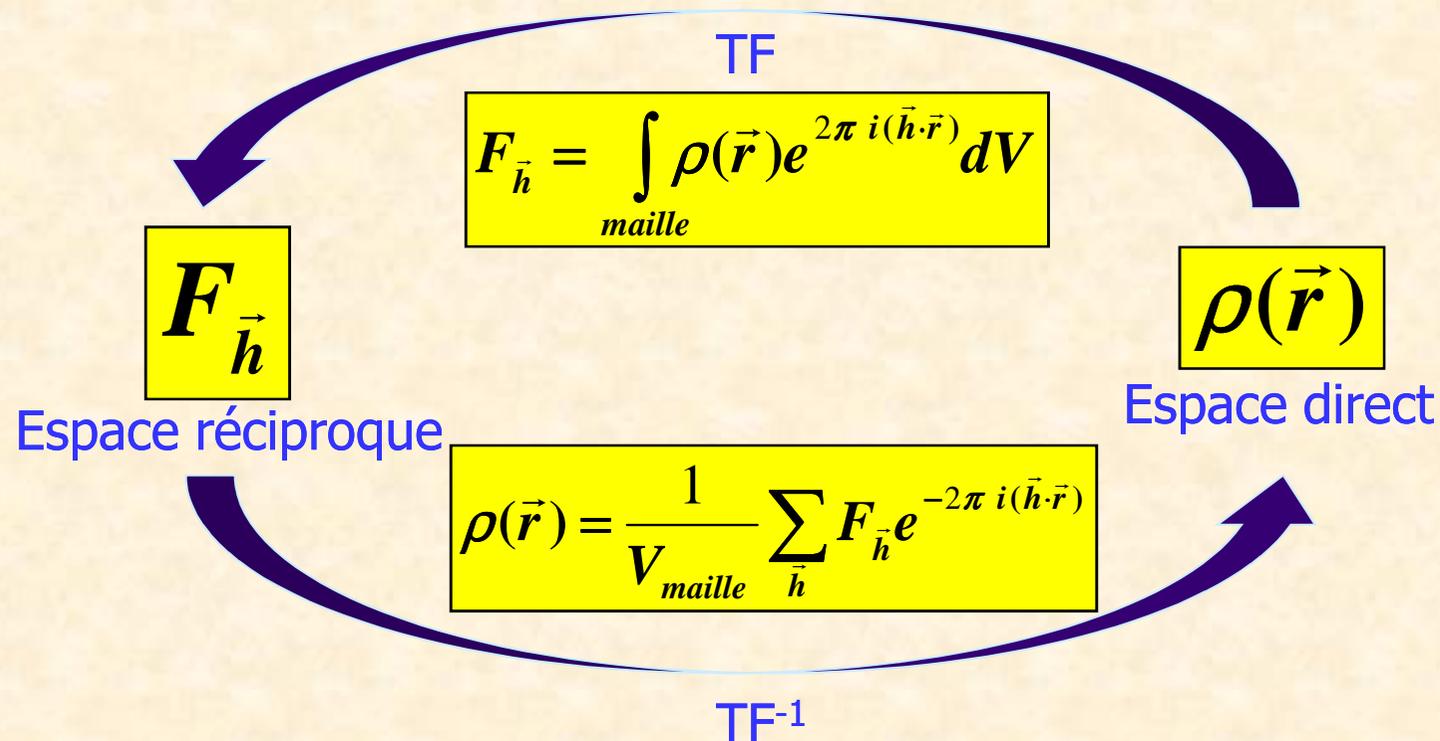
- **Introduction**
- **Entropie et compagnie...**
- **Principe général de la MEM**
- **MEM & cristallographie**
- **Exemples d'analyses structurales basées sur la MEM**

Introduction

- But du cristallographe : établir les meilleures « images » possibles de l'assemblage atomique au sein d'un cristal (= cartes de densité électronique ou nucléaire), puis les interpréter

$$\rho(\vec{r}) ?$$

- Déterminer $\rho(\vec{r})$ à partir de données de diffraction \equiv **problème inverse** :



○ Difficultés de ce problème inverse :

- Données bruitées : erreurs de mesure σ à prendre en compte
- Données incomplètes :
 - valeurs manquantes de $F_{\vec{h}}$: ($[\sin\theta/\lambda]_{\max}$?) + zones d'ombre
 - on mesure les intensités donc les phases des $F_{\vec{h}}$ sont inconnues

$$I_{\vec{h}} \propto |F_{\vec{h}}|^2$$

○ Limites typiques des synthèses de Fourier (TF⁻¹) :

- les σ ne sont pas prises en compte
 - les amplitudes des composantes de Fourier non mesurées sont prises = à 0 (erreurs de troncatures)
- ⇒ apparition d'artefacts et de larges oscillations dans l'espace des r

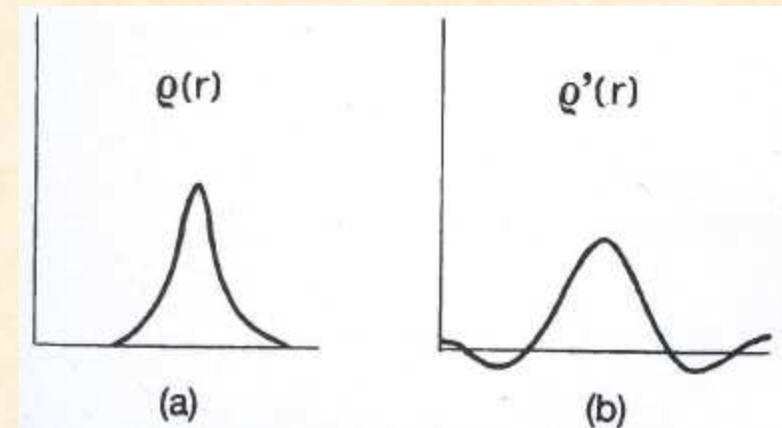


Fig. 3.16. (a) Electron density $\rho(r)$; (b) electron density obtained via a Fourier synthesis with series termination errors.

○ Alternative à la TF⁻¹ : la MEM

- basée sur l'extension des principes de déduction rationnelle en Sciences
- s'appuie sur la théorie des probabilités qui permet d'appréhender la notion d'incertitude (art ancien de « faire des conjectures »)
- façon d'extraire les conclusions les plus convaincantes possibles à partir des données disponibles, *mais* incomplètes et bruitées, *et* des connaissances préalables des circonstances
- permet de résoudre un problème inverse :
données incomplètes et bruitées \Rightarrow quelle est la description du système physique sous-jacent ?

« E » de « MEM » = « Entropie » (de Shannon) \equiv « Incertitude »

- Champ d'applications extrêmement vaste de la MEM :

- traitement d'image
- astronomie optique & radio
- diffraction (RX, Neutrons, Electrons)
- spectroscopie (RMN, Raman, IR, XAS)
- physique nucléaire, géophysique, mécanique statistique, tomographie, économie...

Photo effacée aléatoirement

o « Susie » & sa photo :



Photo originale 128 × 128 de Susie

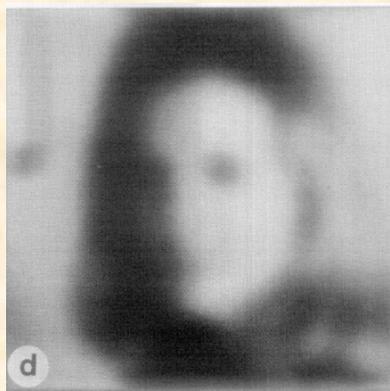
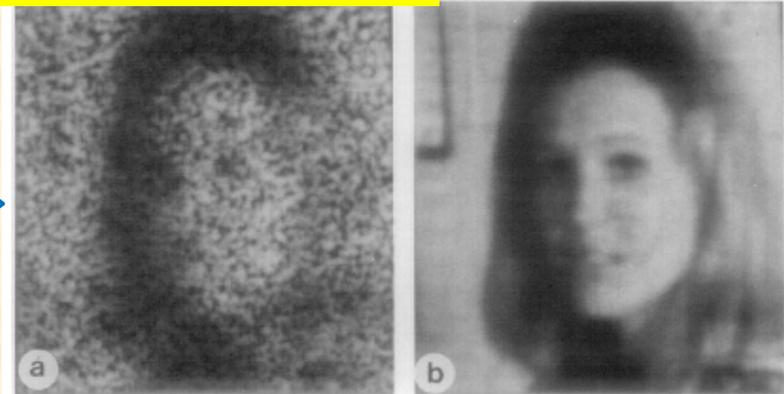
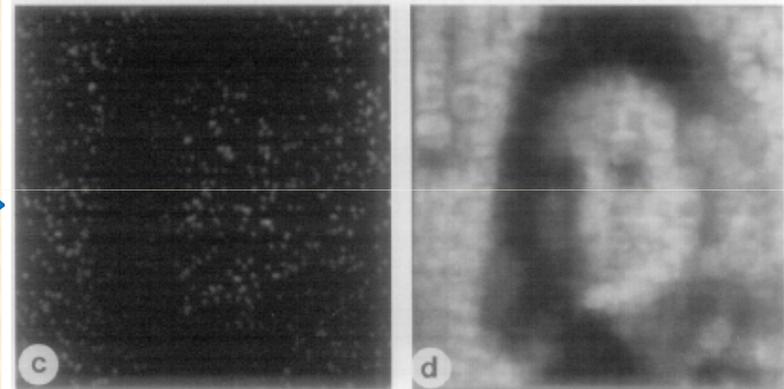


Photo artificiellement brouillée

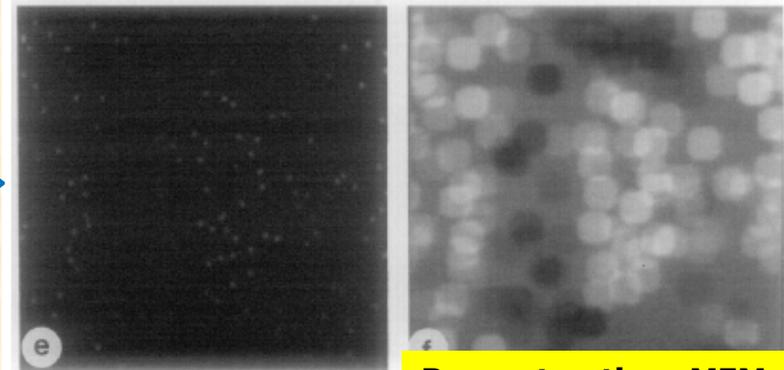
50% effacé ⇒



95% effacé ⇒



99% effacé ⇒



Reconstructions MEM

FIG. 3. MEM restorations from Fig. 1d: randomly discarded data. (a) 50% of data discarded. (b) Reconstruction showing interpolation across PSF. (c) 95% of data discarded. (d) Reconstruction. (e) 99% of data discarded. (f) Reconstruction showing barely adequate sampling.

Entropie & compagnie...

'You should call it 'entropy' and for two reasons: first, the function is already in use in thermodynamics under that name; second, and more importantly, most people don't know what entropy really is, and if you use the word 'entropy' you will win every time!'

von Neumann's advice to Shannon as to what to call the function

$$-\sum_i p_i \log p_i$$

○ L'entropie thermodynamique expérimentale S_E de **Clausius** (1850) :

- Fonction d'état pour les systèmes à l'équilibre thermique

- S_E :

- est fn. de variables macroscopiques (P, T)

- peut se mesurer expérimentalement

- (à 1 C^{te} près : $S_E \rightarrow 0$ qd $T \rightarrow 0$ K, 3^{ème} principe de la thermodynamique)

- ne peut qu'↑ pour un système isolé (2nd principe de la thermodynamique)

$$\Delta S_E = \int_{\text{chemin réversible}} \frac{dQ}{T}$$

$$\Delta S_E \geq 0$$

○ L'entropie de Boltzmann S_B (1866) :

$$S_B = -k_B \int \rho \log \rho \, dx^3 dp^3$$

- Approche microscopique : théorie cinétique d'un gaz de N particules (x : position, p : quantité de mouvement) en collisions qui conduisent à 1 distribution à l'équilibre

- $\rho(x, p, t)$: fonction de distribution des particules

○ L'entropie de Gibbs S_G (1878) : l'algorithme de Gibbs, outil fondamental de la thermodynamique statistique, permet de trouver le système à l'équilibre en maximisant :

$$S_G = -k_B \int p_N \log p_N d\tau_N$$

p_N : fonction de densité de probabilité pour le système à N particules (occurrences de micro-états)

sous couvert de certaines contraintes (*e.g.*, sur l'énergie moyenne de l'ensemble)

$$S_G = k_B \log W$$

où W : nombre de micro-états compatibles avec l'état macroscopique

○ Succès de la méthode de l'entropie maximum de Gibbs :

« L'entropie de Gibbs S_G (de l'ensemble canonique) est numériquement égale à l'entropie expérimentale S_E définie par Clausius » (E.T. Jaynes, *Am. J. Phys.* **33**, 391, 1965)

○ L'entropie de **Shannon** S (1949) : théorie de l'information → associer à 1 distribution de probabilités un nombre S

- S mesure la quantité totale d'incertitude représentée par cette distribution, après que toutes les informations pertinentes sur la situation aient été prises en compte

- Hypothèses :

- Soit N propositions : $n = 1, 2, \dots, N-1, N$ (parmi ces N propositions, 1 seule est vraie)

- $\{p_n\}$: ensemble de probabilités associées à ces propositions

- Selon Shannon, S (ou $-I$ le contenu d'information I) est dans ce cas :

$$S = -I = -k \sum_{n=1}^N p_n \ln p_n \quad (k : \text{C}^{\text{te}} \text{ arbitraire } > 0)$$

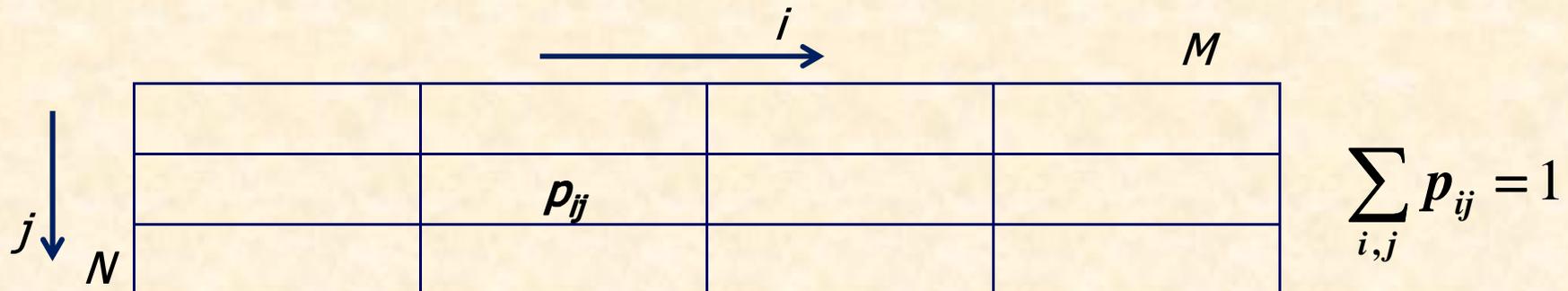
- S :
 - \equiv estimation du nbre de questions à poser (réponse : oui ou non) qui devraient être nécessaire pour isoler la proposition vraie (un gd nbre de questions seraient nécessaires si tous les $p_n = 1/N$: distribution uniforme de probabilités)

 - S fut utilisée par Shannon pour démontrer son théorème sur le codage efficace de messages à transmettre par des canaux de communication bruités

 - \equiv « fonction de régularisation » en analyse des images...

- Si $k = k_B$: l'entropie de Shannon S = numériquement l'entropie thermodynamique de Gibbs S_G (donc de Clausius S_E)

- Au-delà de la théorie de l'information : la MEM selon **Gull & Daniell** (1978)
⇒ reconstruire à partir de signaux mesurés (intensités lumineuses d'images, densités de nombre de particules, spectres de tous types) leurs sources qui ont la forme d'une distribution de *densités* > 0
- Exemple : image digitalisée 2D ; p_{ij} : *proportion* de la quantité totale observée (= *densité*) assignée au pixel i,j d'un tableau $M \times N$



- Densités p_{ij} reconstruites en maximisant, sous couvert de certaines contraintes liées aux signaux, l'entropie (configurationnelle) de la distribution de densités

$$S = - \sum_{i,j} p_{ij} \log p_{ij}$$

- **Shore & Johnson** (1980-83): formule généralisée correcte de la quantité d'incertitude d'une distribution de « probabilité » $p(x)/p_j$:

$$S = -\int p(x) \ln\left(\frac{p(x)}{m(x)}\right) dx \Leftrightarrow S = -\sum_j p_j \ln\left(\frac{p_j}{m_j}\right)$$

- Fonctionnelle S : entropie « croisée » ou « relative »
- $m(x)$: distribution de probabilités représentant notre connaissance *préalable* des évènements (modèle *préalable* possible = modèle « initial » de l'image : '**prior**')
- S'il n'existe pas d'information préalable, S mesure le gain (perte) d'information en allant de la proba. préalable m vers la proba. postérieure p

○ S satisfait à 4 axiomes de consistance :

□ **unicité** : si on résout le problème 2 fois exactement de la même façon, on s'attend à la même réponse dans les deux cas

= la forme de S doit être indépendante du type de données utilisées, de la fonction de réponse instrumentale (ex. : DRX & MET HR)

□ **invariance** : on s'attend à la même réponse quand on résout le même problème dans 2 systèmes de coordonnées \neq

= S doit être indépendante de l'unité choisie pour $p(x) \Rightarrow p$: proportions relatives

□ **indépendance par rapport au système** : réponse identique si les informations sont utilisées indépendamment ou conjointement

= la connaissance des proportions relatives dans une zone de l'image ne doit pas affecter d'autres zones de l'image (pas de corrélation entre les pixels)

□ **indépendance par rapport au sous-ensemble** : traiter un sous-ensemble d'états du système en termes de densité conditionnelle séparée ou en termes de densité totale du système est équivalent

= des données indépendantes doivent aboutir à des reconstructions qui se combinent multiplicativement (pas de corrélation entre rangées horizontale et verticale de pixels)

« Si un problème peut être résolu de plus d'une façon, les résultats doivent être consistants »

Principe général de la MEM

Pb. de déduction : comment reconstituer un objet (spectre, image) à partir de données incomplètes *et* bruitées ?

- Seule façon de faire des déductions de façon consistante → *théorie des probabilités*
 - A, B, C... : ≠ propositions (hypothèses, évènements etc.) ; proposition « AB » : A et B sont vraies ; $pr(A|B)$: proba. que A est vrai à condition que B soit vrai
 - Règle du produit :
$$pr(AB|C) = pr(A|BC) \times pr(B|C)$$

$$\Leftrightarrow pr(AB|C) = pr(B|AC) \times pr(A|C)$$

car « AB » \Leftrightarrow « BA »
 - ***théorème de Bayes (Laplace)*** :

$$pr(A|BC) \times pr(B|C) = pr(B|AC) \times pr(A|C)$$

- Mais comment *déterminer* les valeurs numériques de ces probabilités (notamment $pr(A|C)$) pour que ce formalisme puisse aboutir à des résultats tangibles ?
 ⇒ régularisation par la **MEM**

« Dédution = hypothèses & mesures »

○ Bayes :

$$pr(\mathbf{Sc}|\mathbf{DI}) \times pr(\mathbf{D}|\mathbf{I}) = pr(\mathbf{Sc}|\mathbf{I}) \times pr(\mathbf{D}|\mathbf{ScI})$$

Postérieure × *Preuve* = *Préalable* × *Vraisemblance*

Posterior × *Evidence* = *Prior* × *Likelihood*

≡ « Comment changer nos conclusions au fur et à mesure qu'on prend en compte de nouvelles données ? » = processus d'apprentissage !

Sc : hypothèse, théorie, **Scène** que l'on veut valider

D : nouvelles **Données** d'une certaine observation

I : **Information** préalable = « tout ce que l'on savait sur Sc avant d'obtenir les données D »

$pr(\mathbf{Sc}|\mathbf{I})$ Proba. *préalable* (estimation avant toute mesure, qd uniquement I est connue)

$pr(\mathbf{D}|\mathbf{ScI})$ Proba. d'obtenir différentes mesures = « *vraisemblance* » ou '*likelihood*'

$pr(\mathbf{Sc}|\mathbf{DI})$ Proba. *postérieure*, mise à jour après acquisition de la nouvelle donnée D

$pr(\mathbf{D}|\mathbf{I})$ « *preuve* » ou « indice » (⇔ facteur d'échelle)

$$pr(\text{Sc}|\text{DI}) \propto pr(\text{Sc}|\text{I}) \times pr(\text{D}|\text{ScI})$$

$$\propto \text{'prior'} \times \text{'likelihood'}$$

Bayes

- En général la mesure réelle bruitée D_k ($k = 1, \dots, M$) a 1 distribution gaussienne d'erreur, de déviation standard σ_k
- Si F_k est la réponse simulée de l'expérience qui serait obtenue en l'absence de bruit *et* pour des densités p d'essai données :

$$pr(\text{D}|\text{ScI}) \propto \prod_{k=1}^M e\left(-\frac{(F_k - D_k)^2}{2\sigma_k^2}\right) \propto e\left(-\frac{1}{2} \sum_{k=1}^M \frac{(F_k - D_k)^2}{\sigma_k^2}\right)$$

$$pr(\text{D}|\text{ScI}) \propto e^{-\frac{1}{2} \chi^2}$$

« vraisemblance » ou 'likelihood'

$$pr(\text{Sc}|\text{DI}) \propto pr(\text{Sc}|\text{I}) \times pr(\text{D}|\text{ScI})$$

$$\propto \text{'prior'} \times \text{'likelihood'}$$

Bayes

- Choix de $pr(\text{Sc}|\text{I})$: donné par la MEM

$$pr(\text{Sc}|\text{I}) \propto e^{\alpha S}$$

Proba. « préalable » ou 'prior'

- $pr(\text{Sc}|\text{DI}) \propto e^{\alpha S} \times e^{-\frac{1}{2}\chi^2}$

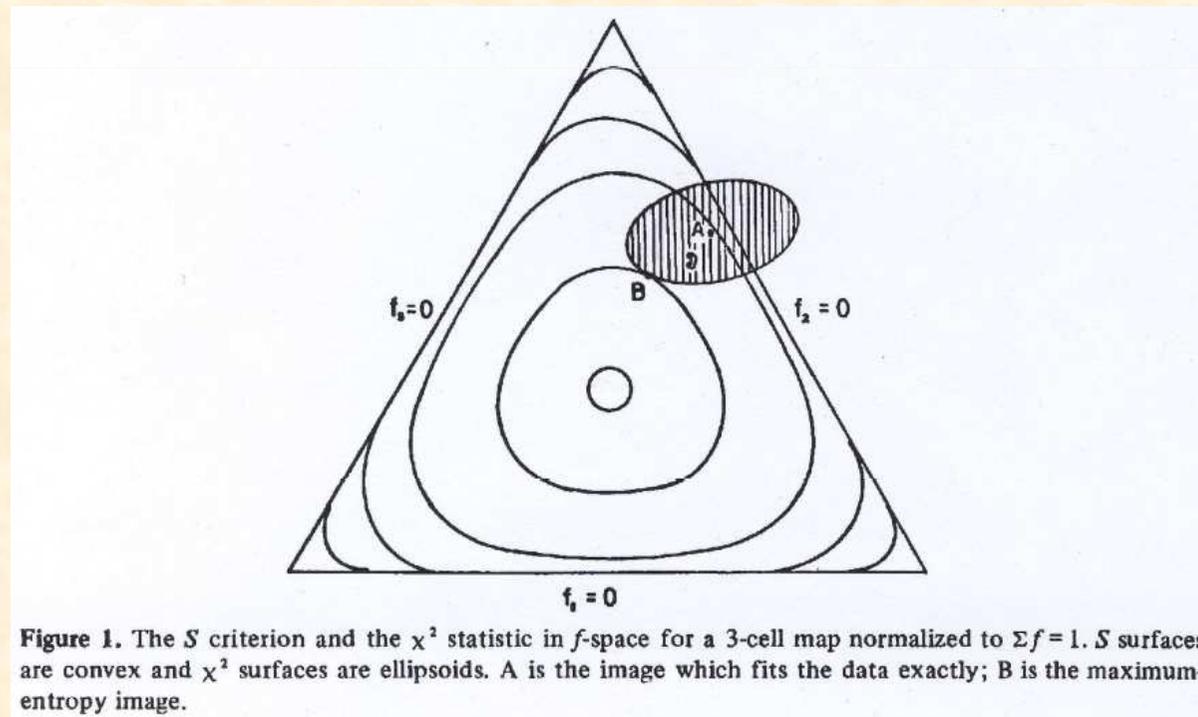
$$\Rightarrow \log(pr(\text{Sc}|\text{DI})) \propto \alpha S - \frac{1}{2}\chi^2$$

Proba. « postérieure »

- La déduction (= proba. postérieure $pr(\text{Sc}|\text{DI})$) sera maximum si

$$\log(pr(\text{Sc}|\text{DI})) \propto \alpha S - \frac{1}{2} \chi^2 \text{ est maximum !}$$

- Compétition entre αS (terme entropique) et $-1/2\chi^2$ (terme lié aux données et à leurs erreurs, la 'likelihood')



- Valeur attendue de χ^2 (à 99% de confiance) \sim nombre d'observations M (en $\langle \rangle$, chaque point des données dévie de $1 \sigma_k$ de sa vraie valeur)
- Méthode de Lagrange (des multiplicateurs indéterminés ; choix de α) pour contraindre χ^2 à prendre cette valeur tout en maximisant S
- Résolution numérique : procédure itérative (en partant d'une carte uniforme *ou* préalable) jusqu'à convergence
- L'image MEM transporte le *minimum* d'information configurationnelle : les proportions p sont réparties aussi uniformément que possible sur la surface disponible
- Des structurations fines n'apparaissent dans les reconstructions MEM que si (et seulement si) l'ajustement avec les données le requière
- Bruit & artefacts minimisés

○ **Justification de la MEM : « le problème des kangourous »**

Observations (données sans erreur expérimentale : 'likelihood'=1...):

$\frac{3}{4}$ des kangourous sont gauchers

$\frac{3}{4}$ boivent de la Foster®

⇒ Quelle proportion de kangourous est à la fois droitier ET buveur de Foster® ?

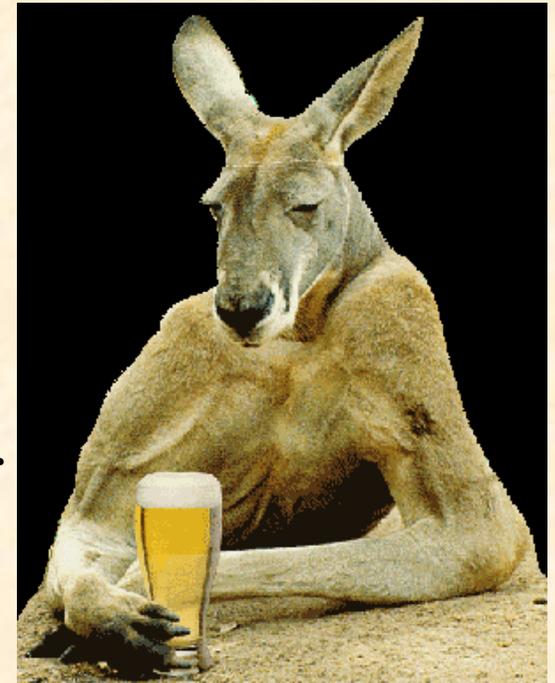
- Nous devons reconstruire la matrice 2×2 des proportions p_{ij} :

$$\begin{array}{cc}
 & \begin{array}{cc} \mathbf{G} & \mathbf{D} \end{array} \\
 \begin{array}{c} \mathbf{F} \\ \mathbf{non - F} \end{array} & \begin{pmatrix} p_{11} & p_{12} \\ p_{21} & p_{22} \end{pmatrix} \\
 & \begin{array}{cc} \frac{3}{4} & \frac{1}{4} \\ \frac{3}{4} & \frac{1}{4} \end{array}
 \end{array}$$

$$\sum_{ij} p_{ij} = 1$$

$$p_{11} + p_{12} = \frac{3}{4}; p_{21} + p_{22} = \frac{1}{4} \Rightarrow \text{buveurs ; non buveurs de Foster}$$

$$p_{11} + p_{21} = \frac{3}{4}; p_{12} + p_{22} = \frac{1}{4} \Rightarrow \text{Gaucher ; Droitier}$$



- La solution est de la forme : $\begin{pmatrix} (0,5 + q) & (0,25 - q) \\ (0,25 - q) & q \end{pmatrix}, 0 \leq q \leq 0,25$

- Soit N kangourous indivisibles : $p_{ij} = \frac{N_{ij}}{N}$, avec N_{ij} entier

- Toute solution particulière aura comme *multiplicité* : $W = \frac{N!}{N_{11}! N_{12}! N_{21}! N_{22}!}$
= nombre de possibilités compatibles avec les données

- Si $N \rightarrow \infty$ (formule de Stirling : $\log(N!) \rightarrow N \log N$), alors $\log W \rightarrow NS$
où :

$$S = - \sum_{ij} \left(\frac{N_{ij}}{N} \right) \log \left(\frac{N_{ij}}{N} \right) = - \sum_{ij} p_{ij} \log p_{ij}$$

- La solution la plus probable (proba. préalable) est celle qui correspond à la +
g^{de} **multiplicité** W donc à la plus grande entropie de Shannon $S = (\log W) / N$

- Principe de plus g^{de} multiplicité plutôt que principe d'entropie maximum !
- Solution du problème : maximiser S par rapport à q

$$S = -(0,5 + q)\log(0,5 + q) - 2(0,25 - q)\log(0,25 - q) - q \log q$$

$$\text{Maximum } \frac{dS}{dq} = 0 \text{ en } q_{\max} = \frac{1}{16} = 0,0625$$

⇒ 18,75% des kangourous sont droitier ET buveur de Foster®

- MEM : seul choix de régularisation qui n'introduit pas de corrélations
 - : buveurs plutôt droitiers
 - + : droitiers plutôt buveurs
 dans la matrice des p_{ij} comme attendu au regard des données disponibles

○ Justification de la MEM : « l'argument des singes »

« Image reconstruction from incomplete and noisy data »

Nature Vol. **272** 20 April 1978

S.F. Gull & G.J. Daniell

Mullard Radio Astronomy Observatory, Cavendish Laboratory, Madingley Road, Cambridge, UK

- Données d'interférométrie radioastronomique : échantillons de la TF à 2D de la brillance radio du ciel
- Ciel 2D divisé en pixels d'intensité radio quantifiée
- Une équipe de singe produit au hasard des cartes d'essai du ciel en balançant des quanta d'intensité radio sur les pixels
⇒ cela produit un nombre énorme de cartes d'essais du ciel, toutes >0



- On prend la TF de ces cartes d'essais du ciel et on les compare 1 par 1 avec les données :
 1. Les cartes inconsistantes avec les données (même en prenant en compte les erreurs d'observation) sont rejetées
 2. Les cartes retenues (*compatibles* avec les données et les erreurs) sont classées en piles : différents *types* de cartes étant placés dans différentes piles
 3. Processus répété jusqu'à ce que toutes les piles de cartes *compatibles* soient bien hautes
 4. Le *type* de carte dans la pile la plus haute correspond à la représentation la + probable du ciel !
- ⇒ **La carte produite le + souvent par les singes a un intensité uniforme & correspond à une multiplicité W (ou entropie S) maximum** tout en satisfaisant aux données

$$S = \log W / N$$

- Ciel : constitué de n pixels ; N_j : unités d'intensité dans le $j^{\text{ème}}$ pixel

$$pr(\mathbf{Sc} | \mathbf{I}) \propto W = \frac{N!}{N_1! N_2! \dots N_{n-1}! N_n!} \quad N = \sum_{i=1}^n N_i$$

- Carte la + probable : celle de multiplicité W (dégénérescence ou nbre de façon de distribuer les N quanta sur les n pixels) maximum = celle d'entropie maximum par 'dot' (tout en satisfaisant aux données) :

$$S = \frac{\log W}{N}$$

- Si $N_j \rightarrow \infty$, $S \rightarrow$ entropie de Shannon : $S \rightarrow -\sum_i \left(\frac{N_i}{N} \right) \log \left(\frac{N_i}{N} \right)$

- La scène de proba. postérieure (= ici proba. préalable) la + g^{de} est celle qui maximise S sujette au contraintes « dures » des données

■ Avantages de la MEM :

- ❑ Production de *la* meilleure carte du ciel
- ❑ Distribution de l'intensité radio du ciel partout *positive* (malgré des données bruitées)
- ❑ Oscillations réduites à 1 bas niveau
- ❑ Carte résultante la + uniforme compatible avec les données et leurs erreurs
- ❑ Régions de faible brillance clairement visibles au-dessus du bruit de fond

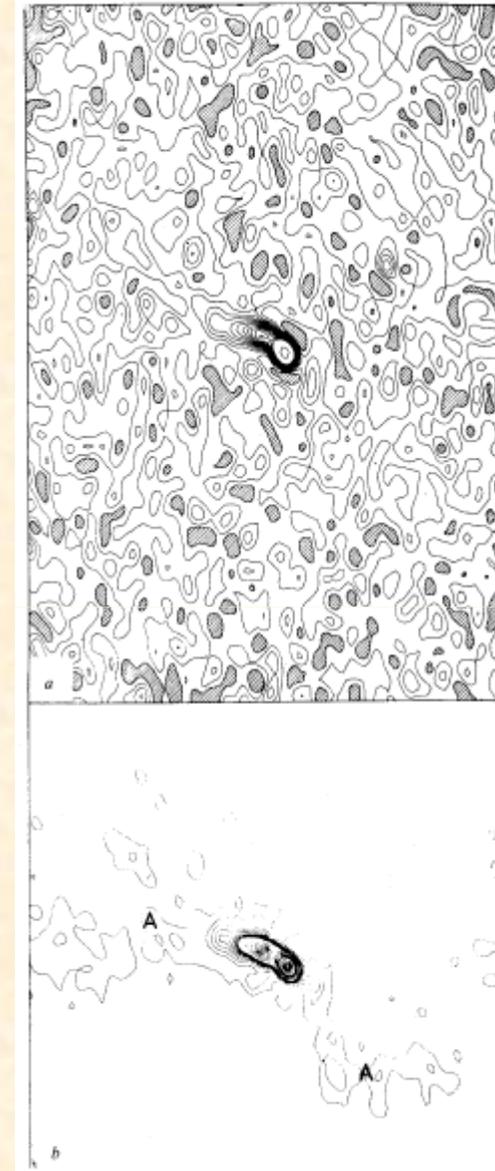


Fig. 2 *a*. Conventional map of 3C66. The contours are confused by fluctuations in the background, which are the result of receiver noise. Negative regions are shown hatched. *b*. Maximum-entropy map of 3C66. Regions of low surface brightness are now visible (A).

○ Dangers de la MEM :

- Si erreurs expérimentales σ_k sous-estimées :
 - Les données imposent des contraintes trop fortes
 - La solution est forcée à être moins uniforme (plus structurée) et à avoir une entropie trop basse
 - Le bruit est interprété comme un signal vrai et apparaît dans les cartes reconstruites
 - Présence d'artefacts « super-résolution »
- Dangers minimisés en traçant une carte $|F_k - D_k|^2 / \sigma_k^2$
⇒ Données corrompues ('outliers') identifiées car elles contribuent anormalement trop à χ^2

MEM & cristallographie

- Densité électronique (ou nucléaire) dans la maille discrétisée sur une grille 3D :

$$N_{pix} = N_a \times N_b \times N_c$$

- $\rho_k = \rho(\vec{x}_k)$ aux points de la grille \vec{x}_k ($k = 1, 2, \dots, N_{pix}$)

- L'entropie de Shannon S de la densité discrétisée $\{\rho_k\}$ est :

$$S = - \sum_{k=1}^{N_{pix}} \rho_k \log \left(\frac{\rho_k}{\rho_k^{prior}} \right)$$

- $\rho_k^{prior} = \rho^{prior}(\vec{x}_k)$: valeurs de la densité de référence ('prior') sur la grille
- Etant donnée la densité préalable, le densité la plus probable est celle qui maximise S sous couvert de contraintes :

- de normalisation de $\{\rho_k\}$
- d'accord avec les données de diffraction

- Données de diffraction prises en compte à travers la contrainte- F $C_F = 0$ où :

$$C_F = -1 + \frac{1}{N_F} \sum_{i=1}^{N_F} w_i \left(\frac{|F_{obs}(\vec{H}_i) - F_{MEM}(\vec{H}_i)|}{\sigma(\vec{H}_i)} \right)^2$$

- $F_{obs}(\vec{H}_i)$: facteur de structure observé phasé (du pic de Bragg de vecteur de diffusion \vec{H}_i) et d'incertitude standard $\sigma(\vec{H}_i)$
- $F_{MEM}(\vec{H}_i)$ obtenu par TF discrète de la densité d'essai $\{\rho_k\}$
- En général $w_i = 1$ et puissance au 2 dans C_F
- On cherche le maximum du Lagrangien $Q = S - \lambda C_F$ en faisant varier :
 - $\{\rho_k\}$
 - λ , le multiplicateur de Lagrange
 (méthode du multiplicateur de Lagrange indéterminé)

- Au maximum de Q , $C_F = 0$ et $\{\rho_k\}$ doivent satisfaire N_{pix} équations non linéaires :

$$\rho_j = \rho_j^{prior} e^{\left[-\lambda \frac{\partial C_F}{\partial \rho_j} \right]}$$

dont il n'existe aucune solution analytique...

⇒ procédures itératives pour déterminer les valeurs $\{\rho_k^{MEM}\}$ de la densité optimisée par MEM $\rho^{MEM}(\vec{x}_k)$

- Algorithme de Sakata & Sato :

- λ est choisi petit puis $\{\rho_k^{MEM}\}$ est déterminée itérativement selon :

$$\rho_j^{(n+1)} = \rho_j^{(n)} e^{\left[-\lambda \left(\frac{\partial C_F}{\partial \rho_j} \right)^{(n)} \right]}$$

- $\{\rho_k^{(0)}\} = \text{PRIOR}$

- Puis PRIOR est remplacée par les valeurs $\{\rho_k^{(n)}\}$ de l'étape d'itération précédente

- Convergence de l'itération atteinte quand C_F tombe en dessous de 0

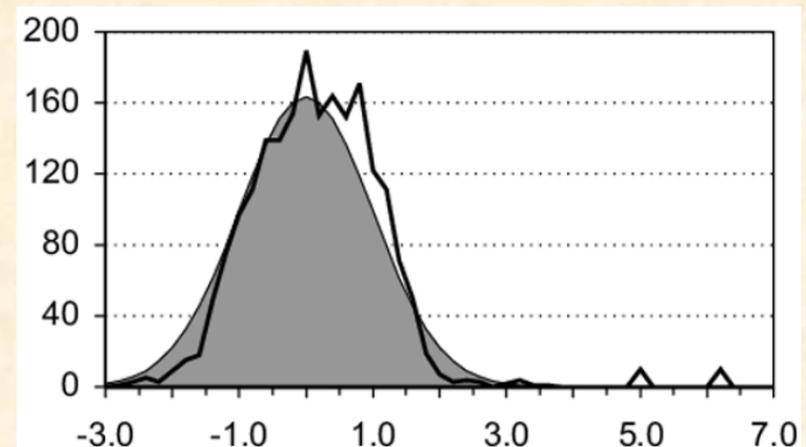
$$\Leftrightarrow \frac{1}{N_F} \sum_{i=1}^{N_F} \left(\frac{|F_{obs}(\vec{H}_i) - F_{MEM}(\vec{H}_i)|}{\sigma(\vec{H}_i)} \right)^2 = 1 \equiv \chi^2$$

quand $\{\rho_k\}$ est la densité réelle ET les $\sigma(\vec{H}_i)$ décrivent des erreurs statistiquement non corrélées de $|F_{obs}|$

- Ceci implique que la distribution des résidus normalisés

$$\frac{\Delta F_{MEM}(\vec{H}_i)}{\sigma(\vec{H}_i)} = \frac{F_{obs}(\vec{H}_i) - F_{MEM}(\vec{H}_i)}{\sigma(\vec{H}_i)}$$

doit être une distribution gaussienne de largeur standard pour la densité optimisée $\{\rho_k^{MEM}\}$



○ Usages/avantages de la MEM en cristallographie

- Phase supposées connues (en g^{de} partie) :
 - MEM ≠ méthode de résolution structurale !
 - MEM ≡ amélioration du modèle structural...

- Supériorité par rapport à la TF⁻¹ (synthèses de Fourier) : erreurs de troncatures bien plus petites !

- Pas de paramétrisation de ρ :
 - ⇒ pas de pbs. de corrélations entre paramètres affinés
 - ⇒ toutes les caractéristiques de ρ apparaissent, même insoupçonnées

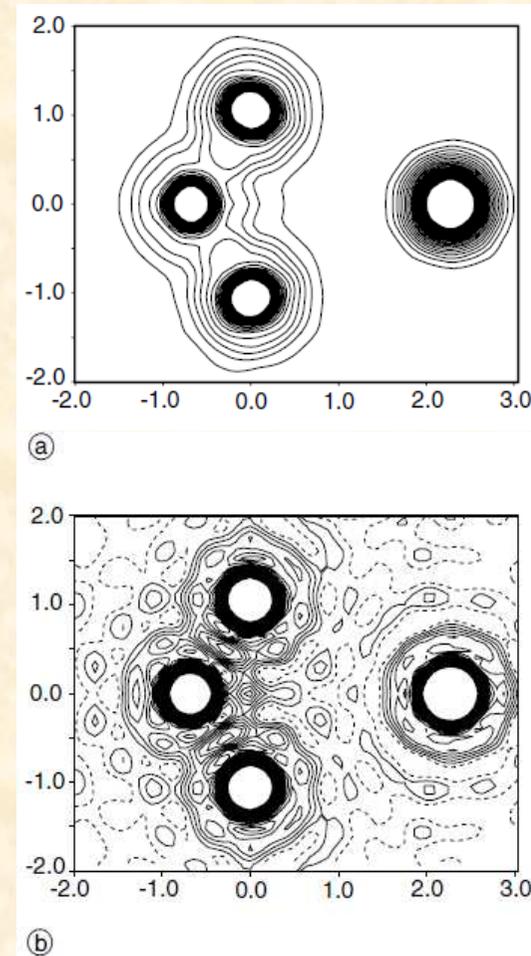


Fig. 1. Section through the electron density of sodium nitrite in the plane of the NO₂⁻ and Na⁺ ions. (a) ρ^{MEM} obtained with a flat prior. (b) The Fourier map. Contours are drawn at intervals of 0.6 electron/Å³, contours above 10 electron/Å³ are omitted. Low-temperature X-ray diffraction data up to $(\sin \theta/\lambda)_{\text{max}} = 1.12$ were taken from [38].

L. Palatinus & S. van Smaalen, *Z. Kristallogr.* **219**, 719-729 (2004)

○ Dangers de la MEM en cristallographie :

Si les données expérimentales $F_{obs}(\vec{H})$ sont non ou mal corrigées de :

- l'extinction
- l'absorption
- la diffusion anormale
- (+ mise à l'échelle vers le pouvoir de diffusion d'1 maille)

la comparaison de $F_{MEM} = TF(\{\rho_k\})$ avec F_{obs} donc

$$C_F = -1 + \frac{1}{N_F} \sum_{i=1}^{N_F} \left(\frac{|F_{obs}(\vec{H}_i) - F_{MEM}(\vec{H}_i)|}{\sigma(\vec{H}_i)} \right)^2$$

sera corrompue !

○ Quelques fonctionnalités avancées dans BayMEM :

- Pondération statique

$$w_i = \frac{1}{|\vec{H}_i|^n} \text{ ou } w_i = |\mathbf{F}_{\text{obs}}(\vec{H}_i)|^n \quad 2 \leq n \leq 5$$

- Contraintes en C_F^n (contraintes-F généralisées)

$$C_{F^n} = -1 + \frac{1}{m_n} \frac{1}{N_F} \sum_{i=1}^{N_F} w_i \left(\frac{|\mathbf{F}_{\text{obs}}(\vec{H}_i) - \mathbf{F}_{\text{MEM}}(\vec{H}_i)|}{\sigma(\vec{H}_i)} \right)^n \quad n : (2), 4, 6, 8$$

- PDC = 'Prior Derived F-Constraints'

$$C_F^{\text{PDC}} = -1 + \frac{1}{N_{\text{all}}} \sum_{i=1}^{N_F} w_i \left(\frac{|\mathbf{F}_{\text{obs}}(\vec{H}_i) - \mathbf{F}_{\text{MEM}}(\vec{H}_i)|}{\sigma(\vec{H}_i)} \right)^2 + \frac{1}{N_{\text{all}}} \sum_{j=1}^{N_{\text{PDC}}} w_j \left(\frac{|\mathbf{F}_{\text{prior}}(\vec{H}_j) - \mathbf{F}_{\text{MEM}}(\vec{H}_j)|}{\sigma(\vec{H}_j)} \right)^2$$

$$N_{\text{all}} = N_F + N_{\text{PDC}}$$

Exemples d'analyses structurales basées sur la MEM

- o S. van Smaalen *et al.* : transitions de phase dans $(\text{N}(\text{CH}_3)_4)_2\text{HgCl}_4$

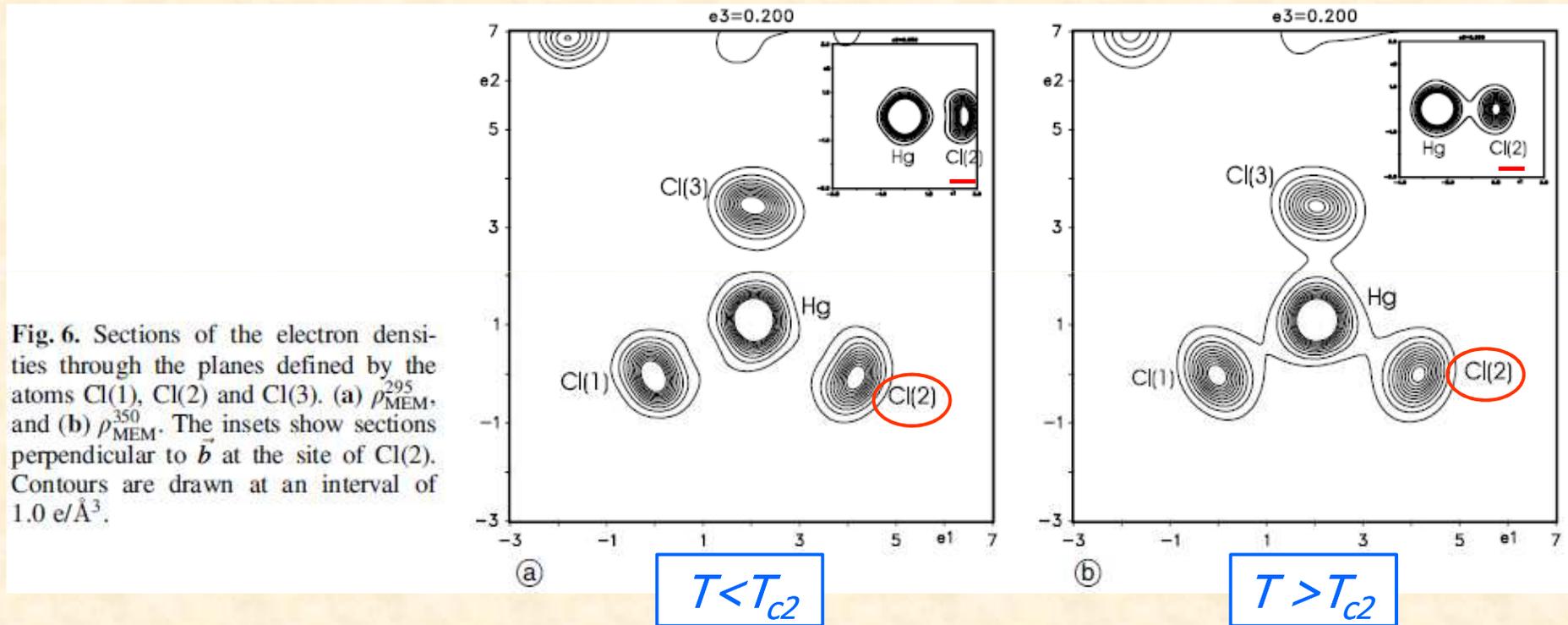
Structural investigation of the phase transitions of $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{HgCl}_4$

Z. Kristallogr. **217** (2002) 532–541

M. Amami^{I,II}, S. van Smaalen^{I,*}, L. Palatinus^I, A. Ben Salah^{II}, X. Helluy^{III} and A. Sebald^{III}

Temperature (K)	191	$T_{c1}=170$ K	295	$T_{c2}=320$ K	350
Crystal data					
Chemical formula	$[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{HgCl}_4$		$[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{HgCl}_4$		$[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{HgCl}_4$
Chemical formula weight	490.6		490.6		490.6
Cell setting	Monoclinic		Orthorhombic		Orthorhombic
Space group	$P112_1/a$		$Pnma$		$Pnma$
<i>a</i> (Å)	12.320 (7)		12.419 (7)		12.421 (9)
<i>b</i> (Å)	9.034 (4)		9.068(4)		9.125 (1)
<i>c</i> (Å)	15.402 (4)		15.684 (2)		15.777 (4)
γ (deg.)	89.64 (0.01)		—		—
Z	4		4		4

- ↓ de l'anharmonicité du groupe HgCl_4 quand $T \uparrow$



- ↑ du désordre orientationnel des groupes rigides $N(CH_3)_4$ quand $T \uparrow$

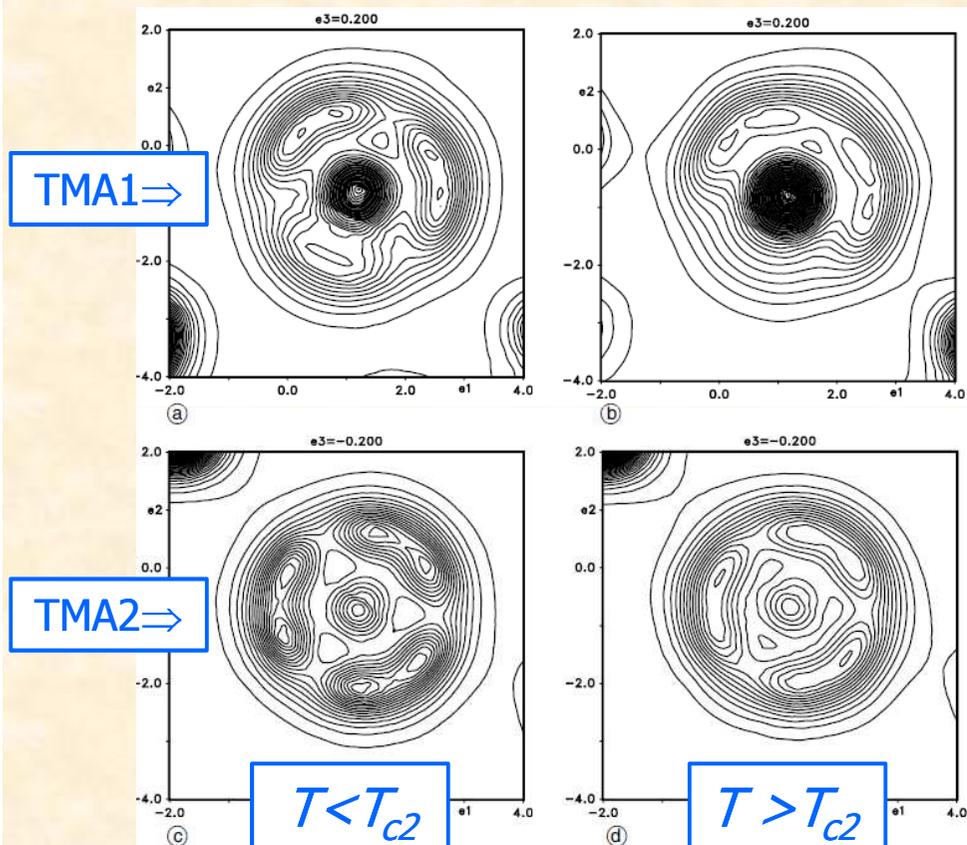


Fig. 7. Sections of the electron densities through the planes defined by three C atoms belonging to single orientations of the TMA cations. (a) ρ_{MEM}^{295K} at the site of TMA1. (b) ρ_{MEM}^{350K} at the site of TMA1. (c) ρ_{MEM}^{295K} at the site of TMA2. (d) ρ_{MEM}^{350K} at the site of TMA2. Contour intervals are $0.1e/\text{\AA}^3$ with a cut-off at $10e/\text{\AA}^3$.

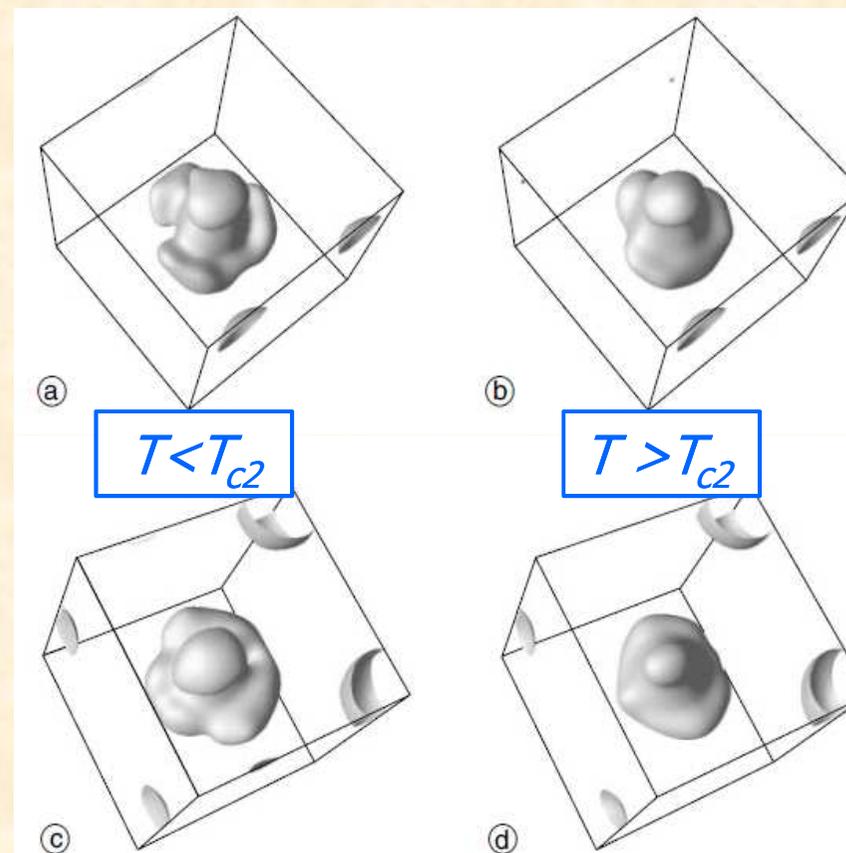


Fig. 8. Perspective view of constant density surfaces of the electron densities around the TMA groups. (a) ρ_{MEM}^{295K} around TMA1. (b) ρ_{MEM}^{350K} around TMA1. (c) ρ_{MEM}^{295K} around TMA2. (d) ρ_{MEM}^{350K} around TMA2. The plotted surfaces correspond to an electron density of $0.7 e/\text{\AA}^3$. They were generated with the program OPENDX [20].

- o M. Yashima *et al.* : chemins de conduction ionique à haute T dans un oxyde K_2NiF_4

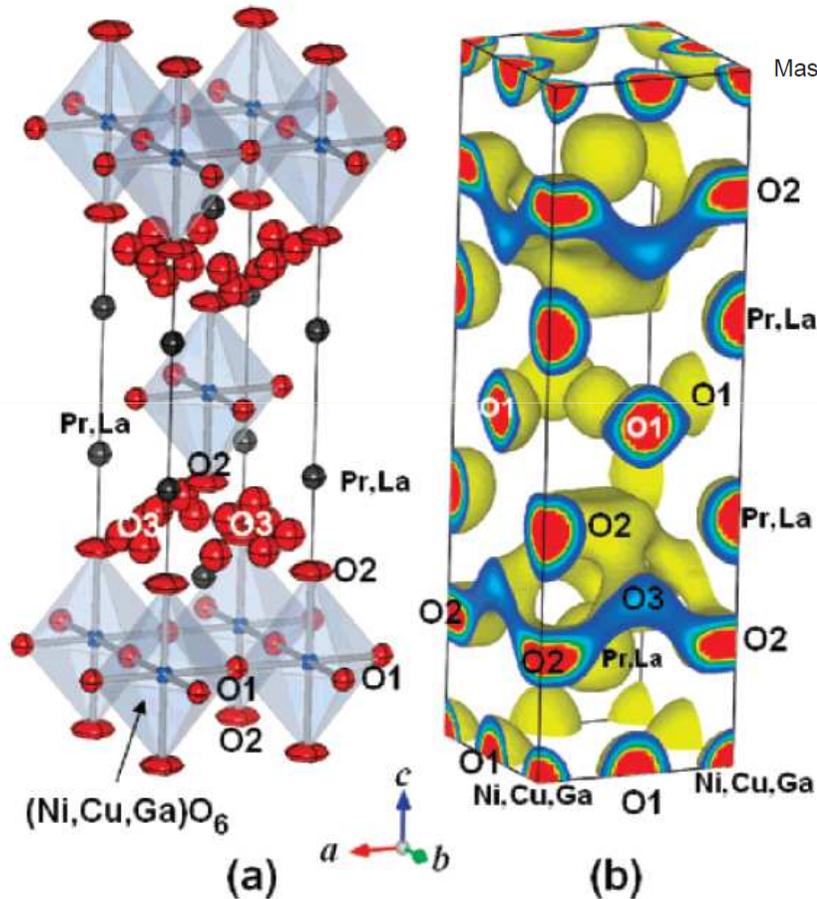


Figure 1. (a) Refined crystal structure and isosurface of nuclear density at $0.05 \text{ fm } \text{Å}^{-3}$ of the mixed oxide-ionic and electronic conductor $(\text{Pr}_{0.9}\text{La}_{0.1})_2(\text{Ni}_{0.74}\text{Cu}_{0.21}\text{Ga}_{0.05})\text{O}_{4+\delta}$ determined *in situ* at $1015.6 \text{ }^\circ\text{C}$. Unit cell: Tetragonal $I4/mmm$, $a = 3.875(3) \text{ Å}$ and $c = 12.738(9) \text{ Å}$.

Structural Disorder and Diffusional Pathway of Oxide Ions in a Doped Pr_2NiO_4 -Based Mixed Conductor

Masatomo Yashima,^{*,†} Makiko Enoki,[‡] Takahiro Wakita,[†] Roushown Ali,^{†,§} Yoshitaka Matsushita,[§] Fujio Izumi,[§] and Tatsumi Ishihara[‡]

J. AM. CHEM. SOC. ■ VOL. 130, NO. 9, 2008 2763

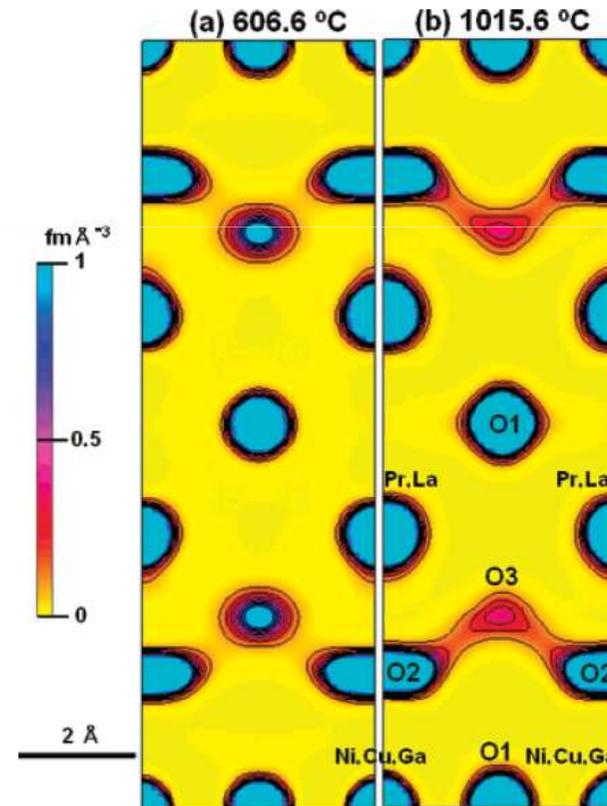


Figure 2. Nuclear density distribution on the (100) plane of the mixed conductor $(\text{Pr}_{0.9}\text{La}_{0.1})_2(\text{Ni}_{0.74}\text{Cu}_{0.21}\text{Ga}_{0.05})\text{O}_{4+\delta}$ at (a) $606.6 \text{ }^\circ\text{C}$ and (b) $1015.6 \text{ }^\circ\text{C}$. Contour lines from 0.1 to 1.0 by the step of $0.1 \text{ fm } \text{Å}^{-3}$.

- 'MEM-based Pattern Fitting' (MPF; programme Rietan-FP) :

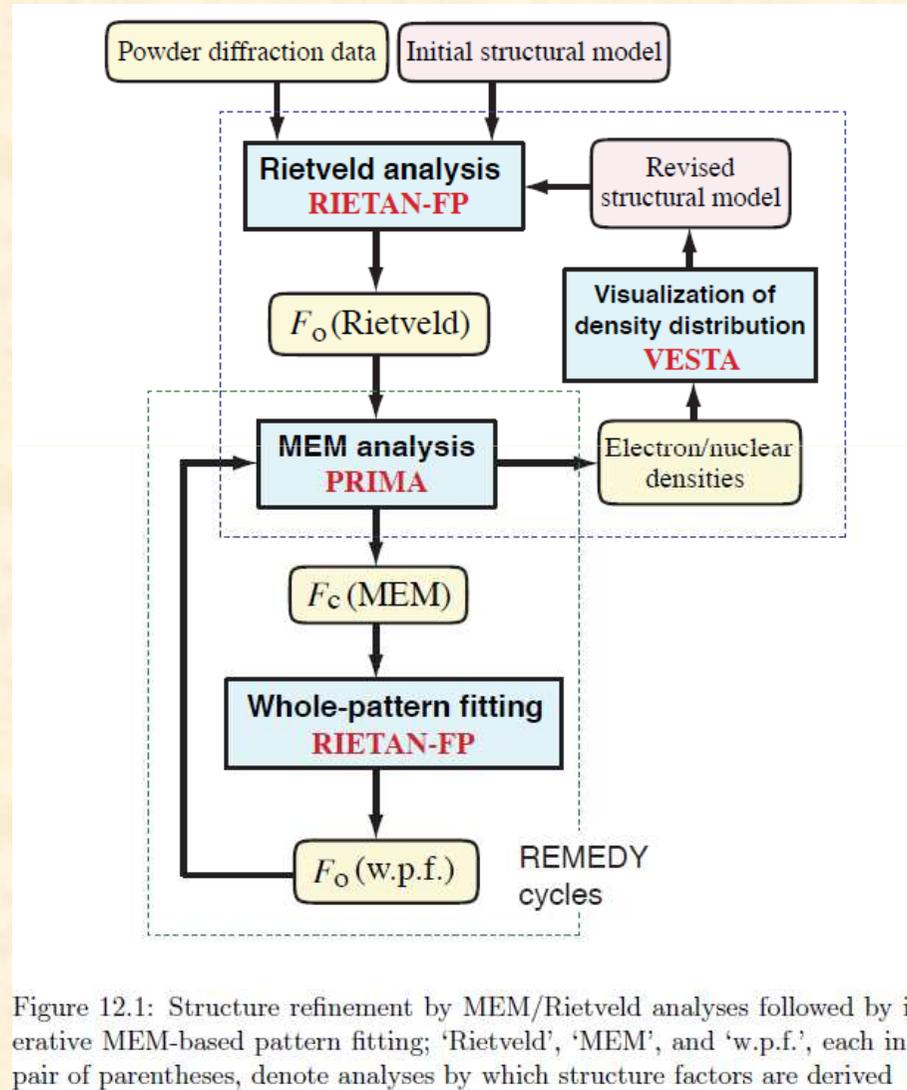


Figure 12.1: Structure refinement by MEM/Rietveld analyses followed by iterative MEM-based pattern fitting; 'Rietveld', 'MEM', and 'w.p.f.', each in a pair of parentheses, denote analyses by which structure factors are derived

- **'Maximum Entropy in Action'**, Ed. by B. Buck & V.A. MacAulay, Clarendon Press, Oxford (1991)
- **'Image Restoration by a Powerful Maximum Entropy Method'** by S.F. Burch, S.F. Gull, J. Skilling, *Computer vision, graphics, and image processing* **23**, 113-128 (1983)
- **'Maximum Entropy Theory'** by A. K. Livesey & J. Skilling, *Acta Cryst.* (1985). **A41**, 113-122
- **'Image reconstruction from incomplete and noisy data'** by S.F. Gull & G.J. Daniell, *Nature* (1978) **272**, 686-690
- **'The maximum entropy method'** by J. Skilling, *Nature* (1984) **309**, 748-749
- **'Maximum entropy method in image processing'** by S.F. Gull & J. Skilling, *IEE Proceedings* (1984) **131**, 646-659
- **'Maximum entropy image reconstruction: general algorithm'** by J. Skilling & R.K. Bryan, *Mon. Not. R. astr. Soc.* (1984) **211**, 111-124
- **'Maximum Entropy and Bayesian Statistics in Crystallography: a Review of Practical Applications'** by C.J. Gilmore, *Acta Cryst.* (1996). **A52**, 561-589
- **'Axiomatic derivation of the principle of maximum entropy and the principle of minimum cross-entropy'** by J.E. Shore & R.W. Johnson, *IEEE transactions on information theory* (1980) **IT-26**, 26-37
- **'Bayesian methods: general background – An introductory tutorial'** by E.T. Jaynes, p. 1-25 in 'Maximum Entropy and Bayesian Methods in Applied Statistics', J.H. Justice Editor, Cambridge University Press (1985)
- **'Monkeys, kangaroos, and N'** by E.T. Jaynes, in 'Maximum Entropy and Bayesian Methods in Applied Statistics', J.H. Justice Editor, Cambridge University Press (1986)
- **'The maximum entropy method in accurate charge-density studies'** by S. van Smaalen & J. Netzel, *Phys. Scr.* **79** (2009) 048304
- **'The prior-derived F constraints in the maximum-entropy method'** by L. Palatinus & S. van Smaalen, *Acta Cryst.* (2005). **A61**, 363-372
- **'The maximum-entropy method in superspace'** by S. van Smaalen, L. Palatinus, M. Schneider, *Acta Cryst.* (2003). **A59**, 459-469
- **'The generalized F constraint in the maximum-entropy method – a study on simulated data'** by L. Palatinus & S. van Smaalen, *Acta Cryst.* (2002). **A58**, 559-567
- **'Incommensurate modulation made visible by the maximum entropy method in superspace'** by L. Palatinus & S. van Smaalen, *Z. Kristallogr.* **219** (2004), 719-729