Princip maximální entropie

• entropie (Shannon 1948)

$$S = -\sum_{i=1}^{M} p_i \ln p_i$$

$$S = -\int p(x) \ln p(x)\, \mathrm{d}x$$

• zobecněná entropie (Jaynes 1963)

$$S = -\sum_{i=1}^{M} p_i \ln \frac{p_i}{m_i}$$

$$S = -\int p(x) \ln \frac{p(x)}{m(x)}\, \mathrm{d}x$$

• **princip maximální entropie:**
jako apriorní rozdělení bereme rozdělení s maximální entropií

$m(x)$ Lebesqueova míra

zaručuje invarianci entropie při transformaci

$$x \to y = h(x)$$

Princip maximální entropie

- normalizační podmínka

$$S = -\sum_{i=1}^{M} p_i \ln \frac{p_i}{m_i} \qquad \sum_{i=1}^{M} p_i = 1$$

- Lagrangeovy multiplikátory

$$F = -\sum_{i=1}^{M} p_i \ln \frac{p_i}{m_i} + \lambda_0 \left(1 - \sum_{i=1}^{M} p_i \right)$$

$$\frac{\partial F}{\partial p_j} = -\ln \frac{p_j}{m_j} - 1 - \lambda_0 \longrightarrow p_j = m_j e^{-(1+\lambda_0)}$$

$$\sum_{i=1}^{M} p_i = 1 \longrightarrow \lambda_0 = -1$$

$$p_j = m_j$$

pokud jsou všechny výsledky stejně pravděpodobné $\longrightarrow$ $p_j = \frac{1}{M}$

Princip maximální entropie

- známe odhad střední hodnoty μ

$$S = -\sum_{i=1}^{M} p_i \ln \frac{p_i}{m_i} \qquad \sum_{i=1}^{M} p_i = 1 \qquad \sum_{i=1}^{M} x_i p_i = \mu$$

- Lagrangeovy multiplikátory

$$F = -\sum_{i=1}^{M} p_i \ln \frac{p_i}{m_i} + \lambda_0 \left(1 - \sum_{i=1}^{M} p_i \right) + \lambda_1 \left(\mu - \sum_{i=1}^{M} x_i p_i \right)$$

$$\frac{\partial F}{\partial p_j} = -\ln \frac{p_j}{m_j} - 1 - \lambda_0 - \lambda_1 x_j \longrightarrow p_j = m_j e^{-(1+\lambda_0)} e^{-\lambda_1 x_j}$$

$$\sum_{i=1}^{M} p_i = 1 \longrightarrow \lambda_0 = -1$$

$$\sum_{i=1}^{M} x_i p_i = \mu \longrightarrow \lambda_1 = \frac{1}{\mu}$$

$$p(x) = \frac{1}{\mu} e^{-\frac{x}{\mu}}$$

Princip maximální entropie

- známe odhad rozptylu σ^2

$$S = -\sum_{i=1}^{M} p_i \ln \frac{p_i}{m_i} \qquad \sum_{i=1}^{M} p_i = 1 \qquad \sum_{i=1}^{M} (x_i - \mu)^2 p_i = \sigma^2$$

- Lagrangeovy multiplikátory

$$F = -\sum_{i=1}^{M} p_i \ln \frac{p_i}{m_i} + \lambda_0 \left(1 - \sum_{i=1}^{M} p_i \right) + \lambda_1 \left(1 - \sum_{i=1}^{M} (x_i - \mu)^2 p_i \right)$$

$$\frac{\partial F}{\partial p_j} = -\ln \frac{p_j}{m_j} - 1 - \lambda_0 - \lambda_1 (x_j - \mu)^2 \longrightarrow p_j = m_j e^{-(1+\lambda_0)} e^{-\lambda_1 (x_j - \mu)^2}$$

$$\sum_{i=1}^{M} p_i = 1 \longrightarrow \lambda_0 = -1$$

$$\sum_{i=1}^{M} (x_i - \mu)^2 p_i = \sigma^2 \longrightarrow \lambda_1 = \frac{1}{2\sigma^2}$$

$$p(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left[-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2} \right]$$

Princip maximální entropie

- entropie

$$S = -\int p(x) \ln \frac{p(x)}{m(x)} \mathrm{d}x$$

- vazby

$$\langle f_k(x) \rangle = \int f_k(x) p(x)\, dx, \quad k = 1, 2, \ldots$$

- princip maximální entropie

$$p(x) = \frac{m(x)}{Z} \exp\left[-\sum_{k=1}^{K} \lambda_k f_k(x) \right]$$

$$Z = \int m(x) \exp\left[-\sum_{k=1}^{K} \lambda_k f_k(x) \right] \mathrm{d}x$$

procedura aktualizace informace:

pokud získáme novou hodnotu $\langle f_j(x) \rangle$

1. přenásobit $p(x)$ faktorem $\exp\left(-\lambda_j f_j(x)\right)$

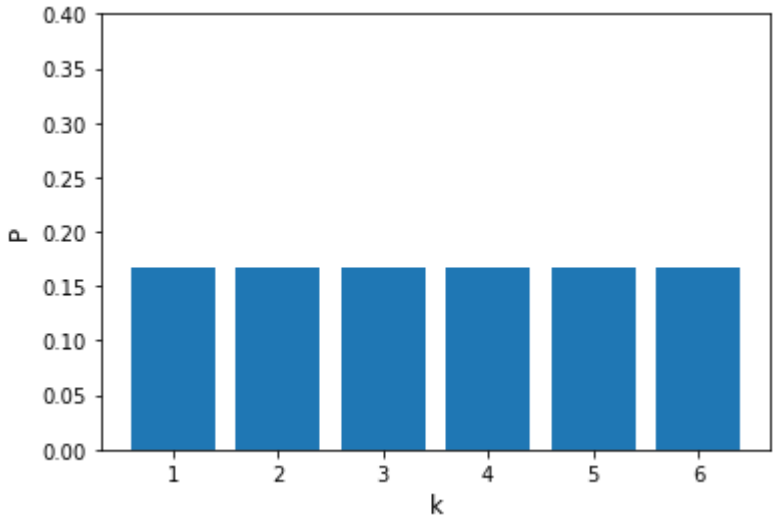
2. renormalizovat $p(x)$

Princip maximální entropie – příklad házení kostkou

- prostor jevů $\Omega = \{x_1, x_2, x_3, x_4, x_5, x_6\} = \{1,2,3,4,5,6\}$
- entropie $$S = -\sum_{i=1}^{M} p_i \ln \frac{p_i}{m_i}$$

1. o kostce nevíme nic $$\sum_{i=1}^{M} p_i = 1$$

$$p_i = \frac{1}{M}$$

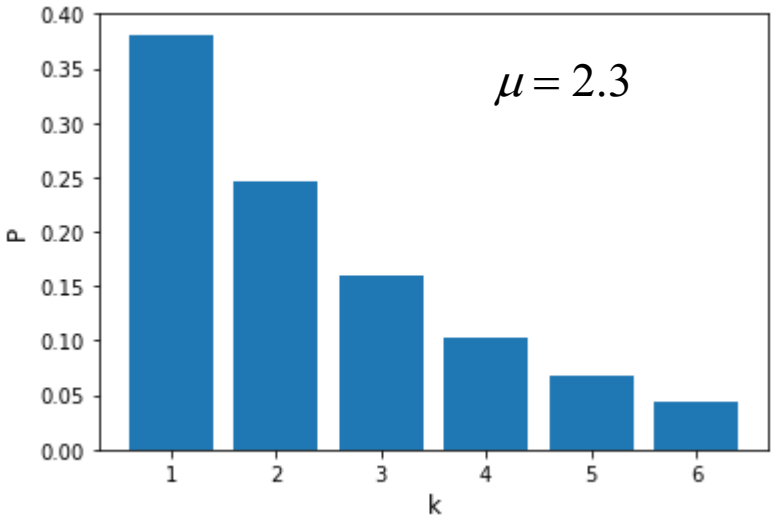


Princip maximální entropie – příklad házení kostkou

- prostor jevů $\Omega = \{x_1, x_2, x_3, x_4, x_5, x_6\} = \{1,2,3,4,5,6\}$
- entropie $$S = -\sum_{i=1}^{M} p_i \ln \frac{p_i}{m_i}$$

2. víme, že očekávaná hodnota při hodu kostkou je μ $$\sum_{i=1}^{M} p_i = 1 \qquad \sum_{i=1}^{M} x_i p_i = \mu$$

$$p_i = \frac{1}{\mu} \exp\left(-\frac{x_i}{\mu}\right)$$

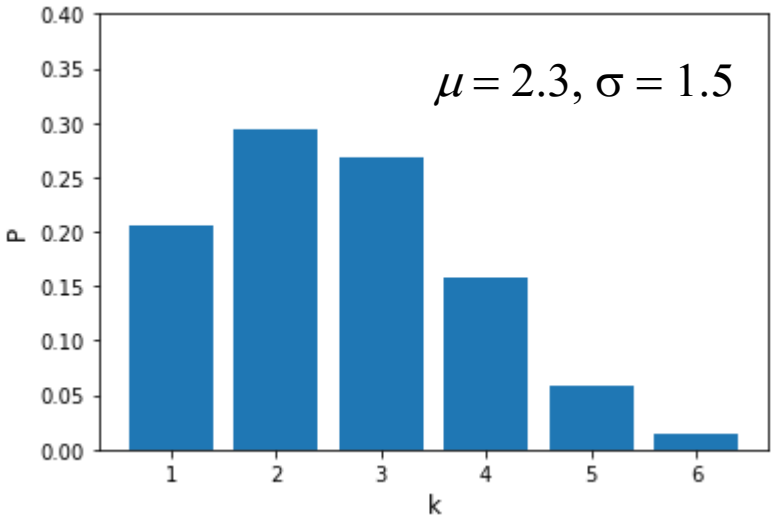


Princip maximální entropie – příklad házení kostkou

- prostor jevů $\Omega = \{x_1, x_2, x_3, x_4, x_5, x_6\} = \{1,2,3,4,5,6\}$
- entropie $S = -\sum_{i=1}^{M} p_i \ln \frac{p_i}{m_i}$

3. víme, že očekávaná hodnota při hodu kostkou je μ a standardní odchylka je σ

$$p_i = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left[-\frac{(x_i - \mu)^2}{2\sigma^2}\right] \qquad \sum_{i=1}^{M} p_i = 1 \qquad \sum_{i=1}^{M} (x_i - \mu)^2 = \sigma^2$$



Metoda nejmenších čtverců a maximální věrohodnosti

- Bayesův teorém

$$f(\theta|D_N) = \frac{P(D_N|\theta) f(\theta)}{P(D_N)}$$

- věrohodnost $L(\theta, D_N) = P(D_N|\theta)$

- pokud je $f(\theta) = \text{konst.} \Rightarrow$ $f(\theta|D_N) \propto L(\theta, D_N)$ **metoda maximální věrohodnosti**

- pokud známe neurčitosti naměřených hodnot

$$f(\theta|D_N) \propto \exp\left[-\sum_{i=1}^{N} \frac{(y_i - \theta)^2}{2\sigma_i^2}\right]$$ **metoda nejmenších čtverců**

Metoda nejmenších čtverců

• bylo provedeno N měření veličiny μ s různou přesností

$x_i \pm \sigma_i \qquad i = 1,2,\ldots, N$

• jaký je nejlepší odhad veličiny μ?

• princip maximální entropie ⟶ Gaussián

$$f\left(\mu \middle| \{x_i, \sigma_i\}\right) \propto \exp\left[-\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\left(\frac{x_i - \mu}{\sigma_i}\right)^2\right]$$

$$\langle x \rangle \equiv \frac{\sum_{i=1}^{N} \frac{x_i}{\sigma_i^2}}{\sum_{i=1}^{N} \frac{1}{\sigma_i^2}} \qquad \langle \sigma^2 \rangle \equiv \frac{N}{\sum_{i=1}^{N} \frac{1}{\sigma_i^2}}$$

$$f\left(\mu \middle| \{x_i, \sigma_i\}\right) = \frac{\sqrt{N}}{\sqrt{2\pi\langle \sigma^2 \rangle}} \exp\left[-\frac{N\left(\mu - \langle x \rangle\right)^2}{2\langle \sigma^2 \rangle}\right]$$

$$\mu_0 = \langle x \rangle \qquad \sigma_{\mu_0} = \sqrt{\frac{\langle \sigma^2 \rangle}{N}}$$

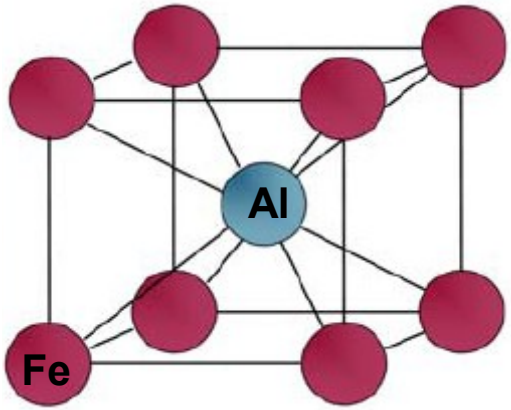
Příklad – aktivační energie vzniku vakancí v Fe_3Al

- termodynamicky rovnovážná koncentrace vakancí

$$c_v(T) = \exp\left(\frac{S_f}{k}\right)\exp\left(-\frac{E_f}{kT}\right)$$

- S_f – formační entropie (změna entropie při vzniku vakance)
- E_f – aktivační energie (energie potřebná pro vytvoření vakance)

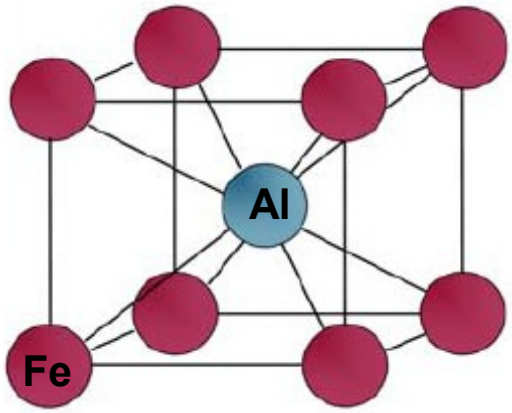
- Fe-Al (B2 fáze)



Příklad – aktivační energie vzniku vakancí v Fe_3Al

- Fe-Al (B2 fáze)

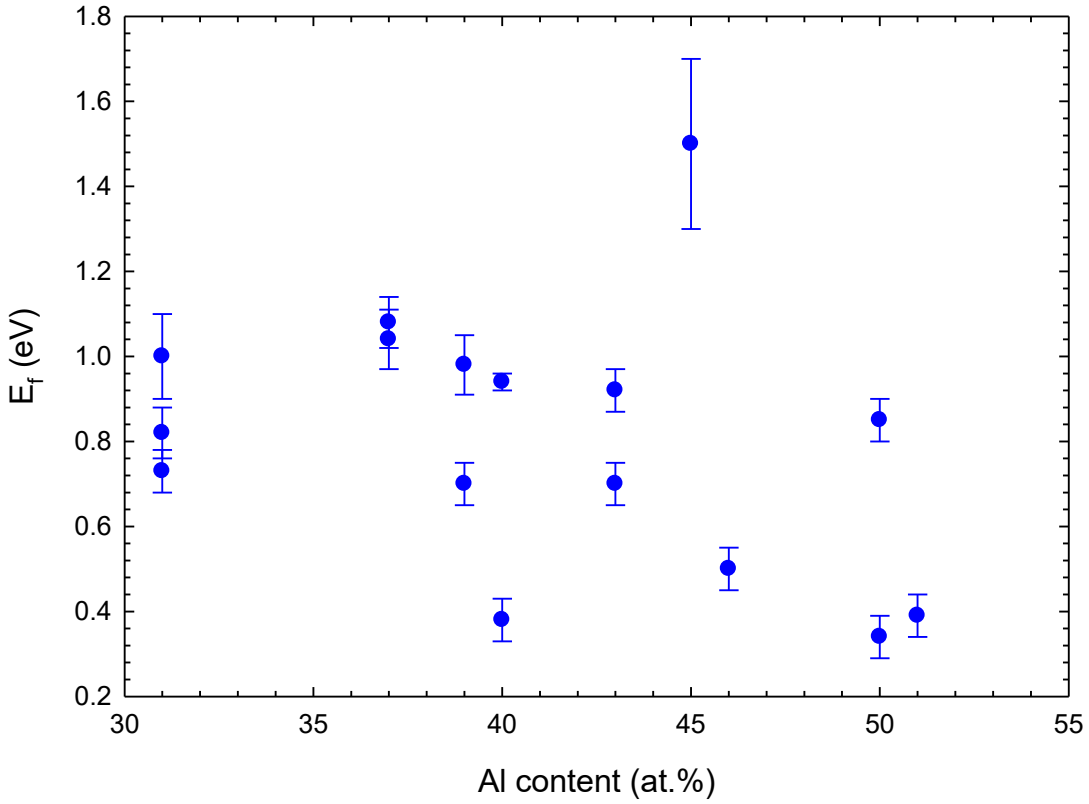
$$E_{f_i} \pm \sigma_i \qquad i = 1, 2, \ldots N$$



$$\left\langle E_f \right\rangle = \frac{\sum_{i=1}^{N} \frac{E_{f_i}}{\sigma_i^2}}{\sum_{i=1}^{N} \frac{1}{\sigma_i^2}}$$

$$\sigma_{E_f} = \sqrt{\frac{\left\langle \sigma^2 \right\rangle}{N}} = \left(\sum_{i=1}^{N} \frac{1}{\sigma_i^2} \right)^{-\frac{1}{2}}$$

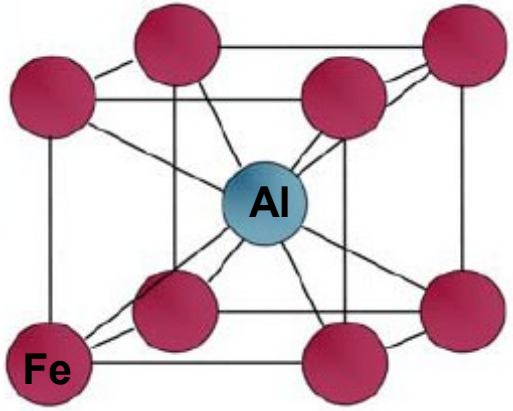
Literatura (PAS, DSC, HV,XRD, dilatometrie)



Příklad – aktivační energie vzniku vakancí v Fe_3Al

- Fe-Al (B2 fáze)

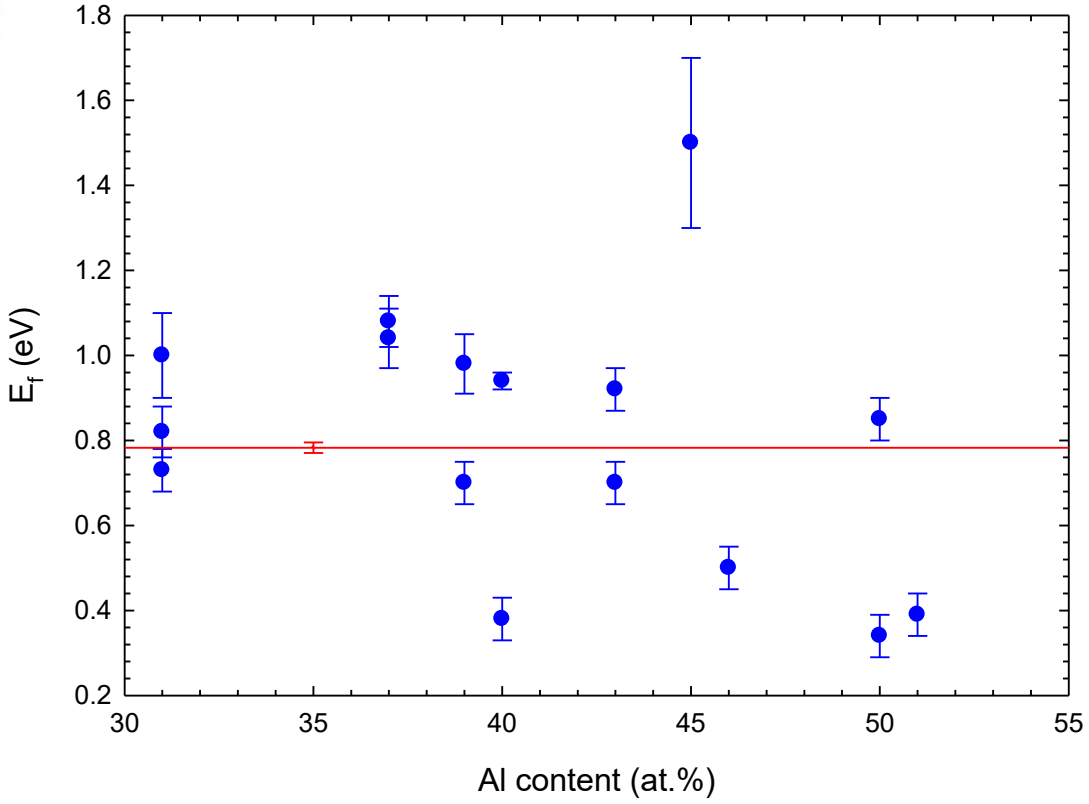
$$E_{f_i} \pm \sigma_i \quad i = 1,2,\ldots N$$



$$\left\langle E_f \right\rangle = \frac{\sum_{i=1}^{N} \frac{E_{f_i}}{\sigma_i^2}}{\sum_{i=1}^{N} \frac{1}{\sigma_i^2}} = 0.783 \text{ eV}$$

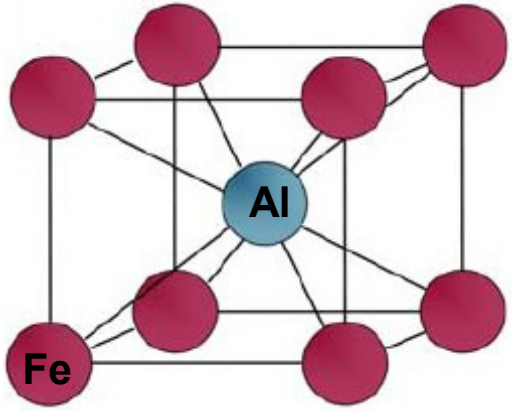
$$\left\langle \sigma \right\rangle = \left(\sum_{i=1}^{N} \frac{1}{\sigma_i^2} \right)^{-\frac{1}{2}} = 0.012 \text{ eV}$$

Literatura (PAS, DSC, HV,XRD, dilatometrie)



Příklad – aktivační energie vzniku vakancí v Fe_3Al

- Fe-Al (B2 fáze)

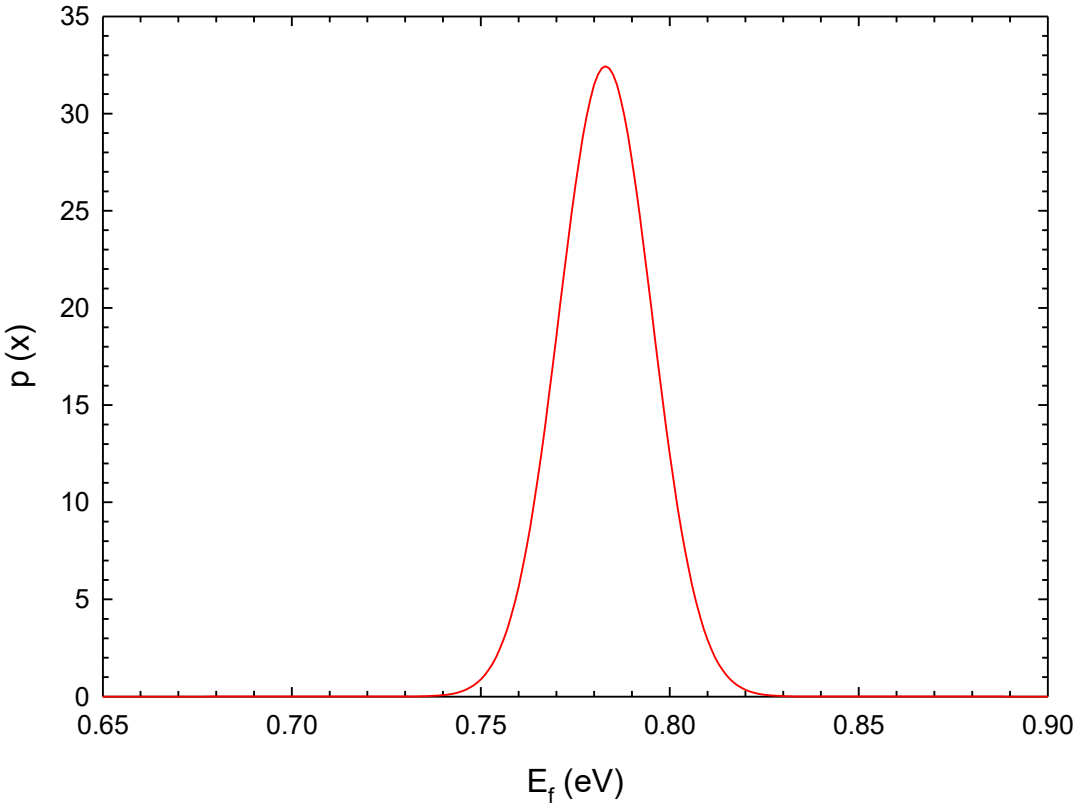


$$\langle E_f \rangle = \frac{\sum_{i=1}^{N} \frac{E_{f_i}}{\sigma_i^2}}{\sum_{i=1}^{N} \frac{1}{\sigma_i^2}} = 0.783 \text{ eV}$$

$$\sigma_{E_f} = \left(\sum_{i=1}^{N} \frac{1}{\sigma_i^2} \right)^{-\frac{1}{2}} = 0.012 \text{ eV}$$

- apriorní hustota pravděpodobnosti

$$f\left(E_f \middle| \{E_{f_i}, \sigma_i\}\right) = \frac{\sqrt{N}}{\sqrt{2\pi\langle\sigma^2\rangle}} \exp\left[-\frac{N\left(E_f - \langle E_{f_i} \rangle\right)^2}{2\langle\sigma^2\rangle} \right]$$



Příklad – aktivační energie vzniku vakancí v Fe_3Al

- termodynamicky rovnovážná koncentrace vakancí

$$c_v(T) = \exp\left(\frac{S_f}{k}\right)\exp\left(-\frac{E_f}{kT}\right)$$

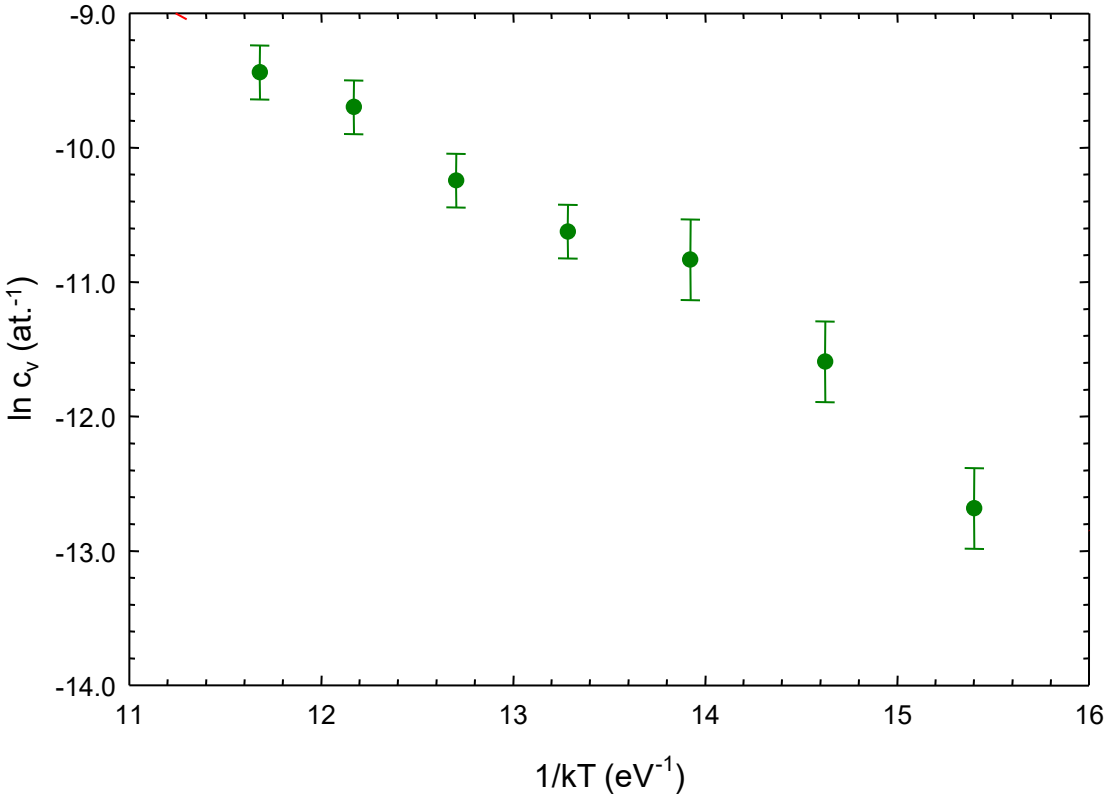
$$\ln c_v(T) = -\frac{E_f}{kT} + \frac{S_f}{k}$$

- věrohodnost

$$L(E_f, S_f | D_N) \propto \exp\left[-\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\frac{\left(y_i + E_f x_i - \frac{S_f}{k}\right)^2}{\sigma_{y_i}^2}\right]$$

$$x_i \equiv \frac{1}{kT_i} \qquad y_i \equiv \ln c_{v,i} \quad \rightarrow \quad \sigma_{y_i} = \frac{1}{c_{v,i}}\sigma_i$$

- Arheniův plot: $\ln c_v$ vs. $1/kT$



Příklad – aktivační energie vzniku vakancí v Fe_3Al

- termodynamicky rovnovážná koncentrace vakancí

$$c_v(T) = \exp\left(\frac{S_f}{k}\right)\exp\left(-\frac{E_f}{kT}\right)$$

$$\ln c_v(T) = -\frac{E_f}{kT} + \frac{S_f}{k}$$

- věrohodnost

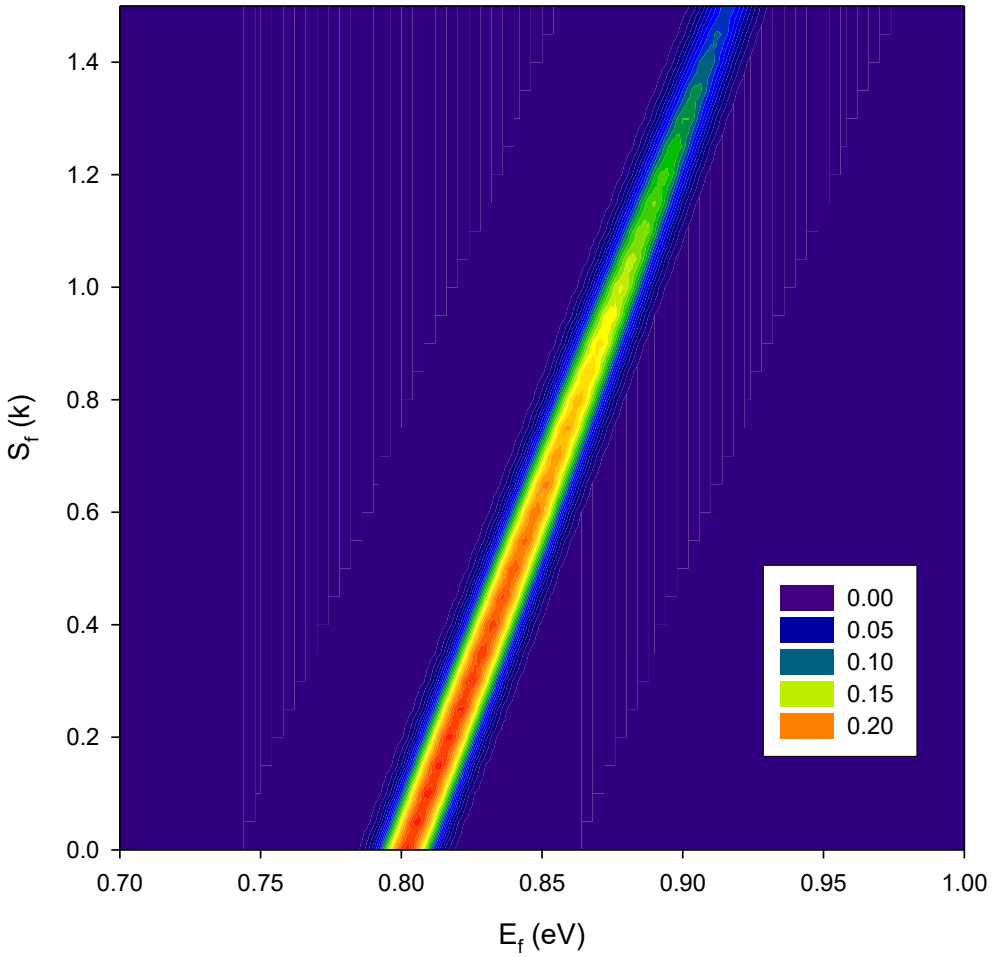
$$L(E_f, S_f | D_N) \propto \exp\left[-\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\frac{\left(y_i + E_f x_i - \frac{S_f}{k}\right)^2}{\sigma_{y_i}^2}\right]$$

$$x_i \equiv \frac{1}{kT_i} \qquad y_i \equiv \ln c_{v,i} \rightarrow \sigma_{y_i} = \frac{1}{c_{v,i}}\sigma_i$$

- maximum

$$E_f = \frac{\langle xy\rangle - \langle x\rangle\langle y\rangle}{\langle x^2\rangle - \langle x\rangle^2} \qquad \sigma_{E_f} = \sqrt{\frac{\langle \sigma_y^2\rangle}{\langle x^2\rangle N}}$$

$$S_f = \frac{\langle y\rangle\langle x^2\rangle - \langle xy\rangle\langle x\rangle}{\langle x^2\rangle - \langle x\rangle^2} \qquad \sigma_{S_f} = k\sqrt{\frac{\langle \sigma_y^2\rangle}{N}}$$



Příklad – aktivační energie vzniku vakancí v Fe_3Al

- termodynamicky rovnovážná koncentrace vakancí

$$c_v(T) = \exp\left(\frac{S_f}{k}\right)\exp\left(-\frac{E_f}{kT}\right)$$

$$\ln c_v(T) = -\frac{E_f}{kT} + \frac{S_f}{k}$$

- věrohodnost

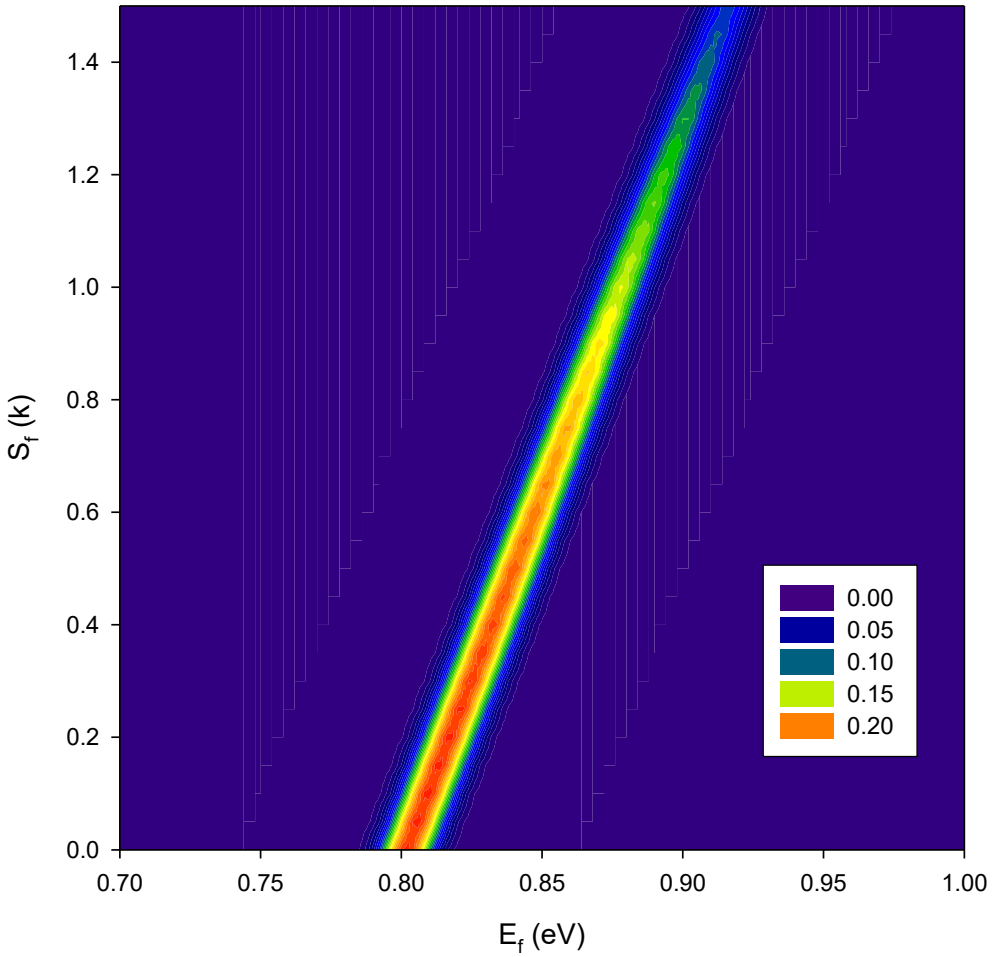
$$L(E_f, S_f | D_N) \propto \exp\left[-\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\frac{\left(y_i + E_f x_i - \frac{S_f}{k}\right)^2}{\sigma_{y_i}^2}\right]$$

$$x_i \equiv \frac{1}{kT_i} \qquad y_i \equiv \ln c_{v,i} \quad \rightarrow \quad \sigma_{y_i} = \frac{1}{c_{v,i}}\sigma_i$$

- maximum

$$E_f = (0.809 \pm 0.007)\,\text{eV}$$

$$S_f = (0.10 \pm 0.09)\,k$$



Příklad – aktivační energie vzniku vakancí v Fe_3Al

- termodynamicky rovnovážná koncentrace vakancí

$$c_v(T) = \exp\left(\frac{S_f}{k}\right)\exp\left(-\frac{E_f}{kT}\right)$$

$$\ln c_v(T) = -\frac{E_f}{kT} + \frac{S_f}{k}$$

- věrohodnost

$$L(E_f, S_f | D_N) \propto \exp\left[-\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\frac{\left(y_i + E_f x_i - \frac{S_f}{k}\right)^2}{\sigma_{y_i}^2}\right]$$

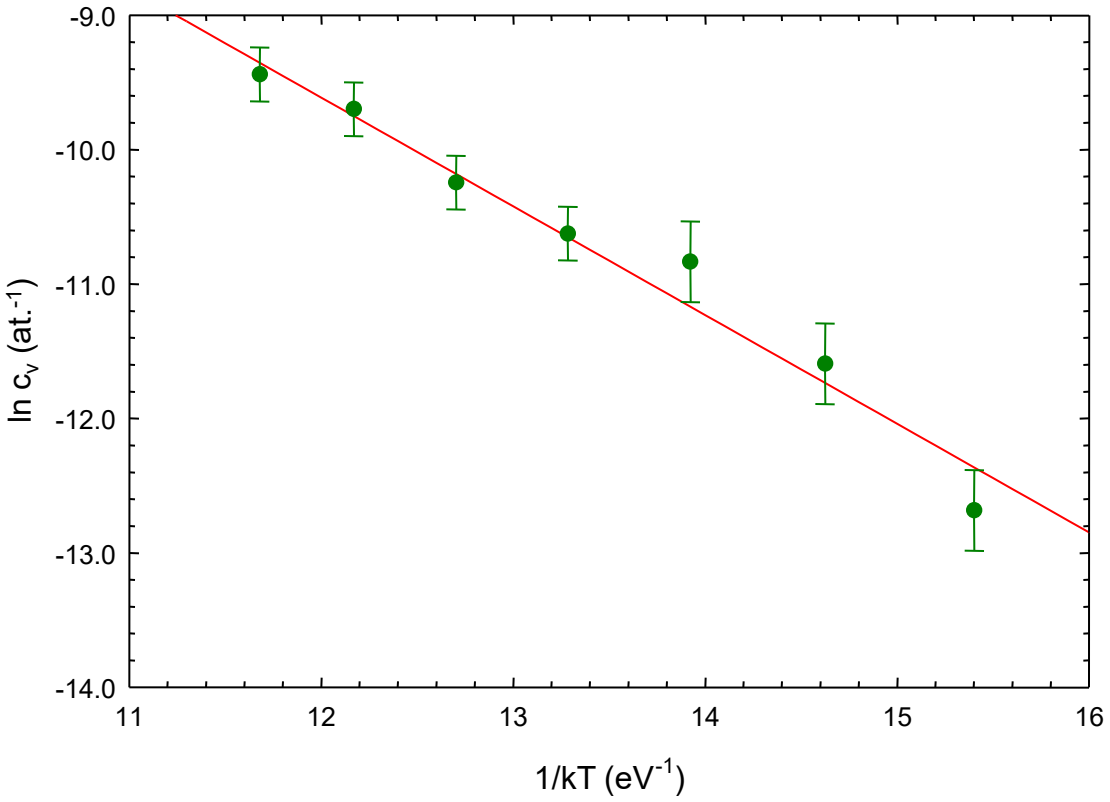
$$x_i \equiv \frac{1}{kT_i} \qquad y_i \equiv \ln c_{v,i} \quad \rightarrow \quad \sigma_{y_i} = \frac{1}{c_{v,i}}\sigma_i$$

- maximum

$$E_f = (0.809 \pm 0.007)\,\text{eV}$$

$$S_f = (0.10 \pm 0.09)\,k$$

- Arheniův plot: $\ln c_v$ vs. $1/kT$



Příklad – aktivační energie vzniku vakancí v Fe_3Al

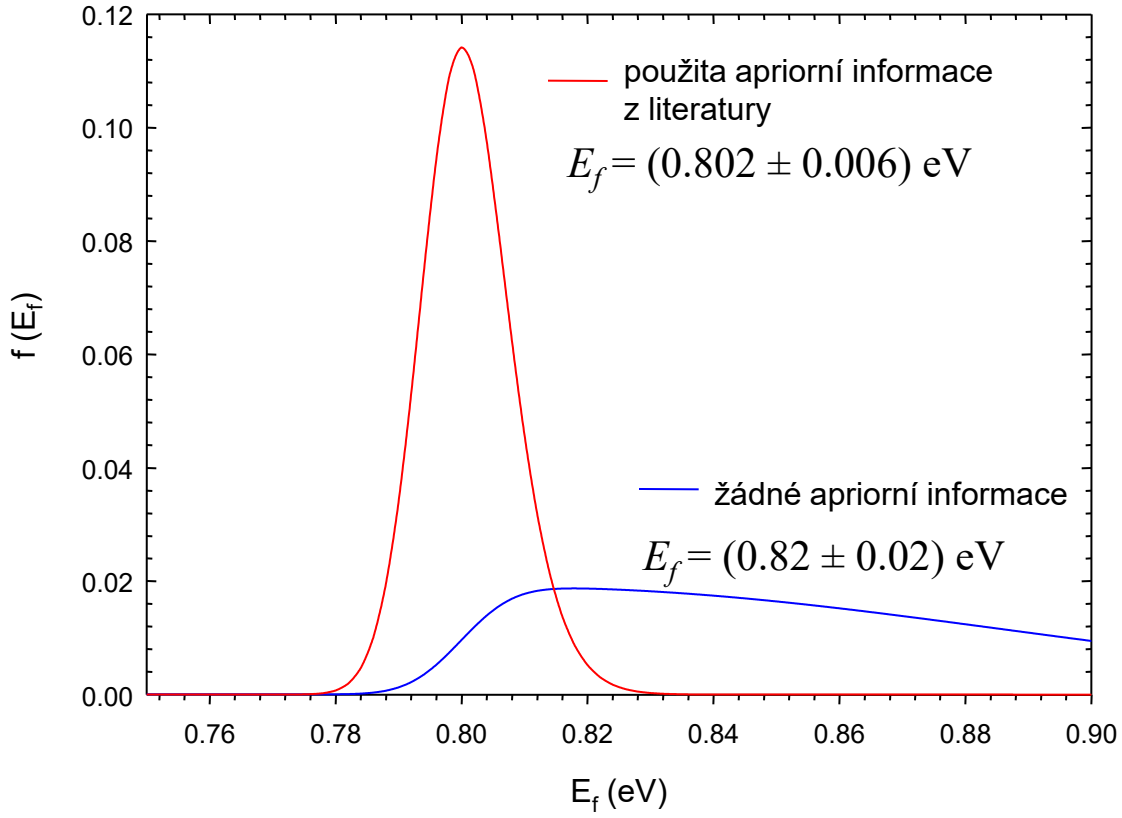
- posteriorní hustota pravděpodobnosti

$$f\left(E_f, S_f | D_N\right) \propto L\left(E_f, S_f | D_N\right) f\left(E_f, S_f\right)$$

- o S_f nevíme nic $\longrightarrow$ $f\left(E_f, S_f\right) \propto \exp\left[-\frac{N\left(E_f - \left\langle E_f \right\rangle\right)^2}{2\left\langle \sigma^2 \right\rangle}\right]$

$$f\left(E_f, S_f | D_N\right) \propto \exp\left[-\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\frac{\left(y_i + E_f x_i - \frac{S_f}{k}\right)^2}{\sigma_{y_i}^2}\right] \exp\left[-\frac{N\left(E_f - \left\langle E_f \right\rangle\right)^2}{2\left\langle \sigma^2 \right\rangle}\right]$$

- marginální hustota pravděpodobnosti: $f\left(E_f | D_N\right) = \int f\left(E_f, S_f | D_N\right) \mathrm{d}S_f$

Příklad – aktivační energie vzniku vakancí v Fe_3Al

- marginální hustota pravděpodobnosti: $f(E_f|D_N) = \int f(E_f, S_f|D_N)\mathrm{d}S_f$