

【序】通常、分子の電子あるいは振動スペクトルの回転構造の解析は、まず、観測された回転遷移の一部を、分子の量子力学的考察により組み立てられるエネルギー準位と光学遷移に関する選択則に基づき帰属し、その帰属を再現するように分子の量子力学的モデル (Hamiltonian) のパラメータを最適化し、さらに、より多くの観測値を満足するようにこの帰属と最適化を繰り返してパラメータの信頼性を向上させていく手法が採られる。近年、この従来の手法とは別に、観測結果の再現を、情報理論に基づくモデルのパラメータの最適化により実行するという手法が提案されている。この手法では、従来の手法では必須であった帰属の重要さは軽減され、スペクトルの解析は、パラメータの取り得る領域を効率良く探索し、観測スペクトルを最も良く再現できるパラメータを探し出すという情報科学におけるパラメータの最適化あるいは探索問題に帰着される。さらに、従来の方法では、パラメータの最適化は、(非)線形最小二乗法による反復法により行われ、反復毎の最小二乗解は、変分により推定されていたが、情報理論に基づく手法では、パラメータの探索の反復は、最適なパラメータを到達するための”学習”といった意味合いになっている。Leo Meerts らのグループでは、情報理論・最適化アルゴリズムのうちの遺伝的アルゴリズム(GA)を用いて、比較的大きな分子の電子スペクトルの複雑な回転構造の解析に取り組んでいる¹⁾。我々も情報理論に基づいたスペクトル解析手法の研究に着手し始めた。本発表では、学習アルゴリズムを用いた解析の有効性や問題点、それに対する対策などについて報告する。

【実験】本研究では、簡単化のため 2 原子分子の電子遷移スペクトルを想定し、その回転構造の解析を試みた。解析では、分子定数のうちの回転定数、および、温度を解析のパラメータとし、既知のパラメータの組により人工的にシミュレートしたスペクトルを使用した (図 1)。解析の評価関数としては、観測スペクトルと推定したパラメータから計算したスペクトルとの差の二乗平均平方根 (RMS) を用いた手法と双方のスペクトルの相関をとる手法を行った。GA の実行には PGAPack Ver1.0²⁾ を用いた。そして遺伝子の表現法にグレイ表現と実数型表現、交叉法としてグレイ表現の場合は一様交叉を、また実数型の場合は BLX- を採用している。これに上記の評価関数を組み込み、実験を行った。

【結果】電子スペクトルの回転構造には、回転定数が小さく、低温であっても構造が密であるものと、逆に、回転定数が大きく、構造が疎で、各々の回転遷移が比較的離れているものがある。これまでの検討では、電子スペクトルの回転構造の解析に関して GA は万能ではなく、このような解析対象とするスペクトルの性質によって、振舞い(パラメータの探索時間)が異なることがわか

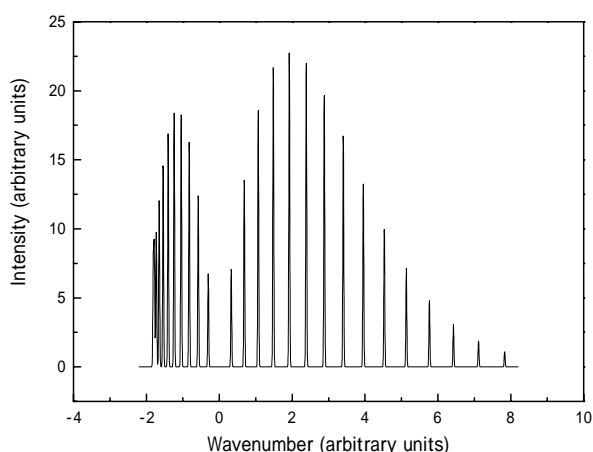


図 1 観測スペクトル(シミュレート)

った。従来の手法では、比較的楽に解析できる前者のスペクトルであっても、今回の GA を用いた手法では、初期値(GA の言葉で言えば、第 0 世代の固体の遺伝子型)によっては最適なパラメータに全く近づくことがなかった。探索空間を狭めて(パラメータの数を減らして、探索空間の次元を下げて)、テスト探索を試みたところ、2つの原因が考えられた。最初の原因は、今回のスペクトルの回転解析問題では、パラメータの探索空間に対して、最適パラメータの領域が極めて小さく、GA では、パラメータの探索時間のほとんどを無駄な探索に費やしているのではないかと、いうことである。この問題は当初から予想されたため、その問題に対して、遺伝的アルゴリズムで採用するアルゴリズムを変更することで対応出来ないかと検討・実験を繰り返してみたが問題の解決には至っていない。第 2 の点は、採用した評価関数に関する問題である。Leo Meerts らは、評価関数としてスペクトルの相関をとる手法を採用している¹⁾。このスペクトルの相関を用いる手法が RMS を採用した場合の挙動とどう異なるかを調査するため、スペクトルの相関を用いた場合のパラメータ空間に対する評価関数値の変化と RMS の場合のそれを比較した(図 2 及び図 3)。これらの図は、温度を固定し、2 原子分子の基底および励起状態の 2 つの回転定数のパラメータ空間に関する相関と RMS を表している。これらの図において最適値(探索ポイント)は、谷の底である($B=0.16414, B'=0.14844$)。図から直感的に分かるように、評価関数に相関を用いた場合は、RMS の場合に比べて、なだらかに変化しており、容易に最適値が探索できることが期待される。一方、RMS を用いる手法では、空間の各所に局所解が存在しているため最適値探索が困難と予想される。我々は現在、Leo Meerts らの手法がどの程度複雑なスペクトルに対して有効であるかを調査し、改善出来る点がないか検討している。また、これと並行して焼き鈍し法(Simulated Annealing)という遺伝的アルゴリズムとは別のアルゴリズムをスペクトルの解析に用いることが出来ないか検討中である。

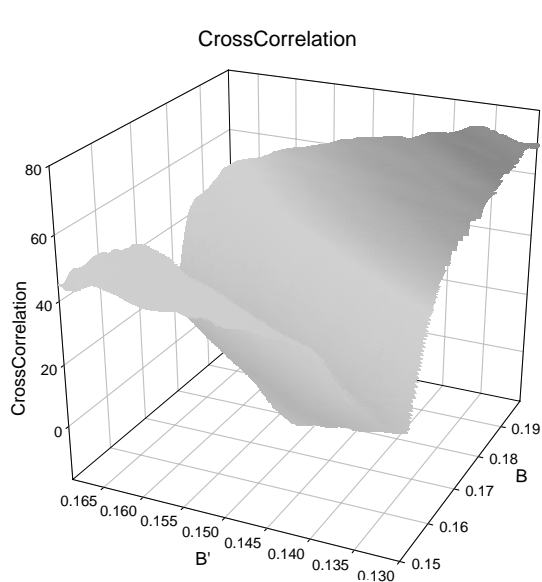


図 2 相関

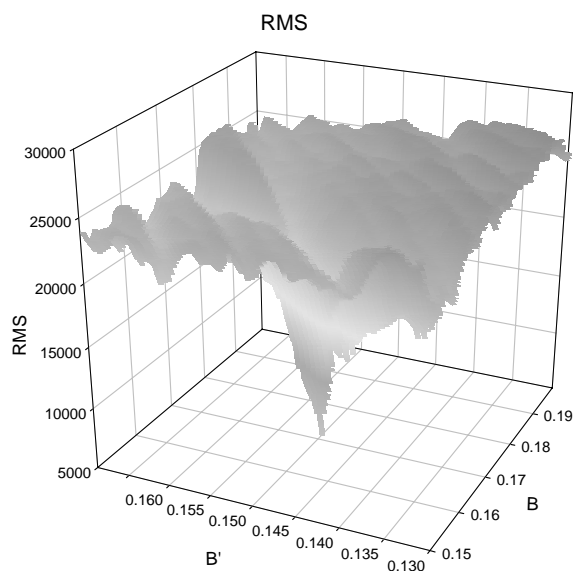


図 3 RMS

参考文献

¹⁾ J. A. Hageman, R. Wehrens, R. de Gelder, W. Leo Meerts, and L. M. C. Buydens, *J. Chem. Phys.* **113**, 7955 (2000).

²⁾ D. Levine, PGAPack V1.0.