

[文章编号] 1673-2944(2016)06-0053-04

基于高斯混合模型自适应肤色识别算法

任民宏, 鲁秋菊

(陕西理工大学 数学与计算机科学学院, 陕西 汉中 723000)

[摘 要] 肤色识别是色情图像识别、人脸检测等图像处理技术的关键步骤,肤色识别效果的好坏直接影响相关图像处理技术的效果。图像中存在干扰因素时基于单高斯模型的肤色识别效果不佳,为了解决这个问题,在 YCbCr 色度空间基础上,提出了基于高斯混合模型自适应肤色识别算法。实验表明该算法识别效率较高,能较好地识别存在干扰因素图像中的肤色,具有一定的实用性。

[关 键 词] 高斯混合模型; 自适应; 肤色识别

[中图分类号] TP391.41

[文献标识码] A

肤色是人体表面最显著的特征之一,被广泛应用于色情图像识别、人脸检测和手势识别等。文献[1]详细讨论了肤色在 YCbCr 色度空间上具有良好的聚类特性,适合使用高斯模型作为肤色模型,肤色识别的过程就是计算图像在 YCbCr 色度空间上关于 (Cb, Cr) 分量的高斯分布概率密度函数值,如果该值大于给定的阈值,则认为 (Cb, Cr) 是肤色像素,否则不是肤色像素。高斯模型分为单高斯模型和高斯混合模型,单高斯模型计算量小,识别效率高,因而在肤色识别中通常采用单高斯模型。但是当图像中存在干扰因素时,基于单高斯模型的肤色识别效果不佳。人类的肤色因不同人种有一定的差异,如果阈值取得太大,许多皮肤区域将无法检出,造成漏检;若阈值取得太小,肤色的数量就会增加,并有部分非肤色像素加入,起不到排除非肤色点的作用^[1]。针对这些情况,本文在 YCbCr 色度空间基础上,提出了基于高斯混合模型自适应肤色识别算法,既解决了单高斯模型的肤色识别效果不佳的问题,又避免了采用固定阈值过大或过小造成的错检或漏检。

1 高斯混合模型

肤色识别必须选择合适的色度空间,本文算法采用 YCbCr 色度空间。YCbCr 色度空间中 Y、Cb、Cr 分量与 RGB 色度空间中的 R、G、B 分量的关系如下:

$$\begin{bmatrix} Y \\ Cb \\ Cr \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0.299\ 0 & 0.587\ 0 & 0.114\ 0 \\ -0.168\ 7 & -0.331\ 3 & 0.500\ 0 \\ 0.500\ 0 & -0.418\ 7 & -0.081\ 3 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} R \\ G \\ B \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 \\ 128 \\ 128 \end{bmatrix} \quad (1)$$

实验表明,在 YCbCr 色度空间上,肤色在 CbCr 平面的分布呈现良好的聚类特性,且统计分布满足^[2]

$$77 \leq Cb \leq 127,$$

收稿日期:2016-07-29 修回日期:2016-09-18

基金项目:陕西省教育厅专项科研计划项目(15JK1134)

作者简介:任民宏(1970—),男,陕西省洋县人,陕西理工大学副教授,主要研究方向为计算机图形图像处理;鲁秋菊(1982—),女,陕西省汉中市人,陕西理工大学讲师,硕士,主要研究方向为计算机图形图像处理。

$$133 \leq Cr \leq 173,$$

肤色这种聚类特性符合高斯分布特征,可用高斯模型来描述。单高斯模型虽然计算量小,识别效率高,但是当图像中存在干扰因素时,基于单高斯模型的肤色识别效果不佳,因而在本文的算法中采用高斯混合模型。

在 YCbCr 色度空间上,像素 $X(Cb, Cr)$ 在肤色分布空间中是肤色的概率为

$$P(X) = \sum_{j=1}^M W_j G_j(X, U_j, C_j), \quad (2)$$

其中 M 为单高斯模型数量(已知), W_j 为第 j 个单高斯模型的权值,且 $\sum_{j=1}^M W_j = 1, 0 \leq W_j \leq 1$, $G_j(X, U_j, C_j)$ 的定义为

$$G_j(X, U_j, C_j) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} |C_j|} \exp \left[-\frac{1}{2} (X - U_j) C_j^{-1} (X - U_j)^T \right], \quad (3)$$

式中 U_j 为第 j 个单高斯模型的均值向量, C_j 为第 j 个单高斯模型的协方差矩阵。

要根据式(2)计算像素 $X(Cb, Cr)$ 在肤色分布空间中是肤色的概率,必须确定式(2)中的参数 W_j 、 U_j 、 C_j 。通常,采用 EM(期望值最大)算法进行参数估计,假设训练样本中像素数量为 N ,其步骤如下:

(1)用 K -均值聚类算法对训练样本聚类,各类的均值作为 U_j 的初值,并计算各类的协方差矩阵,作为 C_j 的初值,各类样本数占总训练样本数的比例作为 W_j 的初值;

(2)分别按照式(4)——(6)更新权值、均值和协方差矩阵:

$$\text{令 } \alpha_{ij} = \frac{W_j G_j(X_i, U_j, C_j)}{\sum_{l=1}^M W_l G_l(X_i, U_l, C_l)}, \text{ 则}$$

$$W_j = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \alpha_{ij}, \quad (4)$$

$$U_j = \frac{\sum_{i=1}^N \alpha_{ij} X_i}{\sum_{i=1}^N \alpha_{ij}}, \quad (5)$$

$$C_j = \frac{\sum_{i=1}^N \alpha_{ij} (X_i - U_j) (X_i - U_j)^T}{\sum_{i=1}^N \alpha_{ij}}; \quad (6)$$

(3)不断地迭代第(2)步,重复更新第(2)步中的 3 个参数值,直到每个参数的变化不再显著,即 $|\theta_2 - \theta_1| < \varepsilon$, θ_2 为更新后的参数值, θ_1 为更新前的参数值, ε 通常取 10^{-5} 。

2 阈值的确定

用高斯混合模型计算出每个像素是肤色的概率后,就要根据阈值确定哪些像素是肤色像素,哪些像素不是肤色像素。当一个像素是肤色的概率大于阈值时,认为是肤色像素,否则认为不是肤色像素。合适的阈值是正确识别肤色的关键,人类的肤色因不同人种或受外界光线的影响存在一定的差异,如果采用固定的阈值,势必会造成肤色像素的错检或漏检,目前国内外学者针对这一问题做了大量的研究。文献[1]提出了自适应阈值法,确定阈值的方法是让阈值在一定范围内变化,并记录下每次阈值变化时属于肤色像素数量的变化,然后找出属于肤色像素数量变化最小时的那个阈值作为最优阈值。这种确定阈值的方法虽然能确定出最优阈值,但要多次计算肤色像素数量,会影响识别肤色的效率。笔者在实验中发现,不同人种的肤色或肤色受外界光线的影响后,像素是肤色的概率值会有所变化,因而可以根据整幅图像所有像素是肤色的概率平均值确定阈值,当这个概率平均值处于一个范围时,指定一个阈值。实验选用了 200 多幅黄色人种肤色图片作为训练样本,经多次试验,确定的阈值如下:当概率平均值大

于 0.000 5 时阈值取 0.000 012,否则当概率平均值大于 0.000 055 时阈值取 0.000 000 001 2,否则阈值取 0.000 000 000 000 001 2。

3 肤色识别

3.1 图像预处理

由于图像容易受高频噪音的影响,因而在肤色识别前应对图像进行降噪处理,一般采用低通滤波器进行滤波处理达到降噪目的,低通滤波器的冲击响应矩阵为

$$\boldsymbol{h} = \frac{1}{9} \begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \end{bmatrix}。$$

另外,如果图像受环境光的影响,彩色图像经常发生彩色偏移,这时直接应用高斯混合模型来识别肤色,结果会出现较大偏差。本文采用 Gray World 彩色均衡方法^[3]来消除这种彩色偏移,该方法的步骤如下:

- (1)计算图像 3 个分量 R 、 G 、 B 各自的平均值,分别记为 $\text{avg}R$ 、 $\text{avg}G$ 、 $\text{avg}B$;
- (2)计算图像的平均灰度值

$$\text{avgGray} = \frac{\text{avg}R + \text{avg}G + \text{avg}B}{3};$$

(3)令 $aR = \frac{\text{avgGray}}{\text{avg}R}$, $aG = \frac{\text{avgGray}}{\text{avg}G}$, $aB = \frac{\text{avgGray}}{\text{avg}B}$,对于图像中的每个像素 I ,调整其 R 、 G 、 B 三个分量 I_R 、 I_G 、 I_B ,使得

$$I_R = I_R \times aR, \quad I_G = I_G \times aG, \quad I_B = I_B \times aB;$$

(4)将图像各个像素的 R 、 G 、 B 三个分量值调整到允许的范围之内。例如对于 24 位真彩色图像,令 $factor$ 为图像中所有 R 、 G 、 B 三个分量中的最大值,令 $factor = \frac{factor}{255}$,如果 $factor > 1$,则对于图像中的每个像素 I ,调整其 R 、 G 、 B 三个分量 I_R 、 I_G 、 I_B ,使得

$$I_R = \frac{I_R}{factor}, \quad I_G = \frac{I_G}{factor}, \quad I_B = \frac{I_B}{factor}。$$

3.2 肤色区域分割

肤色识别的目的就是要将肤色区域从图像中分割出来,肤色区域分割就是在 YCbCr 空间中判断图像中哪些像素是肤色,哪些像素不是肤色,并把肤色像素用 1 表示,非肤色像素用 0 表示。其过程如下:

- (1)按照 3.1 中描述的图像预处理方法对彩色图像进行预处理;
- (2)按照式(1)将预处理后的彩色图像转换为 YCbCr 空间中的图像;
- (3)按照式(2)计算图像中的每个像素是肤色的概率,并计算整幅图像所有像素是肤色的概率平均值;
- (4)根据第(3)步中计算的肤色的概率平均值确定阈值;
- (5)如果一个像素是肤色的概率不小于第(4)步确定的阈值,则该像素为肤色像素,用 1 表示,否则该像素不是肤色像素,用 0 表示;
- (6)将肤色区域面积较小的部分过滤掉(肤色区域面积过小的部分通常是由颜色与肤色接近的背景、衣服和毛发等产生的)。

4 实验结果及分析

在 Intel Core i5 CPU、4.0GB RAM 的环境下,采用 MATLAB 7.0 分别编程实现基于单高斯模型的肤色识别算法和本文提出的基于高斯混合模型自适应肤色识别算法(实验中由 6 个单高斯模型构成高斯混合模型),以能识别裸露皮肤区域的 95% 以上为正确识别的标准,对百度图库中 400 幅图像(150 幅女性图像、150 幅男性图像、100 幅风景图像)进行肤色识别,前者算法正确识别图像 328 幅,正检率为 82.0%,误检率为 18.0%,漏检率为 18.0%,错检率为 18.0%。

82.00%, 识别每幅图像的平均时间为 0.31 s, 后者算法正确识别图像 343 幅, 正检率为 85.75%, 识别每幅图像的平均时间为 0.33 s。对个别图像的识别效果进行了对比, 如图 1 所示。

实验结果表明, 采用本文提出的基于高斯混合模型自适应肤色识别算法, 无论正检率还是识别效果都比基于单高斯模型的肤色识别算法要好, 能有效排除环境光、人像背景等对肤色识别的影响。



图 1 采用不同算法识别肤色效果对比

[参 考 文 献]

- [1] 王航宇. 基于 YCbCr 高斯肤色模型的人脸检测技术研究[J]. 现代电子技术, 2008(22): 102-105.
- [2] CHAI D, NGAN K N. Locating facial region of a head-and-shoulders color image[C]//Proceedings of the 3rd International Conference on Automatic Face and Gesture Recognition, Nara, Japan, 1998: 124-129.
- [3] 雷明, 张军英, 董济杨. 一种可变光照条件下的肤色检测算法[J]. 计算机工程与应用, 2002(24): 123-125.
- [4] 胡春华, 马旭东, 戴先中, 等. 一种基于标准混合高斯模型的快速人脸检测方法[J]. 东南大学学报: 自然科学版, 2007, 37(3): 389-394.
- [5] 黄建筑, 冯桂, 夏丽娟. 基于混合肤色模型的快速人脸检测算法[J]. 微型机与应用, 2010, 29(18): 48-51.
- [6] 宗苏. 人类肤色识别中高斯模型的应用[J]. 中小企业管理与科技, 2011(22): 273.
- [7] 吴要领. 基于 YCrCb 色彩空间的人脸检测算法的设计与实现[D]. 成都: 电子科技大学, 2013.
- [8] 任民宏, 郭伟钢. 基于肤色特征的色情图像识别算法[J]. 陕西理工学院学报: 自然科学版 2014, 30(1): 38-41.
- [9] 桂振文, 刘越, 陈, 等. 一种适用于智能手机的图像识别算法[J]. 电子学报, 2014, 42(8): 1487-1494.
- [10] 胡正平, 宋淑芬. 基于全局和分离部件融合的双 L_1 稀疏表示人脸图像识别算法[J]. 模式识别与人工智能, 2012, 25(2): 256-261.
- [11] 孙菊芳. 一类混合高斯模型参数的优化估计[D]. 成都: 西南石油大学, 2015.
- [12] 胡伏原, 张艳宁, 张广鹏. 肤色检测研究[C]//中国电视学会图像分析分会. 信号与信息处理技术第三届信号与信息处理全国联合学术会议论文集, 2004: 6.
- [13] 张远鹏, 董海, 周文灵. 计算机图像处理技术基础[M]. 北京: 北京大学出版社, 1998: 89-92.

[责任编辑: 魏 强]

(下转第 85 页)

[文章编号] 1673-2944(2016)06-0057-08

$(\text{H}_2\text{O})_n (n=1-3)$ 对 $\text{HN}(\text{NO}_2)_2 \rightarrow \text{HONONNO}_2$ 氢迁移反应的影响

张田雷, 贾子龙, 王炳楠

(陕西理工大学 化学与环境科学学院, 陕西省催化基础与应用重点实验室, 陕西 汉中 723000)

[摘 要] 采用 CBS-QB3 方法对 $\text{HN}(\text{NO}_2)_2 \rightarrow \text{HONONNO}_2$ 氢迁移机理和速率常数进行理论研究, 并在此基础上考虑了水簇 $(\text{H}_2\text{O})_n (n=1-3)$ 对该反应机理及速率常数的影响。结果表明, $\text{HN}(\text{NO}_2)_2 \rightarrow \text{HONONNO}_2$ 氢迁移过程需克服 33.8 kcal/mol 的能垒。水簇 $(\text{H}_2\text{O})_n (n=1-3)$ 的加入不仅使得氢转移方式从原有反应中的直接抽氢转变为双、三、四氢原子协同转移, 而且使得反应能垒降低了 15.2 ~ 22.8 kcal/mol。其中, $(\text{H}_2\text{O})_3$ 的参与使能垒降低 22.8 kcal/mol, 而 $(\text{H}_2\text{O})_2$ 和 H_2O 使其分别降低 22.5 kcal/mol 和 15.2 kcal/mol。此外, 在 200 ~ 1 000 K 温度范围内 $(\text{H}_2\text{O})_3$ 参与使通道的速率常数 k_3 比相同温度下无水参与通道的速率常数 k_0 大了 $4.2 \times 10^3 \sim 6.9 \times 10^{24}$ 倍, 说明在 200 ~ 1 000 K 温度范围内 $(\text{H}_2\text{O})_3$ 对 $\text{HN}(\text{NO}_2)_2 \rightarrow \text{HONONNO}_2$ 氢迁移反应所起的正催化作用最大。

[关键词] $\text{HN}(\text{NO}_2)_2$; H_2O ; 氢迁移; 反应机理; 速率常数

[中图分类号] O643.1

[文献标识码] A

在高能低特征信号固(液)体推进剂研制中, 二硝酰胺铵 ($\text{NH}_4\text{N}(\text{NO}_2)_2$, Ammonium dinitramide, ADN) 是最具发展前途的绿色高能氧化剂之一^[1-6]。与传统推进氧化剂高氯酸铵 (Ammonium Perchlorate, AP)、硝酸铵 (AN) 相比, ADN 摒弃了它们在燃烧时生成大量有害气体的缺点, 且具有高氧、高氮含量、无污染(不含氯)等优点。ADN 推进剂可显著降低特征信号和减少对环境的污染^[7], 已引起全球领域的广泛兴趣, 被认为是一种环境友好、性能优异的传统推进剂的替代品。ADN 受热分解脱去一分子 NH_3 , 得到产物是它的共轭酸二硝酰胺酸 ($\text{HN}(\text{NO}_2)_2$, Dinitramic Acid, HDN)。而 HDN 作为 ADN 的共轭酸也具有 ADN 的以上特点。

HDN 是重要的含能材料, 研究其裂解反应机理及动力学性质是化学家备受关注的研究对象, 已有八十多种 HDN 与无机离子和有机胺形成的二硝酰胺盐被合成和研究^[8-10]。在实验研究方面, 因 $\text{HDN}(\text{g}) \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{HNO}_3$ 反应不能通过键断裂进行, 须经历分子内“ $\text{O}_2\{\text{NONN}\}\text{O}$ ”四中心重排或通过其他过渡态^[11-14]。Doyle^[14]通过实验提出, $\text{DN}^- \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{NO}_3^-$ 中存在分子内重排。虽在 DN^- 的 DFT 研究中 Politzer 等^[13]未发现分子内重排, 但指出过渡态反应 $\text{N}(\text{NO}_2)_2^- \rightarrow \text{NNO}_2^- + \text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{NO}_3^-$ 是 E_a 最低通道。Politzer 理论研究也支持 $\text{HON}(\text{O})\text{NNO}_2$ 解离成 N_2O 和 HNO_3 机理。而 Mebe 等^[15]的结果则倾向支持无酸催化下 HDN 发生 $\text{N}-\text{NO}_2$ 键断裂形成 NO_2 。Kazakov 等^[16-17]认为 HDN 通过硝基形式 $\text{HN}(\text{NO}_2)_2$ 分解成为 N_2O 和 HNO_3 。

收稿日期: 2016-07-08 修回日期: 2016-09-18

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21603132); 陕西省教育厅科研计划项目(14JK1154)

作者简介: 张田雷(1982—), 男, 山西省朔州市人, 陕西理工大学讲师, 博士, 主要研究方向为理论计算化学。

万方数据

在理论研究方面,Alavi 等^[7]在 B3LYP/6-311G(*d,p*)和改进 Gaussian-2 水平完成了上述涉及 HDN 气相分解机理的反应物、产物和过渡态的几何结构、振动频率和零点能计算,给出了气相 HDN 最稳定结构和能量较高的 4 个质子转移异构体 I(HN(NO₂)₂)、IIa、IIb、IIc 和 IId((HO)ONN(NO₂))^[18]。实验表明,水对 ADN 和 HDN 分解反应具有重要影响^[19],因此,考察 H₂O 及(H₂O)₂ 和(H₂O)₃ 对 HDN 分解反应的影响是很有必要的。基于此,本文采用 CBS-QB3 方法主要研究了 H₂O 及(H₂O)₂ 和(H₂O)₃ 对 HDN 裂解反应中(HN(NO₂)₂)→(HONONNO₂)(即 Alavi 等文中提及的异构体 I→IIa)氢迁移过程的影响。

1 计算方法

本文所涉及电子结构计算均使用 Gaussian 09^[20]程序完成。CBS 是组合模型方法的一种,CBS 组合模型方法是由 Montgomery, Lynch 等人^[21-24]提出的。采用 CBS-QB3 方法中的 B3LYP/CBSB7 方法对 H₂O、(H₂O)₂ 和(H₂O)₃ 参与 HDN 裂解反应中 HN(NO₂)₂→HONONNO₂ 的氢迁移反应、中间体、过渡态和产物等驻点物种的几何构型进行了全参数优化,同时在相同水平下对其构型进行振动频率分析来确认所得几何构型并获得零点能。在 CBS-QB3 水平上各驻点物种参数分别为零点能(*ZPE*)、电子能(*E*)、相对能(ΔE)焓变(ΔH)和吉布斯自由能变(ΔG)。在构建几种催化剂对 HDN 裂解反应中标题反应氢迁移反应势能面的基础上,使用 VKLab^[25]程序包,采用改进的正则变分过渡态理论(ICVT)速率常数式(1)计算标题反应各通道的速率常数^{TST},

$$k^{\text{TST}} = \frac{k_B T}{h} \left(\frac{RT}{p^\ominus} \right) \exp \left[- \frac{\Delta G^\ddagger(p^\ominus)}{RT} \right] \quad (1)$$

2 结果与讨论

考虑 H₂O 及(H₂O)₂ 和(H₂O)₃ 簇溶胶对该反应机理和速率常数的影响。图 1 给出了 HDN 裂解反应中 HN(NO₂)₂→HONONNO₂ 的氢迁移反应通道的示意图。图 2 给出了在 CBS-QB3 水平上优化所得的反应物,中间体,过渡态和产物的几何构型,并标出对应的键长及键角值。图 3 是 HDN 中 HN(NO₂)₂→HONONNO₂ 氢迁移反应及其裸反应(R1)和在不同催化模型下的势能剖面图(R2、R3 和 R4),纵坐标为吉布斯自由能。表 1 列出了几种催化剂对 HDN 裂解反应中 HN(NO₂)₂→HONONNO₂ 氢迁移反应中反应物、产物、过渡态及其中间体的热力学参数(包括相对能(ΔE)、生成焓(ΔH)和吉布斯自由能(ΔG)等)。使用 IM 代指前中间体,IMF 指后中间体,TS 指过渡态,对不同催化剂 H₂O、(H₂O)₂ 和(H₂O)₃ 分别以 IMW,IMFW,TSW 表示前中间体,后中间体和过渡态,并以左上角标 1—3 区分表示,裸反应过渡态为 TSa。

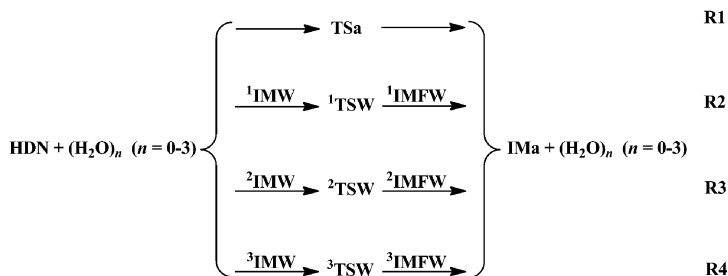


图 1 无水及 H₂O、(H₂O)₂ 和(H₂O)₃ 簇参与下 HN(NO₂)₂→HONONNO₂ 氢迁移反应示意图

2.1 HDN 裂解反应中 HN(NO₂)₂→HONONNO₂ 裸反应机理

由图 1、图 2 和图 3 可以看出 R1 反应由 HDN 自身克服 33.8 kcal/mol 的能垒形成 H-N(2)-N(3)-O(4) 四元环过渡态 TSa,由于 TSa 四元环中的环张力较大使得从反应物到过渡态的能垒较高。从构型方面而言,TSa 与 HDN 相比 N(2)—H 键长由原来的 1.02 Å 拉长为 1.30 Å。在 TSa 中四元环中的 N(2)—H 和 O(1)—H 键的键长均为 1.30 Å,但由于 O(1)—H 中氢键的作用较 N(2)—H 中氢键的作

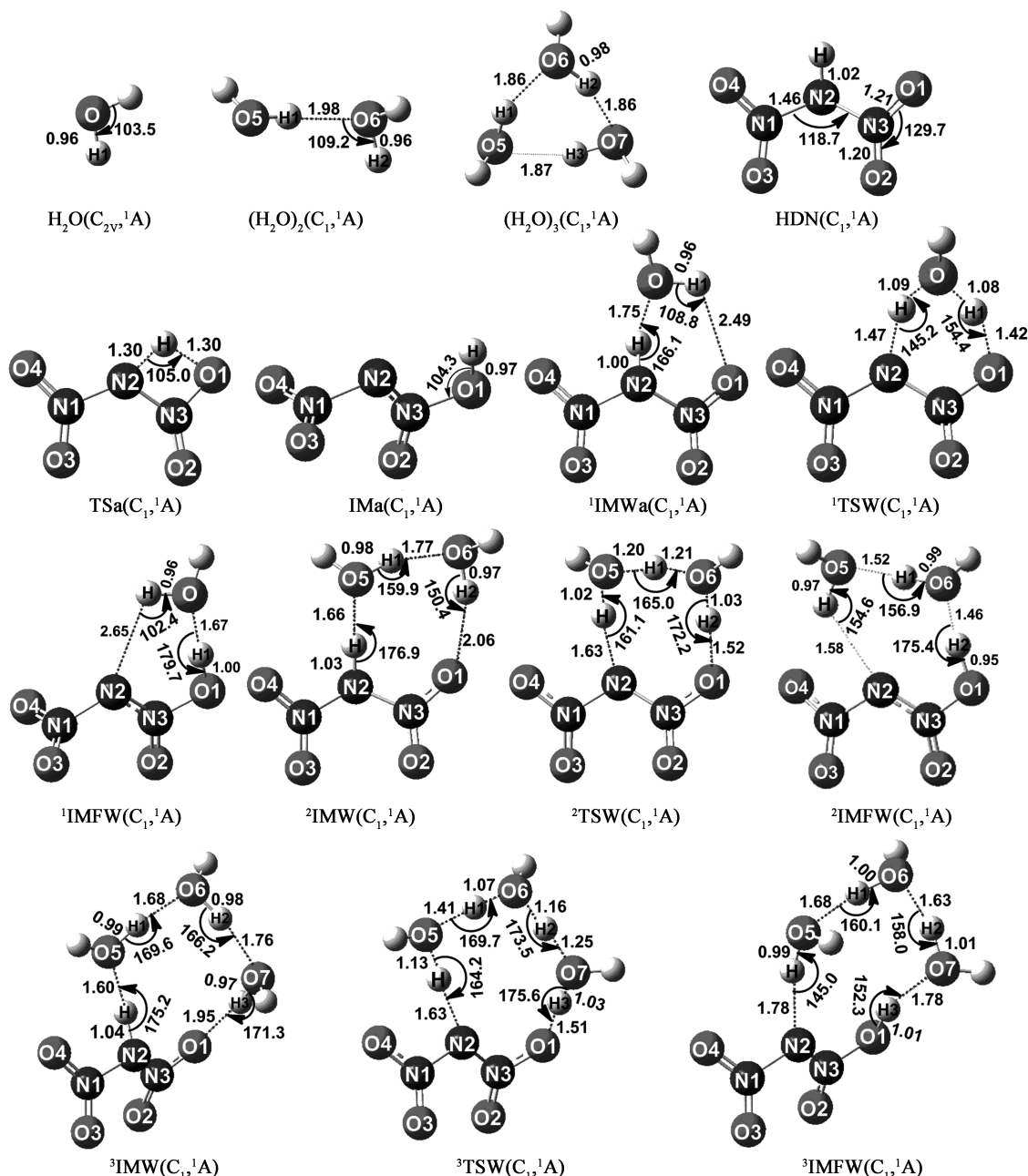


图2 优化所得的反应物、中间体、过渡态和产物的几何构型(键长 Å, 键角°)

用力大,故此 N(2)—H 键断裂,O(1)—H 键形成,生成产物 IMa。IMa 与 HDN 相比其 O(1)—H 的键长为 0.97 Å。在此过程中反应需要吸收 3.7 kcal/mol 的能量,表明此反应在热力学上不易发生。

2.2 催化剂条件下 HDN 裂解反应中 HN(NO₂)₂→HONONNO₂ 氢迁移反应机理

H₂O、(H₂O)₂ 和 (H₂O)₃ 等催化剂参与反应的过程类似于 HN(NO₂)₂→HONONNO₂ 氢迁移裸反应过程,但其氢转移方式不同于裸反应中的直接抽氢,在有催化剂参与的反应中氢转移方式分别为双、三和四氢原子转移。加入水簇时,由于反应过程中其经历的过渡态张力较小,簇合物的质子可以帮助氢原子迁移,使得氢迁移过程更加顺利的进行^[26]。

2.2.1 H₂O 催化条件下 HN(NO₂)₂→HONONNO₂ 氢迁移反应机理

H₂O 作为催化剂的氢转移方式类似于 HN(NO₂)₂→HONONNO₂ 反应过程的氢迁移,但其不同于裸反应的直接抽氢方式,H₂O 催化条件下标题反应氢迁移反应是双氢原子转移。由图 1 和图 3 可以看出,对 R2 反应而言,HN(NO₂)₂ 与 H₂O 先形成六元环的前产物中间体¹IMW。由能量角度而言,HN(NO₂)₂ 万方数据

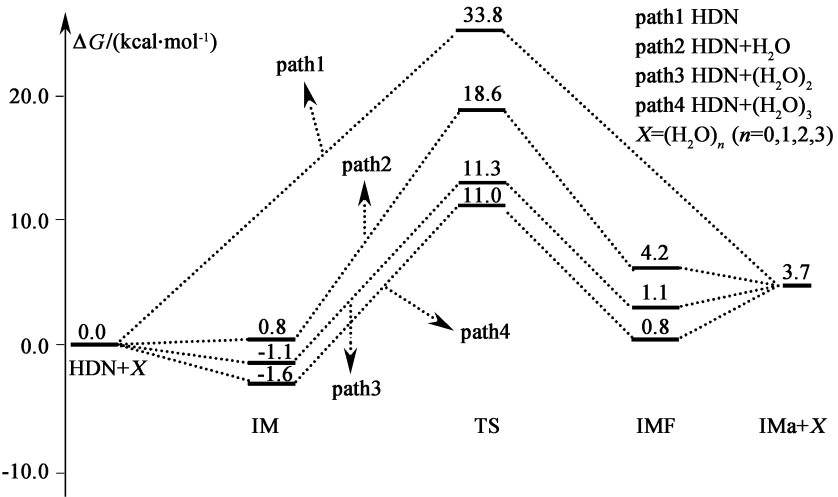


图 3 HN(NO₂)₂→HONONNO₂ 氢迁移裸反应及不同催化剂参与下的势能剖面图

表 1 298 K 下各催化剂参与 HN(NO₂)₂→HONONNO₂ 氢迁移反应及其裸反应中各驻点物种的能量

种类	$\Delta E / (\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta H / (\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta G / (\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1})$
HN(NO ₂) ₂	0.0	0.0	0.0
TSa	33.5	33.5	33.8
IMa	4.4	4.4	3.7
HN(NO ₂) ₂ + H ₂ O	0.0	0.0	0.0
¹ IMW	-7.1	-7.7	0.8
¹ TSW	7.7	7.2	18.6
¹ IMFW	-4.4	-5.0	4.2
HN(NO ₂) ₂ + (H ₂ O) ₂	0.0	0.0	0.0
² IMW	-11.2	-11.2	-1.1
² TSW	-2.4	-3.0	11.3
² IMFW	-10.8	-11.3	1.1
HN(NO ₂) ₂ + (H ₂ O) ₃	0.0	0.0	0.0
³ IMW	-12.0	-12.6	-1.6
³ TSW	1.1	0.5	11.0
³ IMFW	-10.8	-11.4	0.8

与 H₂O 形成的前反应物中间体¹IMW 稳定化能相比 HN(NO₂)₂ 的能量高了 0.8 kcal/mol,由前反应物中中间体¹IMW 自身克服了 17.8 kcal/mol 的能垒形成 H(1)-O(1)-N(3)-N(2)-H-O(5) 六元环过渡态¹TSW。从几何构型角度而言,¹TSW 与 TSa 相比,由于¹TSW 中形成的是六元环过渡态,其六元环的分子间双氢原子转移比 TSa 中四元环的分子内氢原子转移更加容易。其次由于¹TSW 中的 N—H 键的键长为 1.47 Å,比 TSa 中的 N—H 键的键长拉长了 0.17 Å。因此,氢原子更容易迁移。所以 R2 反应的相对能垒比 R1 反应的相对能垒降低了 15.2 kcal/mol。在¹TSW 中六元环中的 N(2)—H 和 O—H(1)键断裂,O(1)—H(1)键形成,生成后产物中间体¹IMFW,其后产物中间体¹IMFW 的相对能量为 4.2 kcal/mol。后产物中间体¹IMFW 中的 H₂O 离去,形成产物 HONONNO₂,但产物 HONONNO₂ 较 HN(NO₂)₂ 不稳定。

比较 R1 与 R2,表明 H₂O 作为催化剂,对 HN(NO₂)₂ 裂解反应中标题反应氢迁移反应具有明显的正催化作用,有效的降低了标题反应的能垒,使得 H₂O 催化条件下 HONONNO₂ 裂解反应中标题反应氢迁移反应比其裸反应在动力学上更容易发生。

2.2.2 (H₂O)₂ 催化条件下 HN(NO₂)₂→HONONNO₂ 氢迁移反应机理

(H₂O)₂ 作为催化剂的氢转移方式类似于 H₂O 催化条件下 HN(NO₂)₂→HONONNO₂ 氢迁移反应方式,但其不同于 H₂O 催化条件下标题反应的双氢原子转移方式,(H₂O)₂ 催化条件下标题反应的氢迁移

反应机理经历了三氢原子转移方式。由图2和图3可以看出,对R3反应而言,HN(NO₂)₂与H₂O先形成八元环的前产物中间体²IMW。从能量角度而言,HN(NO₂)₂与(H₂O)₂形成的前反应物中间体²IMW稳定化能相比HN(NO₂)₂的能量降低了1.1 kcal/mol,由前反应物中间体²IMW出发,反应克服了12.4 kcal/mol的能垒形成H(1)-O(5)-H-N(2)-N(3)-O(1)-H(2)-O(6)八元环过渡态²TSW。从能量角度而言,R3反应的相对能垒比R2反应的相对能垒降低了7.3 kcal/mol,表明(H₂O)₂作为催化剂,对标题反应氢迁移反应具有明显的正催化作用,有效降低了标题反应的活化能,使反应能垒相比H₂O的加入又降低7.3 kcal/mol。

2.2.3 (H₂O)₃催化条件下HN(NO₂)₂→HONONNO₂氢迁移反应机理

(H₂O)₃作为催化剂的反应方式类似于H₂O和(H₂O)₂催化条件下HN(NO₂)₂→HONONNO₂氢迁移反应机理,但不同于H₂O和(H₂O)₂催化条件下标题反应中所经历的双氢原子转移方式和三氢原子转移方式,(H₂O)₃催化条件下标题氢迁移反应经历了四氢原子转移过程。与H₂O和(H₂O)₂催化反应类似,由图1和图3知,R4反应同样经历了类似的HN(NO₂)₂与(H₂O)₃首先形成十元环的前产物中间体³IMW。由能量方面而言,³IMW的能量相比HN(NO₂)₂降低了1.6 kcal/mol。由³IMW出发,R4反应克服了12.6 kcal/mol的能垒形成H-O(5)-H(1)-O(6)-H(2)-O(7)-H(3)-O(1)-N(3)-N(2)十元环过渡态³TSW。之后,³TSW中的N(2)—H和O(7)—H(3)键断裂,O(1)—H(3)键形成,形成后中间体³IMFW。由于³IMFW中氢键数目较多,故其相对能量比¹IMFW和²IMFW的能量分别降低了3.4和0.3 kcal/mol。与HN(NO₂)₂→HONONNO₂裸反应相比,H₂O、(H₂O)₂、(H₂O)₃催化HN(NO₂)₂→HONONNO₂氢迁移反应均具有正催化作用,均降低了标题反应的活化能。从催化效果来看,(H₂O)₃参与HN(NO₂)₂→HONONNO₂反应使得反应能垒降低了22.8 kcal/mol,比(H₂O)₂和H₂O参与标题反应的能垒分别降低了7.6和0.3 kcal/mol。因此,从能垒降低角度而言,(H₂O)₃比(H₂O)₂和H₂O作为催化剂的效果更合适。

2.3 反应速率常数计算

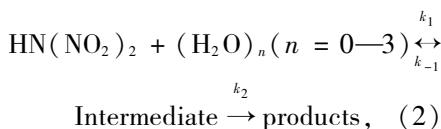
在上述有、无催化剂(H₂O、(H₂O)₂、(H₂O)₃)参与HN(NO₂)₂→HONONNO₂反应机理的基础上,进一步研究催化剂(H₂O、(H₂O)₂、(H₂O)₃)在200~1 000 K温度范围内对HN(NO₂)₂→HONONNO₂反应的影响。表2给出了各条路径的速率常数信息,图4给出了表观速率常数随温度的变化曲线。

表2 有、无催化剂(H₂O、(H₂O)₂、(H₂O)₃)参与HN(NO₂)₂→HONONNO₂氢迁移反应各路径的速率常数信息

T/K	HN(NO ₂) ₂ k_0/s^{-1}	HN(NO ₂) ₂ +H ₂ O $k_1/(\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1})$	HN(NO ₂) ₂ +(H ₂ O) ₂ $k_2/(\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1})$	HN(NO ₂) ₂ +(H ₂ O) ₃ $k_3/(\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1})$
200	4.31×10^{-40}	2.91×10^{-23}	1.60×10^{-16}	2.97×10^{-15}
236	6.68×10^{-38}	4.86×10^{-22}	1.05×10^{-16}	1.41×10^{-15}
250	4.00×10^{-37}	1.21×10^{-21}	9.25×10^{-17}	1.12×10^{-15}
275	8.25×10^{-36}	5.00×10^{-21}	7.58×10^{-17}	7.83×10^{-16}
298	1.14×10^{-34}	1.53×10^{-20}	6.51×10^{-17}	5.95×10^{-16}
300	1.43×10^{-34}	1.67×10^{-20}	6.43×10^{-17}	5.82×10^{-16}
309	3.84×10^{-34}	2.47×10^{-20}	611×10^{-17}	5.30×10^{-16}
325	2.13×10^{-33}	4.73×10^{-20}	5.62×10^{-17}	4.53×10^{-16}
350	2.73×10^{-32}	1.16×10^{-19}	5.03×10^{-17}	3.66×10^{-16}
400	2.71×10^{-30}	5.18×10^{-19}	4.26×10^{-17}	2.60×10^{-16}
420	1.40×10^{-29}	8.60×10^{-19}	4.05×10^{-17}	2.32×10^{-16}
600	5.88×10^{-25}	2.04×10^{-17}	3.42×10^{-17}	1.28×10^{-16}
800	4.43×10^{-22}	1.55×10^{-16}	3.84×10^{-17}	1.06×10^{-16}
1 000	2.65×10^{-204}	6.02×10^{-16}	4.93×10^{-17}	1.11×10^{-16}

注: k_0 为HN(NO₂)₂→(HONONNO₂)的速率常数, k_1 为HN(NO₂)₂+H₂O→(HONONNO₂)+H₂O的速率常数, k_2 为HN(NO₂)₂+(H₂O)₂→(HONONNO₂)+(H₂O)₂的速率常数, k_3 为HN(NO₂)₂+(H₂O)₃→(HONONNO₂)+(H₂O)₃的速率常数。
万方数据

在过渡态 TS 和产物 P(products)之前,有无催化剂 (H_2O 、 $(\text{H}_2\text{O})_2$ 、 $(\text{H}_2\text{O})_3$) 参与 $\text{HN}(\text{NO}_2)_2 \rightarrow \text{HONONNO}_2$ 反应涉及到的反应路径首先形成一个无能垒的中间体 IM(见图 3),



假设如(2)式所示中间体 IM(Intermediate)与反应物处于平衡状态,根据稳态条件,速率常数 k 为

$$k = \frac{k_1}{k_{-1} + k_2} k_2, \quad (3)$$

如果 $k_2 \ll k_{-1}$, (3) 式所示的速率常数 k 则可以表示为

$$k = \frac{k_1}{k_{-1} + k_2} k_2 = K_{\text{eq}} k_2, \quad (4)$$

其中, K_{eq} 和 k_2 可通过(5)式和 VKLab 程序包获得。

$$K_{\text{eq}}(T) = \sigma \frac{Q_{\text{CR}}}{Q_{\text{R1}} Q_{\text{R2}}} \exp\left(\frac{E_{\text{R}} - E_{\text{CR}}}{RT}\right). \quad (5)$$

由表 2 所示的 $\text{HN}(\text{NO}_2)_2 \rightarrow \text{HONONNO}_2$ 裸反应通道 path1 的速率常数 k_0 可知,在 298 K,通道 path1 的速率常数 k_0 为 $1.14 \times 10^{-34} \text{ s}^{-1}$ 。正如上述机理部分所述, H_2O 、 $(\text{H}_2\text{O})_2$ 、 $(\text{H}_2\text{O})_3$ 均对 $\text{HN}(\text{NO}_2)_2 \rightarrow \text{HONONNO}_2$ 氢迁移反应起正催化作用且降低了标题反应的生成能垒。对于 H_2O 、 $(\text{H}_2\text{O})_2$ 、 $(\text{H}_2\text{O})_3$ 参与通道 path2、path3 和 path4,由表 2 可知,在 200 ~ 1 000 K 温度范围内通道 path2、path3 和 path4 的速率常数 k_1 、 k_2 和 k_3 分别为比相同温度下裸反应通道 path1 的速率常数 k_0 大了 $2.27 \times 10^4 \sim 6.75 \times 10^{16}$ 、 $1.86 \times 10^3 \sim 3.71 \times 10^{23}$ 和 $4.19 \times 10^3 \sim 6.89 \times 10^{24}$ 倍,说明 H_2O 、 $(\text{H}_2\text{O})_2$ 、 $(\text{H}_2\text{O})_3$ 参与 $\text{HN}(\text{NO}_2)_2 \rightarrow \text{HONONNO}_2$ 反应均有利于该反应的发生。此外,在计算温度范围内通道 path4 的速率常数 k_3 为 $2.97 \times 10^{-15} \sim 1.11 \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$,比相同温度下 H_2O 、 $(\text{H}_2\text{O})_2$ 参与通道 path2 和 path3 的速率常数 k_1 和 k_2 大了 $1.84 \times 10^{-1} \sim 1.02 \times 10^8$ 和 $2.25 \sim 1.86 \times 10^1$ 倍,说明经由通道 path4, $(\text{H}_2\text{O})_3$ 对 $\text{HN}(\text{NO}_2)_2 \rightarrow \text{HONONNO}_2$ 氢迁移反应的发生起显著的正催化作用。

由图 4 知,在 200 ~ 1 000 K 温度范围内,在 $\ln k$ 随着温度的增大而增大,呈正温度系数效应。在低温段范围内, $(\text{H}_2\text{O})_3$ 催化 $\text{HN}(\text{NO}_2)_2 \rightarrow \text{HONONNO}_2$ 氢迁移反应表观速率常数与裸反应相比没有其在高温段更加优势,在高温段范围内, $(\text{H}_2\text{O})_3$ 催化 $\text{HN}(\text{NO}_2)_2 \rightarrow \text{HONONNO}_2$ 氢迁移反应表观速率常数与裸反应相比优势较低温段明显减小,这是由于裸反应在温度升高时速率常数不断增大,而 $(\text{H}_2\text{O})_3$ 催化 $\text{HN}(\text{NO}_2)_2 \rightarrow \text{HONONNO}_2$ 氢迁移反应表观速率常数在高温和低温段没有较大变化的结果。不同于裸反应与 $(\text{H}_2\text{O})_3$ 、 $(\text{H}_2\text{O})_2$ 催化 $\text{HN}(\text{NO}_2)_2 \rightarrow \text{HONONNO}_2$ 氢迁移反应表观速率常数随温度变化无论在高温段还是低温段都与 $(\text{H}_2\text{O})_3$ 相近, H_2O 则在低温段介于 $(\text{H}_2\text{O})_3$ 和 $(\text{H}_2\text{O})_2$ 之间,其在高温段不可思议的高于 $(\text{H}_2\text{O})_3$ 和 $(\text{H}_2\text{O})_2$ 的表观速率常数。

3 结 论

本文采用 CBS-QB3 方法对 $\text{HN}(\text{NO}_2)_2 \rightarrow \text{HONONNO}_2$ 氢迁移机理和速率常数进行了研究。并在此基础上考虑了 H_2O 、 $(\text{H}_2\text{O})_2$ 和 $(\text{H}_2\text{O})_3$ 对该反应机理及速率常数的影响,得到主要结论如下:

(1) $\text{HN}(\text{NO}_2)_2 \rightarrow \text{HONONNO}_2$ 氢迁移裸反应经四元环过渡态 TSa 越过 33.8 kcal/mol 的能垒生成产

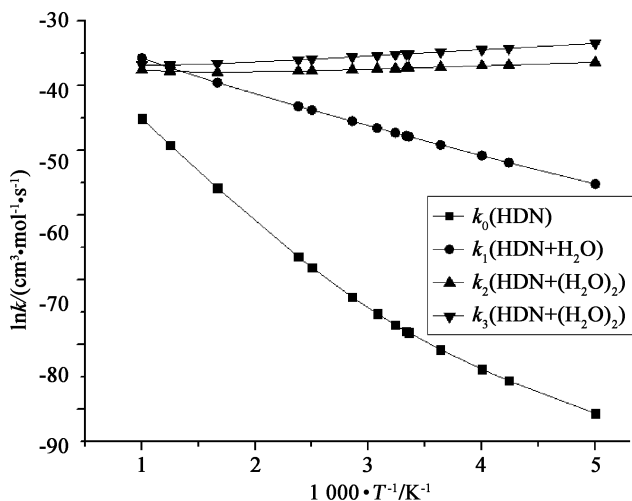


图 4 4 个通道的表观速率常数随温度的变化曲线

物HONONNO₂,在200~1 000 K的温度范围内,HN(NO₂)₂→HONONNO₂氢迁移反应的速率为 $4.31 \times 10^{-40} \sim 2.65 \times 10^{-20} \text{ s}^{-1}$,表明该反应在动力学上不易发生。

(2)H₂O、(H₂O)₂和(H₂O)₃的加入并没有改变标题反应的产物,却使得氢转移方式由原有裸反应中的直接抽氢变为双、三、四氢原子转移。从能垒改变角度而言,H₂O、(H₂O)₂和(H₂O)₃的加入使标题反应的能垒降低了16.0~21.4 kcal/mol,其中(H₂O)₃参与反应的能垒降低值仅与(H₂O)₂相差0.2 kcal/mol。

(3)在200~1 000 K温度范围内,(H₂O)₃作为催化剂对标题反应催化的速率常数最大,为 $2.97 \times 10^{-15} \sim 1.1 \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。故此,主反应通道为(H₂O)₃作为催化剂的反应通道,即path4。在H₂O及(H₂O)₂和(H₂O)₃几种催化剂中(H₂O)₃的催化效果最为明显。

[参 考 文 献]

- [1] BOTTARO J C, PENWELL P E, SCHMITT R J. 1, 1, 3, 3-Tetraoxo-1, 2, 3-Triazapropene anion, a new oxy anion of nitrogen: the dinitramide anion and its salts[J]. Journal of the American Chemical Society, 1997, 119(40): 9405-9410.
- [2] VENKATACHALAM S, SANTHOSH G, NINAN K N. An overview on the synthetic routes and properties of ammonium dinitramide (ADN) and other dinitramide Salts[J]. Propellants Explosives Pyrotechnics, 2004, 29(3): 178-187.
- [3] YANG R, THAKRE P, YANG V. Thermal decomposition and combustion of ammonium dinitramide (Review)[J]. Combustion Explosion and Shock Waves, 2005, 41(6): 657-679.
- [4] BADGUJAR D M, TALAWAR M B, ASTHANA S N, et al. Advances in science and technology of modern energetic materials: an overview[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 151(2): 289-305.
- [5] TALAWAR M B, SIVABALAN R, ANNIYAPPAN M, et al. Emerging trends in advanced high energy materials [J]. Combustion Explosion and Shock Waves, 2007, 43(1): 62-72.
- [6] BORMAN S. Alzheimers-disease-free-radical reactions may play key role [J]. Chemical Engineering News, 1994, 72(16): 4-5.
- [7] ALAVI M, LEIDNER D E. Review: knowledge management and knowledge management systems: conceptual foundations and research issues [J]. MIS quarterly, 2001, 25(1): 107-136.
- [8] VENKATACHALAM S, SANTHOSH G, NINAN K N. An Overview on the Synthetic Routes and Properties of Ammonium Dinitramide (ADN) and other Dinitramide Salts[J]. Propellants Explosives Pyrotechnics, 2004, 29(3): 178-187.
- [9] SINGH R P, VERMA R D, MESHRI D T, et al. Energetic nitrogen rich salts and ionic liquids [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2006, 45(22): 3584-3601.
- [10] TANBUG R, KIRSCHBAUM K, PINKERTON A A. Energetic materials: The preparation and structural characterization of melaminium dinitramide and melaminium nitrate [J]. Journal of Chemical Crystallography, 1999, 29(1): 45-55.
- [11] RUSSELL T P, PIERMARINI G J, BLOCK S, et al. Pressure, temperature reaction phase diagram for ammonium dinitramide [J]. The Journal of Physical Chemistry, 1996, 100(8): 3248-3251.
- [12] OXLEY J C, SMITH J L, ZHENG W, et al. Thermal decomposition studies on ammonium dinitramide (ADN) and 15N and 2H Isotopomers [J]. The Journal of Physical Chemistry A, 1997, 101(31): 5646-5652.
- [13] POLITZER P, SEMINARIO J M, CONCHA M C, et al. Density functional study of the structure and some decomposition reactions of the dinitramide anion N(NO₂)₂ [J]. Journal of Molecular Structure, 1993, 287(106): 235-240.
- [14] DOYLE R J. Sputtered ammonium dinitramide: tandem mass spectrometry of a new ionic nitramine [J]. Organic Mass Spectrometry, 1993, 28(2): 83-91.
- [15] MEBEL A M, LIN M C, MOROKUMA K, et al. Theoretical study of the gas-phase structure, thermochemistry, and decomposition mechanisms of NH₄NO₂ and NH₄N(NO₂)₂ [J]. The Journal of Physical Chemistry, 1995, 99(18): 6842-6848.
- [16] KAZAKOV A I, RUBTSOV Y I, MANELIS G B, et al. Kinetics of the thermal decomposition of dinitramide. 2. kinetics of the reactions of dinitramide with decomposition products and other components of a solution [J]. Russian Chemical Bulletin, 1998, 47(1): 39-45.
- [17] KAZAKOV A I, RUBTSOV Y I, MANELIS G B, et al. Kinetics of thermal decomposition of dinitramide [J]. Russian Chemical Bulletin, 1997, 46(12): 2015-2020.

- [18] RAHM M, BRINCK T. Dinitraminic acid (HDN) isomerization and self-decomposition revisited[J]. Chemical Physics, 2008, 348(1-3):53-60.
- [19] 王志银,许琼,张田雷,等. 二硝酰胺铵热分解机理的理论研究进展[J]. 含能材料,2015,23(9):831-841.
- [20] FRISCH M J, TRUCKS G W, POPLE J A, et al. Gaussian 09, revision A. 01[CP]. Gaussian inc: pittsburgh, pa, 2009.
- [21] MONTGOMERY J A, FRISCH M J, OCHTERSKI J W, et al. A complete basis set model chemistry. VI. use of density functional geometries and frequencies [J]. The Journal of Chemical Physics, 1999, 110(6): 2822-2827.
- [22] MONTGOMERY J A, OCHTERSK J W, PETERSSON G A. A complete basis set model chemistry. IV. an improved atomic pair natural orbital method[J]. Journal of Chemical Physics, 1994, 101(7): 5900-5909.
- [23] LYNCH B J, ZHAO Y, TRUHLAR D G. Effectiveness of diffuse basis functions for calculating relative energies by density functional theory[J]. The Journal of Physical Chemistry, 2003, 107(9): 1384-1388.
- [24] PETERSSON G A, TENSFELDT T G, MONTGOMERY J A. A complete basis set model chemistry. III. The complete basis set quadratic configuration interaction family of methods [J]. The Journal of Chemical Physics, 1991, 94(9): 6091-6101.
- [25] ZHANG S, TRUONG T N. VKLab version 1.0[CP]. Salt Lake City: University of Utah,2001.
- [26] 朱艳艳,魏东辉,张文静,等. 几种常见氢迁移反应的理论新见解[J]. 大学化学,2014,29(4):52-57.

[责任编辑:张存凤]

Effects of $(\text{H}_2\text{O})_n (n = 1-3)$ on hydrogen transfer process of $\text{HN}(\text{NO}_2)_2 \rightarrow \text{HONONNO}_2$

ZHANG Tian-lei, JIA Zi-long, WANG Bing-nan

(School of Chemistry and Environment Science, Shaanxi Key Laboratory of Catalysis,
Shaanxi Sci-Tech University, Hanzhong 723000, China)

Abstract: The effect of $(\text{H}_2\text{O})_n (n = 1-3)$ on the hydrogen abstraction reaction of $\text{HN}(\text{NO}_2)_2 \rightarrow \text{HONONNO}_2$ has been investigated by employing CBS-QB3 method and conventional transition state theory with wigner tunneling correction. The reaction without catalysts overcomes the barrier height of 33.8 kcal/mol to form HONONNO₂. $(\text{H}_2\text{O})_n (n = 1-3)$ does not change the product of the reaction, but the direct hydrogen abstraction mechanism changes to double, three, and four hydrogen transfer mechanism. Compared with the naked reaction, the barrier height of the hydrogen abstraction reaction with $(\text{H}_2\text{O})_n (n = 1-3)$ is lower by 15.2 ~ 22.8 kcal/mol. Moreover, the barrier height of $(\text{H}_2\text{O})_3$ assisted reaction is the lowest. Besides, the rate constants without and with catalyst show that the rate constant of $(\text{H}_2\text{O})_3$ -assisted channel is predicted to be faster by $4.2 \times 10^3 \sim 6.9 \times 10^{24}$ times than that of the naked hydrogen transfer reaction at 200 ~ 1 000 K, showing that, in temperature range 200 ~ 1 000 K, the $(\text{H}_2\text{O})_3$ plays a positive catalytic role for the reaction of $\text{HN}(\text{NO}_2)_2 \rightarrow \text{HONONNO}_2$.

Key words: $\text{HN}(\text{NO}_2)_2$; H_2O ; hydrogen transfer; reaction mechanism; rate constant

[7] FU Pei-hua,LI Ya-jie. Application of Combined Model in Forecasting Logistic Volume of a Port [C]. Changsha;2010 International Conference on Intelligent Computation Technology and Automation ,2010(1):742-745.

[8] RAHMAN M M,MUSTAYEN A G M B,MEKHILEF S,et al. The Optimization of Solar Drying of Grain by Using a Genetic Algorithm[J]. International Journal of Green Energy ,2015,12(10):1212-1231.

[9] WANG Jing-an,PAN Ru-ru,GAO Wei-dong,et al. An automatic scheduling method for weaving enterprises based on genetic algorithm[J]. Journal of The Textile Institute ,2015,106(12):1-11.

[10] SIKALO N,HASEMANN O,SCHULZ C,et al. A Genetic Algorithm-Based Method for the Optimization of Reduced Kinetics Mechanisms[J]. International Journal of Chemical Kinetics ,2015,47(11):695-723.

[11] VETRICHELVAN G,SUNDARAM S,KUMARAN S S,et al. An investigation of tool wear using acoustic emission and genetic algorithm[J]. Journal of Vibration and Control ,2014,21(15):3061-3066.

[12] SATMAN M H,DIYARBAKIRLIOGLU E. Reducing errors-in-variables bias in linear regression using compact genetic algorithms[J]. Journal of Statistical Computation and Simulation ,2014,85(16):1-20.

[13] 曾艳. 基于变异系数的区域物流需求组合预测方法[J]. 统计与决策,2012(21):93-95.

[14] 谢晓燕,韦学婷,王霖. 基于指数平滑法的呼、包、鄂三角区物流需求量预测[J]. 干旱区资源与环境,2013,27(1):58-62

[责任编辑:谢 平]

Prediction of the logistics demand of Poyang lake city circle based on genetic algorithm neural network

XIA Jian-min, LI Bing, KE Fen-fen

(College of Software,Jiangxi Normal University , Nanchang 330022 , China)

Abstract: In view of the problems of inadequate prediction , poor generalizability and time-consumption arising from using neural network alone , the study puts forward an algorithm which can be optimized in order to avoid falling into local minimum , and introduce necessary parameters such as weights and thresholds of the genetic algorithm neural network for optimizing processing . The simulation results show that the neural network using genetic algorithms to optimize the predicted results can exhibit higher prediction accuracy and generalization ability.

Key words: genetic algorithm; neural network; logistics; city circle

(上接第 56 页)

Adaptive algorithm for skin color recognition based on Gaussian mixture model

REN Min-hong, LU Qiu-ju

(School of Mathematics and Computer Science , Shaanxi Sci-Tech University, Hanzhong 723000 , China)

Abstract: Skin color recognition is the key step in the image processing technology such as pornography image recognition , face detection , and so on. The effect of skin color recognition affects the effect of related image processing technology . In order to solve the poor effect of skin color recognition based on the single Gaussian model when the interference factors exist in the image , adaptive algorithm for skin color recognition based on Gaussian mixture model is presented on the basis of YCbCr color space in this paper . The experiment shows that recognition efficiency of the algorithm is higher , and skin color in image with the interference factors being better recognized with this algorithm and the algorithm has certain practicality .

Key words: Gaussian mixture model; self-adaption; skin color recognition