

**BÜLENT ECEVİT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ENERJİK MALZEMELERDEN RDX'İN VE YENİ TÜREVLERİNİN DUYARSIZLIK
VE PATLAYICI PERFORMANS ANALİZLERİ**

METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MURAT KIRAN

ARALIK 2017

BÜLENT ECEVİT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ENERJİK MALZEMELERDEN RDX'İN VE YENİ TÜREVLERİNİN DUYARSIZLIK
VE PATLAYICI PERFORMANS ANALİZLERİ

METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Murat KIRAN

DANIŞMAN : Yrd. Doç. Dr. Çağlar ÇELİK BAYAR

İKİNCİ DANIŞMAN : Yrd. Doç. Dr. Mustafa AKÇİL

ZONGULDAK

Aralık 2017

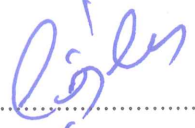
KABUL:

Murat KIRAN tarafından hazırlanan “Enerjik Malzemelerden RDX’in ve Yeni Türevlerinin Duyarsızlık ve Patlayıcı Performans Analizleri” başlıklı bu çalışma jürimiz tarafından değerlendirilerek Bülent Ecevit Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans Tezi olarak oybirliğiyle kabul edilmiştir.

05.12.2017

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Çağlar ÇELİK BAYAR

Bülent Ecevit Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü



İkinci Danışman: Yrd. Doç Dr. Mustafa AKÇİL

Sakarya Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü



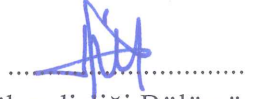
Üye: Yrd. Doç. Dr. Barış AVAR

Bülent Ecevit Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü



Üye: Yrd. Doç Dr. Nihal EKMEKÇİ

Bülent Ecevit Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü



Üye: Yrd. Doç. Dr. Yasin KANBUR

Karabük Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü



ONAY:

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

.../.../20...



Doç. Dr. Ahmet ÖZARSLAN
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

“Bu tezdeki tüm bilgilerin akademik kurallara ve etik ilkelere uygun olarak elde edildiğini ve sunulduğunu; ayrıca bu kuralların ve ilkelerin gerektirdiği şekilde, bu çalışmadan kaynaklanmayan bütün atıfları yaptığımı beyan ederim.”

Murat KIRAN



ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

ENERJİK MALZEMELERDEN RDX'İN VE YENİ TÜREVLERİNİN DUYARSIZLIK VE PATLAYICI PERFORMANS ANALİZLERİ

Murat KIRAN

Bülent Ecevit Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Çağlar ÇELİK BAYAR

İkinci Danışman: Yrd. Doç. Dr. Mustafa AKÇİL

Aralık 2017, 57 sayfa

Enerjik malzemeler için “duyarsızlık” kavramı gerek taşıma ve saklama kolaylığı ve gerekse güvenlik açısından oldukça önemlidir. Bu tez çalışmasında, literatürde özellikleri iyi bilinen ve ikincil patlayıcı olarak yaygın olarak kullanılan RDX (1,3,5-Trinitroperhidro-1,3,5-triazin) enerjik malzemesi, RDX halkasındaki azot ve karbon atomlarına değişik şekillerde amin grubu ($-NH_2$) takılarak ve türevlendirilerek, daha duyarsız hale getirilmeye çalışılmıştır. Çalışmalar hesaplamalı (computational) olarak Gaussian 09 programı ile gerçekleştirilmiş olup, hesap yöntemi olarak DFT UB3LYP/6-31+G(d,p) seçilmiştir.

RDX halkasındaki bir azot atomunun aminlenmesiyle RDX1, iki azot atomunun aminlenmesiyle RDX2, üç azot atomunun aminlenmesiyle RDX3 türevleri elde edilmiştir. Benzer şekilde halkadaki bir karbon atomunun aminlenmesi RDX4'ü, iki karbon atomunun aminlenmesi RDX5'i, üç karbon atomunun aminlenmesi ise RDX6'yı oluşturmuştur. RDX1-6 arası türevlerin duyarsızlıkları bağ ayrışma enerjileri hesaplanarak, patlayıcı performansları

ÖZET (devam ediyor)

temelde kristal yoğunlukları ve standart molar oluşum entalpileri hesaplanarak ve bu değerleri Kamlet-Jacobs eşitliklerinde yerine koyarak, % patlayıcı güç indeksi değerleri ise patlama sonrası açığa çıkan ısı değerleri ve gram patlayıcı başına düşen üretilen gaz hacimleri hesaplanarak bulunmuştur.

Bu hesaplamalar neticesinde, duyarsızlık anlamında, RDX3 enerjik malzemesi RDX'e göre en avantajlı türev olarak seçilmiştir. Bunun yanında, bu malzemenin patlayıcı performansında ve % güç indeksi değerinde, RDX'e göre düşüş gözlemlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Enerjik malzemeler, RDX (1,3,5-Trinitroperhidro-1,3,5-triazin), bağ ayrışma enerjisi, duyarsızlık, patlayıcı performansı, yüzde güç indeksi

Bilim Kodu: 604.02.07, 405.02.01

ABSTRACT

M. Sc. Thesis

INSENSIVITY AND DETONATION PERFORMANCE ANALYSES IN THE ENERGETIC MATERIALS OF RDX AND ITS NOVEL DERIVATIVES

Murat KIRAN

Bülent Ecevit University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Metallurgical and Materials Engineering

Thesis Advisor: Asst. Prof. Dr. Çağlar ÇELİK BAYAR

Co-Advisor: Asst. Prof. Dr. Mustafa AKÇİL

December 2017, 57 pages

The term “insensitivity” is very important in energetic materials science in terms of both easy storage, transportation, handling and safety. In this thesis study, a well-known and widely used secondary explosive RDX (1,3,5-Trinitroperhydro-1,3,5-triazin) was tried to be insensitized by means of amination of nitrogen and carbon atoms of RDX ring and as a result different derivatives of RDX were designed. The computational calculations were performed using DFT UB3LYP/6-31+G(d,p) theoretical level of Gaussian 09 software.

RDX1 was obtained via amination of one nitrogen atom of RDX ring while RDX2 and RDX3 were obtained via amination of that of two and three nitrogen atoms, respectively. Similarly RDX4 was obtained via amination of one carbon atom of RDX while two and three carbon atom aminations of RDX produced RDX5 and RDX6, respectively. The insensitivities of RDX1-6 derivatives were calculated by using the bond dissociation energy approach widely used in energetic materials. The detonation performances of these derivatives were obtained

ABSTRACT (continued)

by calculations of crystal densities and standard heat of formations and using them in Kamlet-Jacobs equations. The heat of detonations and the volume of produced gases per gram of explosives were calculated for obtaining power index % values.

As a result, RDX3 energetic material was chosen as the most insensitive material among all derivatives and RDX. However, the detonation performances and the power index % of this material was found to be lower than RDX.

Keywords: Energetic materials, RDX (1,3,5-Trinitroperhydro-1,3,5-triazine), bond dissociation energy, insensitivity, detonation performance, power index %

Science Code: 604.02.07, 405.02.01

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans süresince ve bu tez çalışmasının yürütülmesinde derin bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım, bu çalışmanın her anında verdiği kıymetli katkılarından ve gösterdiği sabırdan ötürü danışman hocam Yrd. Doç Dr. Çağlar ÇELİK BAYAR'a teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmamın eş danışmanı olan Yrd. Doç. Dr. Mustafa AKÇİL'e ve bu çalışmada kullanılan Gaussian 09 paket programının, 2016-73338635-02 numaralı Bilimsel Araştırma Projesi kapsamında, lisansının alınmasını sağlayarak bu tezin tamamlanmasında finansal olarak desteği bulunan Bülent Ecevit Üniversitesi'ne teşekkür ederim.

Eğitim hayatımda ve tüm yaşantım boyunca bana her zaman destek olan aileme ve daima yanımda olan, beni daha iyisini yapmam için motive eden tüm dostlarıma teşekkürü bir borç bilirim.



İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
KABUL:	ii
ÖZET.....	iii
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xvi
BÖLÜM 1 GİRİŞ	1
1.1 PATLAYICI MADDELER.....	1
1.1.1 Patlayıcı Maddelerin Sınıflandırılması	1
1.1.2 Birincil Patlayıcı Maddeler ve Kimyasal Formülleri	6
1.1.3 İkincil Patlayıcı Maddeler ve Kimyasal Formülleri	7
1.1.4 Önemli Patlayıcı Parametreleri	10
1.1.4.1 Oksijen Balans Değeri (% Ω)	10
1.1.4.2 Patlayıcı Gücü ve % Güç İndeksi	11
1.1.4.3 Patlama Hızı ve Patlama Basıncı	12
1.1.4.4 Hassasiyet.....	13
BÖLÜM 2 HESAPLAMALI KİMYA	15
2.1 HESAPLAMALI KİMYA YÖNTEMLERİ	15

İÇİNDEKİLER (devam ediyor)

	<u>Sayfa</u>
2.1.1 Moleküler Mekanik Yöntemleri.....	16
2.1.2 <i>Ab initio</i> Yöntemleri.....	17
2.1.2.1 Hartree – Fock (HF) Metodu.....	18
2.1.2.2 Møller-Plesset Pertürbasyon Teorisi.....	18
2.1.2.3 Konfigürasyon Etkileşimi Metodu (Configuration Interaction Method: CI).....	19
2.1.2.4 Çoklu – Konfigürasyonlu Uyumlu Alan (Multi-Configurational Self-Consistent Field: MCSCF).....	19
2.1.2.5 Çok Referanslı Konfigürasyon Etkileşimi (Multi-Reference Configuration Interaction: MRCI).....	20
2.1.2.6 Eşleşmiş Grup (Coupled Cluster: CC).....	20
2.1.3 Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (Density Functional Theory: DFT).....	20
2.1.3.1 B3LYP Hibrit Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi.....	22
2.1.4 Temel Fonksiyonlar (Basis Functions) ve Temel Kümeler (Basis Sets).....	22
BÖLÜM 3 HEDEF MOLEKÜL: RDX.....	25
3.1 RDX HAKKINDA GENEL BİLGİLER.....	25
3.2 RDX HAKKINDA LİTERATÜR BİLGİSİ.....	26
3.3 ÇALIŞMANIN AMACI.....	28
3.4 TEZDE İNCELENEN RDX VE RDX TÜREVLERİNİN KİMYASAL YAPILARI..	29
BÖLÜM 4 TEZ ÇALIŞMASININ YÖNTEMİ.....	31
BÖLÜM 5 DEĞERLENDİRME VE SONUÇLAR.....	33
5.1 TEMEL KÜME SEÇİMİ.....	33

İÇİNDEKİLER (devam ediyor)

	<u>Sayfa</u>
5.2 PATLAYICI PERFORMANS PARAMETRELERİNİN HESAPLANMASI	34
5.3 RDX'İN DENEYSEL VE HESAPLAMALI YAPI PARAMETRELERİ.....	36
5.4 RDX VE TÜREVLERİNİN BAĞ AYRIŞMA ENERJİLERİ VE DUYARSIZLIKLARI ARASINDAKİ İLİŞKİ	37
5.5 RDX VE TÜREVLERİNİN OKSİJEN BALANS DEĞERLERİNİN VE KRİSTAL YOĞUNLUKLARININ PATLAYICI PERFORMANSLARIYLA İLİŞKİSİ	38
5.6 PATLAMA ÜRÜNLERİ VE PATLAYICI GÜÇ İNDEKSLERİ	46
5.7 TEZE İLİŞKİN ELDE EDİLEN GENEL SONUÇLAR VE KIYASLAMALAR	48
5.8 ÖNERİLER	51
KAYNAKLAR.....	53
ÖZGEÇMİŞ	57



ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 1.1 Patlayıcı maddelerin sınıflandırılması.	3
Şekil 1.2 Tipik bir patlama hücresi.	13
Şekil 1.3 Darbe hassasiyeti ölçüm mekanizması.	14
Şekil 3.1 RDX'in kimyasal yapısı.	25
Şekil 3.2 İncelenen RDX ve RDX türevlerinin kimyasal yapıları.	29
Şekil 5.1 RDX için atom numaralandırma şeması. Şekilde, incelen ana iskelet atomları gösterilmiş olup, H atomları gözardı edilmiştir.	36
Şekil 5.2 RDX ve türevlerinin bağ ayrışma enerjisi, patlama hızı ve patlama basıncı grafiği	45
Şekil 5.3 RDX, RDX türevleri ve pikrik asidin % güç indeksi grafiği.	48



ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
Çizelge 1.1 Patlayıcı maddelerin moleküler gruplarına göre sınıflandırılması.....	2
Çizelge 1.2 Bazı birincil patlayıcı maddeler ve kimyasal formülleri.....	6
Çizelge 1.3 Bazı ikincil patlayıcı maddeler ve kimyasal formülleri	7
Çizelge 1.4 Bazı birincil ve ikincil patlayıcı malzemelerin güç indeksleri.....	11
Çizelge 1.5 İyi bilinen bazı patlayıcıların patlama hızları	12
Çizelge 3.1 RDX'in bazı özellikleri.....	26
Çizelge 5.1 RDX üzerinde denenen temel kümeler ve elde edilen balistik değerler	33
Çizelge 5.2 $C_aH_bO_cN_d$ kapalı formülüne sahip bir patlayıcı türü için N, M_{ave} ve Q parametrelerinin hesabında kullanılan stokiyometrik ilişkiler	34
Çizelge 5.3 RDX ve RDX türevlerinin hesaplanan patlayıcı performans parametreleri	35
Çizelge 5.4 RDX'in hesaplanan ve deneysel olarak ölçülmüş bağ uzunluk değerleri (Å)	36
Çizelge 5.5 RDX'in hesaplanan ve deneysel olarak ölçülmüş bağ açısı değerleri (°)	37
Çizelge 5.6 RDX ve RDX türevlerinin bağ uzunluğu, bağ ayrışma enerjisi, $\% \Omega$ analizleri ...	40
Çizelge 5.7 Modifiye Kistiakowsky-Wilson kuralları kullanılarak RDX ve türevleri için hesaplanan patlama ürünlerinin türleri ve mol sayıları	46
Çizelge 5.8 RDX, RDX türevleri ve pikrik asidin % güç indeksi değerleri	47



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

SİMGELER

Pb	: Kurşun
% Ω	: Oksijen Balans Değeri
Q	: Patlama ısısı
h_{50}	: Darbe hassasiyeti
ΔH_f°	: Standart oluşum entalpisi
ρ	: Kristal yoğunluğu
D	: Patlama hızı
P	: Patlama basıncı
E_{str}	: Bağ gerilmesinden kaynaklanan enerji
E_{bend}	: Açı bükülmesinden kaynaklanan enerji
E_{tor}	: Torsiyon açılarındaki değişmeden kaynaklanan enerji
E_{cross}	: Çapraz etkileşim enerjisi
E_{el}	: Elektrostatik etkileşimden kaynaklanan enerji
E_{vdw}	: Van der Waals etkileşimlerinden kaynaklanan enerji
E_t	: Toplam enerji
G	: Gauss fonksiyonu
K	: Kelvin
M_{ave}	: Patlama sonucunda oluşan gaz ürünlerinin ortalama moleküler ağırlığı
Å	: Ångström
°	: Derece
R	: Bağ uzunluğu

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam ediyor)

KISALTMALAR

BDE	: Bond Dissociation Energy
BSSE	: Basis Set Superposition Error
B3LYP	: Becke, Three-Parameter Hybrid Functional; Lee-Yang-Parr Exchange
CC	: Coupled Cluster
CI	: Configuration Interaction
CPU	: Central Processing Unit
DFT	: Density Functional Theory
GTO_(s)	: Gauss Tipi Orbitaler
HF	: Hartree-Fock
HMX	: Oktahidro-1,3,5,7-Tetranitro-1,3,5,7-Tetrazosin
LCAO	: Linear Combination of Atomic Orbitals
MCSCF	: Multi-Configurational Self-Consistent Field
MP	: Møller-Plesset Pertürbasyon
PETN	: Pentaeritrol Tetranitrat
PM3	: Parameterized Model Number 3
RDX	: 1,3,5-Trinitroperhidro-1,3,5-Triazin
STO_(s)	: Slater Tipi Orbitaler
TATB	: 1,3,5-Triamino-2,4,6-Trinitrobenzen
TNAZ	: 1,3,3-Trinitroazetidine
TNT	: Trinitrotoluen
ZPE	: Zero Point Energy

BÖLÜM 1

GİRİŞ

1.1 PATLAYICI MADDELER

Patlayıcı maddeler, ısı veya şok etkisi ile kimyasal değişikliğe uğrayan, yüksek derecede ısı, büyük hacimde gaz meydana getiren, katı, sıvı veya gaz halindeki maddelerdir. Kuvvetli patlayıcıların büyük çoğunluğu kapalı bir düzenekte olmadıklarında veya bir şok etkisine maruz kalmazlarsa tutuşturuldukları zaman patlamazlar, sadece yanarlar. Patlayıcı maddeler kararsız durumdaki kimyasal madde veya madde karışımları olup, darbe veya kıvılcım gibi bir etkiye maruz kalması sonucunda spontane bir şekilde ilerleyen oldukça hızlı kimyasal reaksiyonlarla kararlı bileşiklere dönüşürken, yüksek ısı, ses, darbe etkisi ve gazlar açığa çıkarırlar. Yanma süresi çok hızlı olduğundan yanma için gerekli olan oksijen havadan sağlanamaz. Bundan dolayı patlayıcı maddenin yapısında oksijen içeren madde bulunması gerekir. Patlayıcılar genellikle, tahrip edici ve askeri amaçlı, ayrıca rokete infilak vasıtasıyla hız veren yakıt olarak da kullanılırlar. Fazla enerji içeren ancak kontrol edilebilen ve nispeten çok hassas olmayan patlayıcı maddeler, askeri ve teknik amaçlar için kullanılabilir [1].

Patlama, büyük miktarda enerjinin aniden serbest bırakılmasıyla meydana gelen olaydır. Bu enerji, yüksek basınçlı bir buhar kazanından veya patlayıcı madde ihtiva eden bir kimyasal reaksiyonun ürünlerinden veya kontrol edilemeyen bir nükleer reaksiyondan ileri gelebilir. Bir patlamanın meydana gelebilmesi için patlamanın gerçekleşeceği yerde yerel bir enerji birikimi olmalıdır. Bu enerji, basınç dalgaları ve termal emisyon şeklinde dağılabilir [2].

1.1.1 Patlayıcı Maddelerin Sınıflandırılması

Patlayıcı maddelerin sınıflandırılması, birçok bilim insanı tarafından ele alınmıştır ve patlayıcılar, kimyasal yapılarına, performanslarına ve kullanımına göre sınıflandırılmıştır. Kimyasal patlayıcılar, kimyasal yapılarına bağlı olarak iki sınıfa ayrılabilir; patlayıcı madde olarak sınıflandırılanlar ve kara barut gibi patlayıcı karışımları olanlar [2].

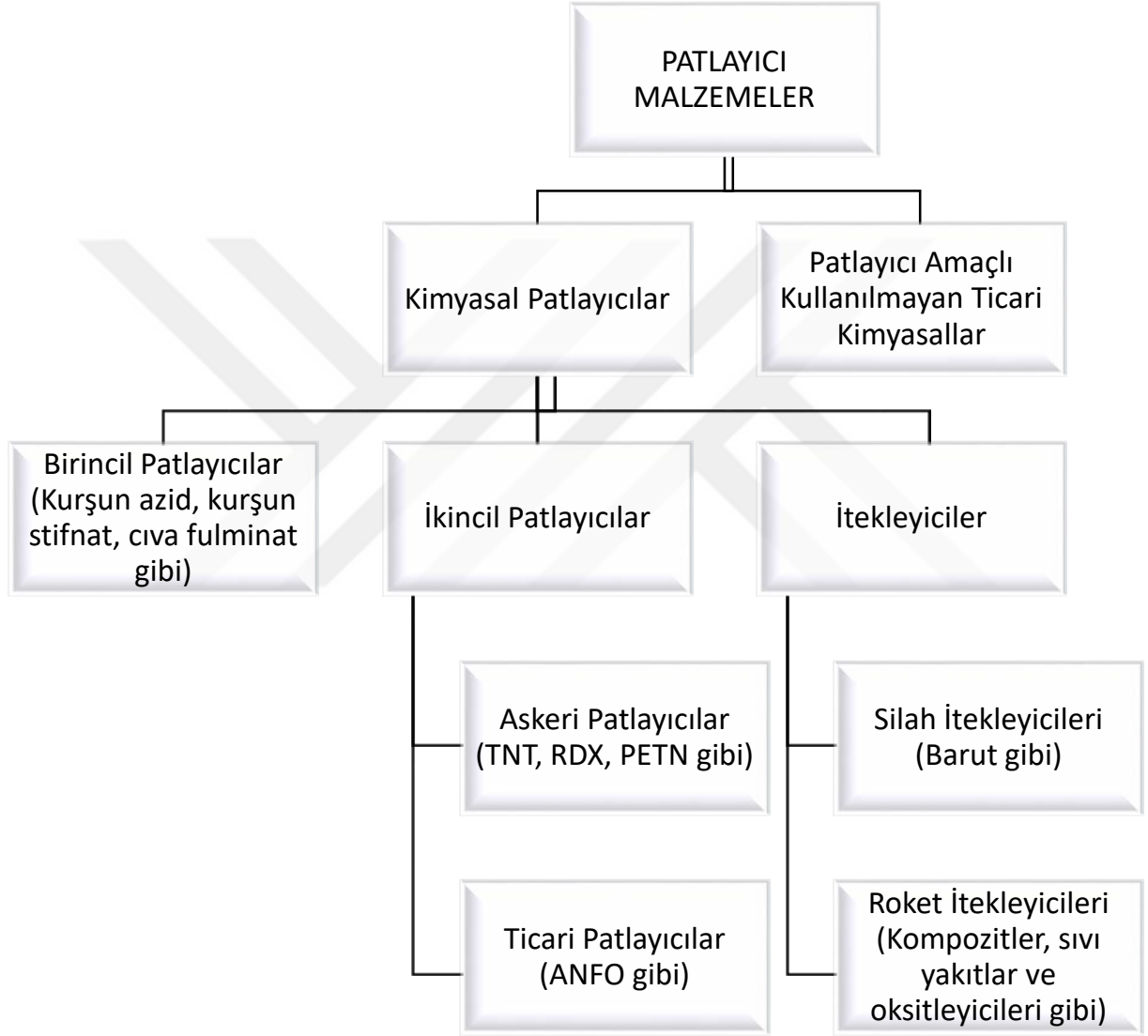
Patlayıcı maddeler patlayıcı özelliklere sahip moleküler gruplar içerir. Bu moleküler gruplara örnekler şunlardır:

- (1) Nitro bileşikleri;
- (2) Nitrik esterler;
- (3) Nitraminler;
- (4) Klorik ve perklorik asit türevleri;
- (5) Azidler;
- (6) Patlama yeteneğine sahip çeşitli bileşikler, örneğin, fulminatlar, asetitler, azot bakımından zengin olan tetrazen, peroksitler ve ozonitler vb. Bir molekülün patlayıcı özellikleri ile yapısı arasındaki ilişkiye sistematik bir yaklaşım 1909 yılında van't Hoff ve 1953'te Plets tarafından ortaya konulmuştur. Plets'e göre, herhangi bir maddenin patlayıcı özellikleri belirli yapısal grupların mevcut olmasına bağlıdır. Plets patlayıcıları Çizelge 1.1'de gösterildiği gibi sekiz sınıfa ayırmıştır [2].

Çizelge 1.1 Patlayıcı maddelerin moleküler gruplarına göre sınıflandırılması.

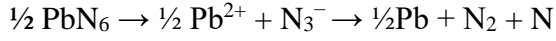
Grup	Patlayıcı Bileşik
—O—O— ve —O—O—O—	İnorganik ve organik peroksitler ve ozonitler
—OCIO ₂ ve —OCIO ₃	İnorganik ve organik kloratlar ve perkloratlar
—N—X ₂	X'in bir halojen olduğu durumda
NO ₂ ve —ONO ₂	İnorganik ve organik nitrit ve nitratlar
—N=N=N—	İnorganik ve organik azitler
—N=C	Fulminatlar
—C≡C—	Asetilen ve metal asetitler
M—C	Bazı organometalik bileşiklerdeki karbon bağlı metal

Ne var ki patlayıcıları belli moleküler grupların varlığına göre sınıflandırma onların performansıyla alakalı yeterli bir bilgi vermez. Sınıflandırmanın çok daha iyi bir yolu, performansa ve kullanım alanlarına göre yapılır. Bu sınıflandırmayı kullanarak patlayıcılar üç sınıfa ayrılabilir; (i) birincil patlayıcılar, (ii) ikincil patlayıcılar ve (iii) itekleyici maddeler. Bu sınıflandırma Şekil 1.1’de görülmektedir [2].

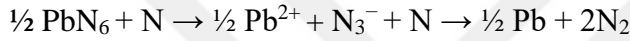


Şekil 1.1 Patlayıcı maddelerin sınıflandırılması.

I. Birincil Patlayıcılar: Birincil patlayıcılar, yanmadan patlamaya çok hızlı geçiş yaptıkları ve patlamayı hassasiyeti daha az olan ikincil patlayıcılara iletebilme yetenekleri olduğu için ikincil patlayıcılardan farklıdır. Birincil patlayıcılar, ısıya veya darbeye maruz kaldıklarında çabuk detone olurlar. Patlamada, patlayıcıdaki moleküller birbirinden ayrılır ve büyük miktarda ısı ve/veya şok üretilir. Bu da daha stabil ve duyarsız olan ikincil patlayıcıyı tetikler. Birincil patlayıcılara örnek olarak kurşun azitin ayrışması (patlaması) aşağıdaki reaksiyonlarda verilmiştir.



Bu reaksiyon endotermiktir, 213 kJ enerji alır. Bu reaksiyona göre bir azot atomu N_3^- iyonundan atılır. Bu azot, daha sonra aşağıdaki reaksiyonda gösterildiği gibi, iki azot molekülü oluşturmak üzere başka bir N_3^- iyonuyla reaksiyona girer.



İkinci reaksiyon aşırı derecede ekzotermiktir ve 657 kJ enerji üretmektedir. Bu iki reaksiyon simultane olarak devam eder. Çünkü net reaksiyon ekzotermiktir. Net reaksiyon sonunda 22 tane N_3^- iyonu ayrışır. N_3^- iyonlarının ardı ardına ayrışması birinci reaksiyonu ürünler yönüne kaydırır ve reaksiyon sonunda kurşun azitin tümü harcanır.

Birincil patlayıcılar, ısıya duyarlılıkları ve patlamada ürettikleri ısı miktarına göre önemli ölçüde farklılık gösterir. Birincil patlayıcıların patlama hızları 3500 – 5500 m/s aralığındadır.

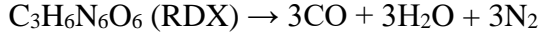
Birincil patlayıcılar kapalı (örneğin bomba içi) ya da atmosfere açık ortamlarda aktive olabilirler. En çok bilinenler kurşun azit, kurşun stfnat, kurşun mononitrorezorsinat ve baryum stfnattır. Günümüzde çok sık kullanılmayanlar cıva azid ve cıva fulminattır. Bunlar çok sık kullanılmaz, çünkü cıva kirliliği yaratırlar ve zehirlidirler. Önemli miktarda çevre kirliliğine neden olurlar [2].

II. İkincil Patlayıcılar: İkincil patlayıcılar birincil patlayıcılar gibi ısı ya da şoka maruz kaldıklarında çabuk detone olmazlar. Birincil patlayıcılardan daha güçlü performansa sahiptirler. Birincil patlayıcılara göre daha duyarsızdırlar. Duyarsızlık beraberinde kimyasal kararlılık yani “stabilite” getirir.

İkincil bir patlayıcının detonasyon (patlama) olay akışı şöyledir:

Birincil patlayıcı → Detonasyon 1 → Şok dalgası üretimi → İkincil patlayıcının tetiklenmesi
→ Detonasyon 2 (Tahrip gücü yüksek detonasyon)

İkincil patlayıcılar patladıklarında oluşan moleküller daha stabil moleküllerdir. Buna bir örnek aşağıdaki reaksiyonda gösterilmiştir.



RDX, birincil patlayıcıyla uyarıldığında şiddetle patlayacaktır. Patlayan RDX şok dalgası üretir ve yüksek tahribat oluşur. Detonasyon sonrası oluşan yüksek basınçlı gazlar beraberinde sıcaklık artışına neden olur.

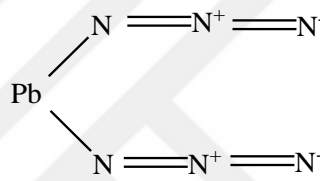
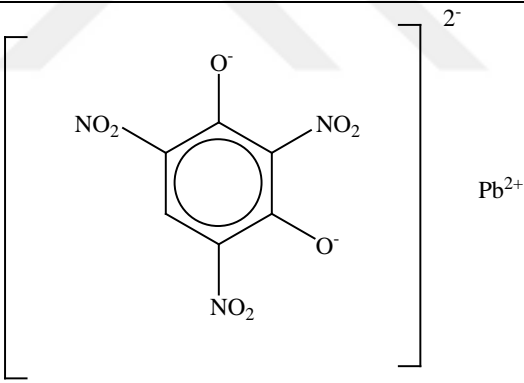
İkincil patlayıcıların patlama hızları oldukça yüksek olup 5500 – 9000 m/s aralığındadır. TNT, tetril, pikrik asit, nitroselüloz, nitrogliserin, nitroguanidin, RDX, HMX, TATB ikincil patlayıcılara örnek olarak verilebilir. Ticari ikincil patlayıcılara örnek olarak ise patlayıcı jelatin, Guhr dinamiti (Alfred Nobel nitrogliserini Kieselguhr adı verilen adsorban kil tabakasıyla kaplamış ve böylelikle nitrogliserinin hassasiyetini düşürmüştür. Bu yeni maddeye Guhr dinamiti adını vermiştir.) ve %60'lık jelatin dinamit verilebilir [2].

III. İtekleyiciler: İtekleyici malzemeler patlamazlar, yanıcıdırlar ve kimyasal yapılarında yanma için gerekli olan oksijenin tamamı mevcuttur. İtekleyicilerde, yanma, alev ya da kıvılcım çıkartır ve bununla birlikte tıslama veya çatırtılı bir ses eşlik eder. Diğer patlayıcılarda olduğu gibi yüksek ses dalgası oluşmaz. İtekleyiciler alev ya da kıvılcımla tutuşabilir ve katıdan gaza dönüşüm hızı oldukça yavaştır (milisaniye zaman aralıkları). İtekleyicilere örnek olarak kara barut, dumansız itekleyiciler ve amonyum nitrat içeren enerjik malzemeler verilebilir ve bunlar nitrogliserin ya da aromatik nitro bileşikleri içermezler [2].

1.1.2 Birincil Patlayıcı Maddeler ve Kimyasal Formülleri

İyi bilinen bazı birincil patlayıcı maddeler ve onların kimyasal formülleri Çizelge 1.2’de verilmiştir [2].

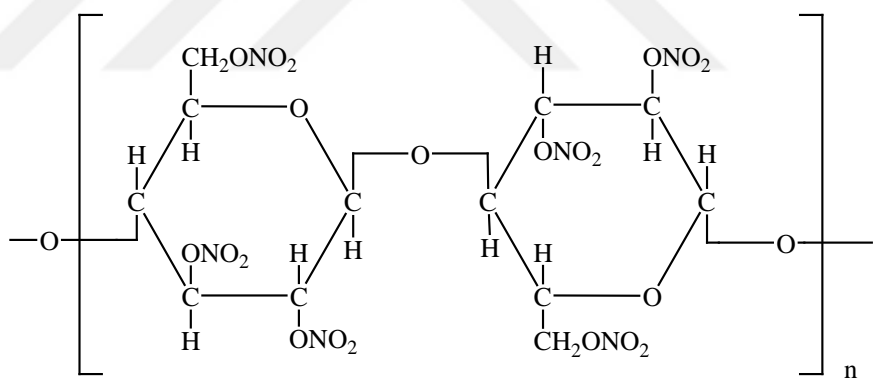
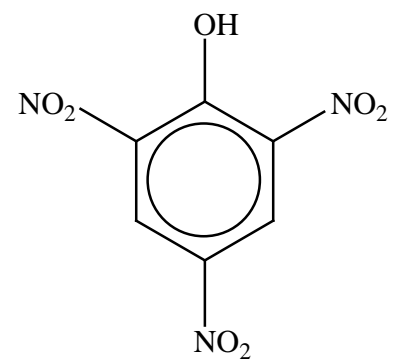
Çizelge 1.2 Bazı birincil patlayıcı maddeler ve kimyasal formülleri.

Birincil Patlayıcı	Kimyasal Formül
Cıva Fulminat	$O-N\equiv C-Hg-C\equiv N-O$
Kurşun Azit	
Kurşun Stifnat	

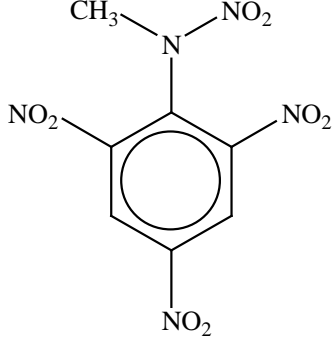
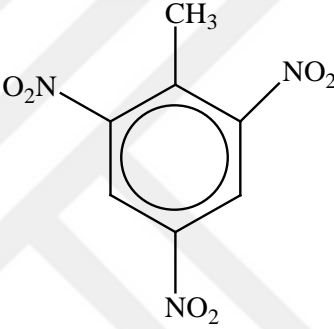
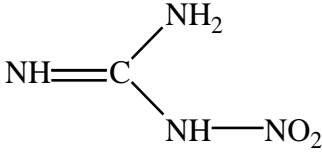
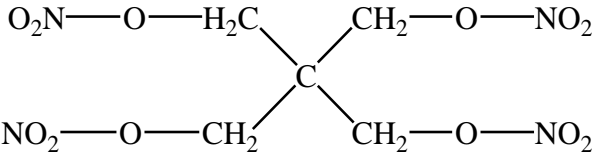
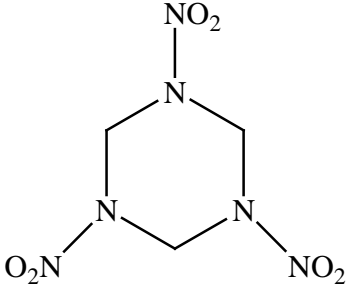
1.1.3 İkincil Patlayıcı Maddeler ve Kimyasal Formülleri

İyi bilinen bazı ikincil patlayıcı maddeler ve onların kimyasal formülleri Çizelge 1.3’de verilmiştir [2].

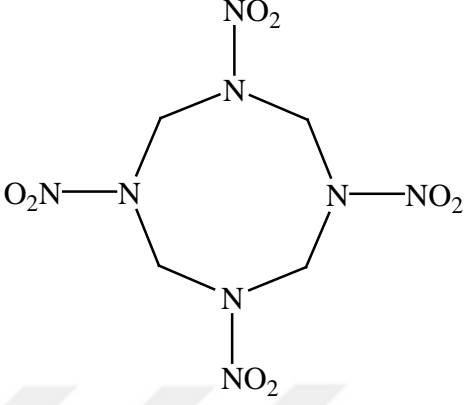
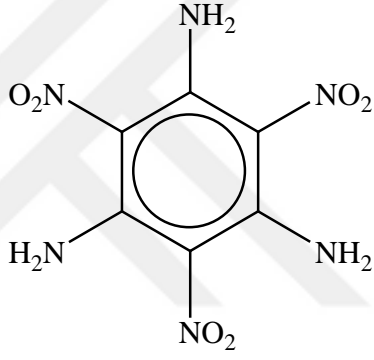
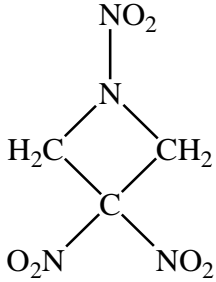
Çizelge 1.3 Bazı ikincil patlayıcı maddeler ve kimyasal formülleri.

İkincil Patlayıcı	Kimyasal Formül
Nitrogliserin	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{O}-\text{NO}_2 \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{O}-\text{NO}_2 \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{O}-\text{NO}_2 \\ \\ \text{H} \end{array}$
Nitroselüloz	 <p>The structure shows a repeating unit of a cellulose chain, represented by two glucose rings connected by an oxygen atom. Each glucose ring has a nitro group (ONO₂) attached to it. The chain is enclosed in brackets with a subscript 'n'.</p>
Pikrik Asit	 <p>The structure shows a benzene ring with a hydroxyl group (OH) at the top position and three nitro groups (NO₂) at the 2, 4, and 6 positions.</p>

Çizelge 1.3 (devam ediyor).

İkincil Patlayıcı	Kimyasal Formül
Tetrit	
TNT	
Nitroguanidin	
PETN	
RDX	

Çizelge 1.3 (devam ediyor).

İkincil Patlayıcı	Kimyasal Formül
HMX	 <chem>CN(C)CNC(C)CNC(C)C</chem>
TATB	 <chem>Nc1cc([N+](=O)[O-])cc([N+](=O)[O-])c1[N+](=O)[O-]</chem>
TNAZ	 <chem>C1=NC(=N)C1[N+]=[N-]</chem>

1.1.4 Önemli Patlayıcı Parametreleri

1.1.4.1 Oksijen Balans Değeri (% Ω)

Oksijen balans (Ω), bir patlayıcının ne derece okside olabileceğini göstermek için kullanılan bir ifadedir. Moleküldeki “mevcut oksijen” ile “oksidasyonun tamamı için gereken oksijenin” birbirine oranıdır. Bir patlayıcı molekülü, tüm karbon atomlarını karbondioksite (CO_2), tüm hidrojen atomlarını suya (H_2O) dönüştürmek için yeterli miktarda oksijene sahipse molekülün oksijen balans değerinin sıfır olduğu söylenir. Bir enerjik malzemenin tahrip gücü o malzemenin oksijen balansına bağlıdır ve oksijen balans değeri sıfıra yaklaştığında o enerjik malzemeden istenen özellikler en optimum düzeye ulaşır [3].

Oksijen balansı, bir $\text{C}_a\text{H}_b\text{O}_c\text{N}_d$ tipi patlayıcı için aşağıdaki formüle göre basitçe hesaplanabilir. Burada MW_{O_2} O_2 'nin molekül ağırlığı, $MW_{\text{patlayıcı}}$ patlayıcının molekül ağırlığıdır. a = karbon atomu sayısını, b = hidrojen atomu sayısını, c = oksijen atomu sayısını, d = azot atomu sayısını belirtmektedir [2].

$$\% \Omega = \frac{MW_{\text{O}_2}}{MW_{\text{patlayıcı}}} \left(c - 2a - \frac{b}{2} \right) \times 100 \quad (1.1)$$

Örneğin, trinitrotriazin ($\text{C}_3\text{N}_6\text{O}_6$) bileşiğinin oksijen balans değeri sıfırdır. Negatif oksijen balans değerine sahip maddelere örnek olarak trinitrotoluen (%-74), alüminyum tozu (%-89), sülfür (%-100) veya karbon (%-266.7) verilebilir. Pozitif oksijen balans değerine sahip maddelere örnek olarak amonyum nitrat (%+20), amonyum perklorat (%+34), potasyum klorat (%+39.2), sodyum klorat (%+45), sodyum nitrat (%+47), tetranitrometan (%+49), lityum perklorat (%+60) ve nitrogliserin (%+3.5) verilebilir. Bir patlayıcı molekülünde oksijen balans değeri 0'dan büyükse, o molekülde oksitlenmek için gereğinden fazla; 0'dan küçükse gereğinden az oksijen bulunur.

1.1.4.2 Patlayıcı Gücü ve % Güç İndeksi

Bir patlayıcı reaksiyonunda ısı ve gazlar salıverilir. Üretilen gaz hacmi V ve patlama ısısı (Q) bağımsız olarak hesaplanabilir, ancak bu değerler aşağıdaki denklemde gösterildiği gibi patlayıcı gücü için anlamlı bir parametre verecek şekilde birleştirilebilir.

Patlayıcı Gücü = Q x V eşitliği ile hesaplanır. Patlayıcı gücünün değeri referans olarak seçilen ve zayıf bir patlayıcı olan pikrik asitin patlayıcı gücüyle oranlanarak elde edilir ve buna “ % Güç İndeksi ” denir. Bu denklem aşağıda gösterilmiştir.

(Pikrik asidin deneysel patlama ısısı $Q_{(pikrik\ asit)} = 3249\text{ cal/g}$ ve ürettiği gaz hacmi $V_{(pikrik\ asit)} = 0.831\text{ dm}^3$ ’tür.).

$$\%Güç\ İndeksi = \frac{(QxV)_{patlayıcı}}{(QxV)_{pikrik\ asit}} \times 100 \quad (1.2)$$

Bazı birincil ve ikincil patlayıcı maddelerin deneysel % güç indeksi değerleri Çizelge 1.4’de verilmiştir. Beklenildiği üzere, ikincil patlayıcıların patlayıcı gücü ve % güç indeksi değerleri birincil patlayıcıların değerlerinden çok daha yüksektir [2].

Çizelge 1.4 Bazı birincil ve ikincil patlayıcı malzemelerin güç indeksleri.

Patlayıcı malzeme	Q / cal.g ⁻¹	V / dm ³	QVx10 ⁴	% Güç indeksi
Birincil Patlayıcılar				
Cıva fülminat	1755	0.215	37.7	14
Kurşun stıfnat	1885	0.301	56.7	21
Kurşun azid	1610	0.218	35.1	13
İkincil Patlayıcılar				
Nitrogliserin	6194	0.74	458.4	170
PETN	5794	0.78	451.9	167
RDX	5036	0.908	457.3	169
HMX	5010	0.908	454.9	169
Nitroguanidin	2471	1.077	266.1	99
Pikrik asit	3249	0.831	270	100
Tetrit	4335	0.82	355.5	132
TATB	3496	0.781	273	101
TNT	4247	0.74	314.3	116

1.1.4.3 Patlama Hızı ve Patlama Basıncı

Bir enerjik maddenin patlayıcı performansını değerlendirmek için hayati parametreler vardır. Bunlardan biri patlama hızı, diğeri de patlama basıncıdır.

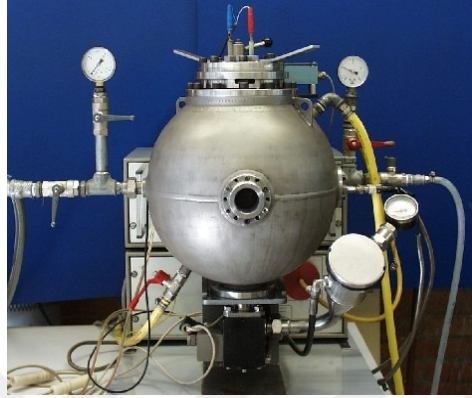
Birincil patlayıcılar için patlama hızı yaklaşık 3500-5500 m/s civarındayken ikincil patlayıcılar için bu değer 5500-9000 m/s aralığındadır. Çizege 1.5’de iyi bilinen bazı patlayıcıların patlama hızları gösterilmektedir [4].

Çizelge 1.5 İyi bilinen bazı patlayıcıların patlama hızları.

Patlayıcı	Patlama hızı (m/s)
Nitrogliserin	7700
Pikrik asit	7350
Tetrit	7570
TNT	6900
PETN	7720
RDX	8750
HMX	9100

Bir patlayıcının patlaması, kimya ve hidrodinamik arasındaki karmaşık bir etkileşimin sonucudur. Patlama, infilak dalgasının hemen peşinden büyük bir basınç ve sıcaklık yaratır. Chapman-Jougued (C-J) termodinamik patlama teorisi, patlayıcı maddelerin patlama olayını kavramak için geleneksel olarak kullanılan bir teoridir. Patlama enerjisinin salıverilmesi mikrosaniye kadar kısa sürelerde kinetik enerji ve ısı şeklinde olur. Bir patlayıcı maddenin patlaması sırasında, ateşleme noktasının yakınında, bir süpersonik dalga oluşturulur ve bu, patlayıcı vasıtasıyla yayılarak patlayıcının ekzotermik ayrışmasıyla sonuçlanır. İnfilak dalgası etrafındaki ortama geçer ve şiddetli bir mekanik darbeye eşit, itici, yoğun bir basınç uygular. Ortam katı, örneğin kaya veya taş olduğu zaman, bu mekanik darbe kaya içerisinde çok sayıda çatlak oluşturacaktır. Bu sonuç “tahrip gücü” olarak kabul edilir. Şok dalgası patlayıcıdan uzaklaştıktan sonra, gaz halindeki ürünler ortamın yüksek sıcaklığından dolayı yayılmaya ve genişlemeye başlar ve etrafındaki ortamı etkiler. Yayılan gazların yoğunluğu patlama basıncını oluşturur [3, 5-10].

Balistik özellikler olan patlama hızı ve patlama basıncı değerleri patlama hücresi kullanılarak deneysel olarak tayin edilebilir. Hücre, kompleks veri toplayıcılarından ve basınç dönüştürücülerinden oluşur. Enerjik malzeme detonatörler vasıtasıyla patlatılarak patlama hızı ve patlama basıncı değerleri deneysel olarak bulunur. Hücre oldukça pahalı olup yapılan testler de bir o kadar tehlikelidir. Patlatma hücresi Şekil 1.2’de gösterilmiştir.

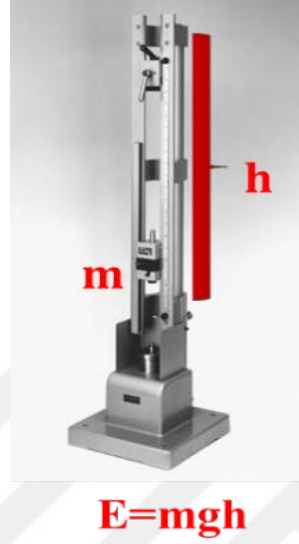


Şekil 1.2 Tipik bir patlatma hücresi.

1.1.4.4 Hassasiyet

Patlayıcılarda hassasiyet kavramı, harici olarak dayatılan fiziksel koşulların patlayıcıların davranışına etkilerini de içerir ve bu yüzden çok geniş bir kapsam taşır. Patlayıcıların hassasiyeti, enerjik bir maddenin herhangi bir darbe ile ne kadar kolay patlayabileceği olarak tanımlanır. Başlıca beş çeşit hassasiyet vardır: sürtünme, şok, kıvılcım, ısı ve darbe hassasiyeti. Sürtünme hassasiyeti bir patlamanın sürtünme yoluyla kolaylıkla başlatılabilmesidir ve ağırlığı bilinen bir sarkacın bir patlayıcı madde etrafında sürtünmesi durumunda ne olduğu yönünde tanımlanmıştır. (Ateşler, patlatır, çatırdatır veya çıt çıt sesi oluşturur.) Şok hassasiyeti, bir patlayıcıyı şok darbesiyle kolaylıkla patlatılabilme olarak tanımlanır. Kıvılcım hassasiyeti, bir patlayıcıyı elektrostatik bir kıvılcım vasıtasıyla patlatılmaya denir. Isı hassasiyeti bir patlayıcının ısı ile aktifleştirilip patlatılabilmesi olayıdır [11-15].

Bir patlayıcının darbe hassasiyeti deneysel olarak fiziksel testlerle hesaplanır. Bu testler çekiç testi (hammer test) olarak bilinmektedir. Bilinen bir m kütlesi (Aksi belirtilmedikçe standartlarda 2,5 kg alınır.) h yüksekliğinden Şekil 1.3'de gösterildiği gibi enerjik bir malzemenin üzerine atılarak malzemenin hangi yükseklikte patlamaya maruz kaldığı deneysel olarak saptanır [16].



Şekil 1.3 Darbe hassasiyeti ölçüm mekanizması.

$E = mgh$, yani patlamanın gerçekleştiği minimum potansiyel enerji değeri malzemenin darbe hassasiyeti olarak kaydedilir. Buradaki h yüksekliği h_{50} şeklinde gösterilir ve daha çok cm olarak verilir. 50 sayısı %50 olasılığı temsil etmektedir. Yani on tane denemeden en az beşinin patlamadan sonuç vermesi durumundaki yükseklik değeri h_{50} değeri olarak bilinmektedir.

Literatürde nitro bileşiklerinin homolitik bağ ayrışma enerjisi üzerine, molekül içindeki en zayıf bağın bağ ayrışma enerjisi ile molekül hassasiyeti arasında bir korelasyon olduğunu kanıtlayan teorik çalışmalar bulunmaktadır. Bu çalışmalarda, moleküldeki bağ ayrışma enerji değerleri ne kadar yüksek olursa, molekül hassasiyetinin de o kadar az olacağı belirtilmektedir [17-19].

Nitroalfatiklerde, nitratlarda ve nitrat esterlerinde, nitro gruplarının bağı nispeten zayıftır ve bu nedenle bu bağın koparılması bu enerjik maddelerin ayrışmasında önemli bir adımdır [16].

BÖLÜM 2

HESAPLAMALI KİMYA

2.1 HESAPLAMALI KİMYA YÖNTEMLERİ

Hesaplama kimya, kimyasal problemlerin çözümüne yardımcı olmak için bilgisayar kullanan bir kimya dalıdır. Gaz moleküllerinin ve katıların yapı ve özelliklerini hesaplamak için etkili bir bilgisayar programı içerisinde teorik kimya sonuçlarını kullanır. Sonuçlar, normalde kimyasal deneyler sonucu elde edilen bilgileri tamamlarken, bazı durumlarda şimdiye kadar fark edilmemiş kimyasal olayları da tahmin edebilir. Hesaplama kimya yaygın olarak yeni ilaç, patlayıcı ve malzeme tasarımları için kullanılmaktadır. Yapı (oluşturucu atomların beklenen pozisyonları), mutlak ve bağıl etkileşim enerjileri, elektronik yük dağılımları, dipoller ve yüksek multiple momentler, titreşim frekansları ve reaktivite hesaplamalarında, spektroskopik analizler ve diğer parçacıklarla çarpışma analizlerinde hesaplama kimya uygulamalarından faydalanılabilir. Uygulanan yöntem statik ve dinamik durumların her ikisini de kapsar. Tüm durumlarda bilgisayarın hesap yürütme zamanı ve diğer kaynaklara olan ihtiyaç (örneğin bellek ve disk alanı gibi) çalışan sistemin büyüklüğü ile artar. Bu sistem, tek bir molekül, bir molekül grubu ya da bir katı olabilir. Hesaplama kimya yöntemleri son derece doğru ve doğruya çok yaklaşıklık aralığında değişir; son derece hassas yöntemlerle sadece küçük sistemler için genellikle başarılı olmaktadır [20].

Patlayıcıların balistik testleri (patlama hızı ve basıncı) oldukça tehlikeli olup, pahalı ekipman gerektiren testlerdir. Hesaplama kimya yöntemleri patlayıcı alanındaki deneysel yöntemlere göre hem uygulama kolaylığına sahiptir, hem de daha ucuza mal olmaktadır. Hesaplama yöntemlerle yapılan analizler, sentez öncesi malzemenin performansı hakkında öngörü olanağı sağlamakla kalmayıp, yeni ve duyarsız enerjik malzeme dizaynlarına da olanak sunmaktadır. Yeni dizaynlarda duyarsızlığın yanı sıra patlayıcı gücünün de yüksek olması esas alınmaktadır.

Hesaplamalı kimya yöntemleriyle enerjik malzeme alanında yapılabilen analizler şunlardır: Toplam elektronik enerji (kararlılık) analizleri, reaksiyon mekanizmaları, ara ürünlerin (reaction intermediates) ve geçiş hallerinin (transition states) tayini, halka aromatiklik analizleri, duyarsızlık analizleri, standart oluşum entalpisi (ΔH_f^0) hesabı ve buna bağlı olarak patlama ısı (Q) analizi, patlayıcının molar hacim (V) ve kristal yoğunluğunun (ρ) tayini ve buna bağlı olarak patlama hız ve basınç değerlerinin (D ve P) hesaplanması.

2.1.1 Moleküler Mekanik Yöntemleri

Moleküler mekanik hesaplamaları klasik mekaniğin moleküllere uygulanmasıyla elde edilir. Bu yöntemde atomlar küreler olarak kabul edilir ve kütleleri elementlerin türüne bağlıdır. Bu yöntemde kimyasal bağlar ise yaylar olarak ele alınır ve bağların tekli, ikili, üçlü olmasına bağlı olarak yayların sertliği değişir. Moleküllerde birbirine bağlı atomlar arasında farklı kuvvetler olabilmektedir. İtme ve çekmelere neden olabilecek yükler bulunabilmektedir. Bu da bağ açısı, dihedral açılar gibi değişimleri beraberinde getirebilmektedir. Bu tür parametreleri tanımlamak için deneysel ve teorik yöntemler kullanılmaktadır.

Klasik fizikten farklı olarak moleküler mekanikte Coulomb etkileşimleri gibi bazı kavramlar da kullanılır. Sistemin toplam enerjisini hesaplayabilmek için mümkün olabilecek tüm etkileşimleri göz önünde bulundurmak gerekir. Her bir enerji terimini hesaplamada kullanılan eşitliklerin tümü ve birleştirilmiş parametreler, kuvvet alanı (force field) olarak isimlendirilmektedir. Farklı molekül türleri için geliştirilmiş olan farklı kuvvet alanları mevcuttur [21].

Moleküler mekanik yöntemlerde bağ yapan atomlar arasındaki etkileşimler; bağ gerilmesinden kaynaklanan E_{str} , açı bükülmesinden kaynaklanan E_{bend} , torsiyon açılarındaki değişimden kaynaklanan E_{tor} , ilk üç terimin birlikte görülmesinden kaynaklanan çapraz etkileşimlerdir (E_{cross}).

Moleküler mekanik yöntemlerde bağ yapmayan atomlar arasındaki etkileşimler; elektrostatik etkileşimden kaynaklanan E_{el} , Van der Waals etkileşimlerinden kaynaklanan E_{vdw} 'tır. Bu verilene göre moleküler mekanik yöntemlerde sistemin toplam enerjisi (E_t) şöyle ifade edilir: $E_t = E_{str} + E_{bend} + E_{tor} + E_{cross} + E_{el} + E_{vdw}$ (2.1)

Moleküler bir sistem için E_t değeri gerçek enerji değerini vermez, atomların birbirlerine göre konumlarından kaynaklanan konformasyon enerjisini verir. Hesaplanan enerjinin mutlak değeri önemli değildir. Fakat molekülün farklı konformasyonlarına karşılık gelen enerji farkları önemlidir [22].

Moleküler mekanik yöntemler hızlı çalışması nedeniyle bilhassa büyük moleküllerin hesaplanmasında oldukça başarılıdır. Ancak birçok bileşik çeşidi için deneysel parametrelerin eksikliğinden ötürü dezavantajları bulunmaktadır. Buna ek olarak elektronları ve orbitalleri hesaba katmadığından, moleküllerin reaktivitesi ve kimyasal reaksiyonlar üzerinde çalışmalar için uygun değildir [21].

2.1.2 *Ab initio* Yöntemleri

Ab initio yöntemi %100 matematiksel yaklaşım üzerine kurulu bir yöntemdir. Sıfırdan matematiksel olarak *Schrödinger* dalga denkleminin ve dolaylı olarak elektronlardan oluşan bir sistemin toplam enerjisinin ve diğer birtakım özelliklerinin çözümünü yapar. Bu yöntem deneysel veri kullanmaz ve kuantum mekaniğine dayanır.

Ab initio yönteminde çoğunlukla komplike bir fonksiyonun daha basit fonksiyonlara indirgenmesi gibi matematiksel yaklaşımlar kullanılır. *Ab initio* hesapları genel olarak çok iyi nitel sonuçlar verir ve molekül küçüldükçe nitel sonuçların doğruluğu artar. Doğruluğu ve kesinliği en yüksek yöntemdir, bu yüzden çok tercih edilir [20].

Ab initio yöntemlerinin göreceli doğruluğu genel olarak şu şekildedir: HF \ll MP2 < CISD \approx MP4 \approx CCSD < CCSD(T) < CCSDT < Tam CI

(HF: Hartree-Fock metodu, MP2: İkinci dereceden Møller-Plesset pertürbasyon teorisi, CISD: Tek ve çift uyarımlı konfigürasyon etkileşimi metodu, MP4: Dördüncü dereceden Møller-Plesset pertürbasyon teorisi, CCSD: Tek ve çift uyarımlı eşleşmiş grup metodu, CCSD(T): Üçlü uyarımları pertürbatif olarak hesaba katan eşleşmiş grup metodu, CCSDT: Tek, çift ve üç uyarımlı eşleşmiş grup metodu, Tam CI: Tam konfigürasyon etkileşimi metodu)

2.1.2.1 Hartree – Fock (HF) Metodu

Çok elektronlu atomların dalga fonksiyonlarını belirlemek ve bunun sonucunda sistemin enerji değerini hesaplamak için kullanılan en yaygın *Ab initio* hesabı Hartree-Fock metodudur. Sistemin enerjisi hesaplanabildiğinde sisteme ait diğer birtakım özellikler de hesaplanabilmektedir. Hartree-Fock toplam dalga fonksiyonunu yaklaşık olarak belirler. HF yönteminde elektronların potansiyellerinin sadece çekirdekten uzaklıklarına göre değiştiği farz edilir, elektronların birbirlerine göre olan uzaklıkları ve etkileşimleri göz ardı edilir [20].

HF’de hesaplanan enerji değerleri, gerçek enerji değerlerinden her zaman daha fazla çıkar. Bu nedenle HF yöntemi varyasyonel bir yöntemdir. Enerji değerinin yüksek çıkmasının sebebi, HF hesabının elektron-elektron etkileşimlerini (elektron korelasyonunu) teker teker değil ortalama olarak içermesidir [20].

Elektronların belirli bir bölgede bulunma olasılıkları sadece çekirdeğe olan uzaklıklarının bir fonksiyonu olarak tanımlanır, oysa bu fiziksel açıdan doğru değildir. Korelasyon hesabı, elektron-elektron etkileşimlerinin de hesaba katılmasıdır. Bunu hesaba katan yöntemlerde önce HF hesabıyla başlanır ve daha sonra korelasyona geçilir. Korelasyonu önemli kılan, hesaplanan enerjilerin ve moleküler geometrilerin gerçeğe yakınlığının artmasıdır [20].

2.1.2.2 Møller-Plesset Pertürbasyon Teorisi

Tam olarak çözülemeyen bir problemin, bu probleme bağlı başka bir problemden yola çıkılarak yaklaşık olarak çözülebilmesine *pertürbasyon* denir. Korelasyonu kabaca hesaplayan Hartree-Fock dalga fonksiyonuna korelasyon terimi pertürbatif olarak eklenebilir. Bu durumda bu teori Møller-Plesset Pertürbasyon Teorisi adını alır. Møller-Plesset Pertürbasyon Teorisi Post Hartree-Fock *Ab initio* yöntemlerinden birisidir. Hartree-Fock dalga fonksiyonuna 2., 3. ve 4. vb. derecelerde korelasyon eklenebilir. Bu durumda, 2. dereceden korelasyon içeren yöntem MP2, 3. dereceden korelasyon içeren yöntem MP3, 4. dereceden korelasyon içeren yöntem MP4,... yöntemi adını alır. Korelasyon derecesi ne kadar yüksekse sonuç o kadar doğru, ama bilgisayar hesaplama süresi de bir o kadar uzundur. MP4 hesabının doğruluğu CISD hesabının doğruluğuna yakındır [20].

2.1.2.3 Konfigürasyon Etkileşimi Metodu (Configuration Interaction Method: CI)

Konfigürasyon etkileşimi (CI) dalga fonksiyonu, çok determinantlı bir dalga fonksiyonudur. HF dalga fonksiyonu ile başlanır ve elektronlar dolu orbitallerden boş orbitallere uyarılarak hesaba farklı birtakım determinantlar ilave edilir. Bu hesaplamanın doğruluğu çok yüksek olmakla beraber harcanan zaman da bir o kadar uzundur [20].

Konfigürasyon etkileşimi hesaplamaları, elektron uyarma sayısına göre sınıflandırılır. Her determinant için yalnızca bir elektron uyarılmışsa buna tek uyarımlı konfigürasyon etkileşimi (CIS) denir. CIS hesabı uyarılmış durumlar için bir yaklaşım sunarken temel enerji seviyesini değiştirmez. Her determinant için iki tane elektron uyarılırsa, çift uyarımlı konfigürasyon etkileşimi adını alır (CISD) ve bu sayede elektronların temel düzey enerjisine korelasyon düzeltmesi yapılmış olur. Üçlü uyarım (CISDT) ve dördü uyarım (CISDTQ) sadece çok yüksek kesinliğe ulaşmak istenildiğinde kullanılır. Olası bütün uyarılmalar hesaba katılarak yapılan konfigürasyon etkileşimi hesabına tam CI denir ve bu hesap oldukça doğru bir kuantum mekaniksel sonuç verir. Fakat tam CI hesabı için ileri seviyede bir bilgisayar gücü gerektiğinden bu hesap çok nadir uygulanır [20].

2.1.2.4 Çoklu-Konfigürasyonlu Uyumlu Alan (Multi-Configurational Self-Consistent Field: MCSCF)

Çoklu-Konfigürasyonlu Uyumlu Alan hesaplamaları da çok determinantlı dalga fonksiyonlarını kullanarak orbital optimizasyonu yapar. MCSCF hesapları çalışılan uzun CPU (Central Processing Unit) zamanında oldukça doğru sonuçlar verir. Fakat CI hesapları ile kıyaslandığında; CI'nın daha fazla konfigürasyonu hesaba kattığı için daha yoğun bir şekilde korelasyon hesabı yaptığı söylenebilir. HF hesabı sistem için kötü kalitede bir sonuç verdiğinde, bunun yerine MCSCF hesabının özellikle kullanılması beklenir. Fakat bu yöntemler programı kullanan kişi için karmaşık işlemler içermektedir, çünkü hangi yaklaşımın kullanılacağına dair otomatik bir yol yoktur ve kullanıcı bu yolu kendisi tayin etmelidir. Kullanıcı, aktif uzayı (toplam valens elektron sayısını ve orbital sayısını) kendi belirler. Sonuç olarak MCSCF hesabı zor ve özel bir yöntemdir ve bu yöntemde iş büyük oranda kullanıcının tecrübesine kalmaktadır [20].

2.1.2.5 Çok Referanslı Konfigürasyon Etkileşimi (Multi-Reference Configuration Interaction: MRCI)

Bir CI dalga fonksiyonu başlangıçta HF dalga fonksiyonu yerine MCSCF hesabını referans alabilir. Bu durumda bu yeni hesaplama çok referanslı konfigürasyon etkileşimi hesaplaması denir. Burada, normal CI'da bulunandan daha fazla sayıda CI determinanti bulunmaktadır. Bu yöntemin bilgisayarda hesap zamanı uzun olsa da bazı durumlarda uygun korelasyon çözümleri sağlamaktadır [20].

2.1.2.6 Eşleşmiş Grup (Coupled Cluster: CC)

Eşleşmiş grup (CC) hesaplamalarında dalga fonksiyonları, CI'dakine benzer şekilde, çoklu determinantların lineer kombinasyonu olarak karşımıza çıkar. Fakat CC'deki determinant seçimleri CI'dakinden daha zordur ve yine CI'daki gibi CC hesaplamalarının da dereceleri vardır (CCSD, CCSDT gibi). Bu iki yöntemin kesinlikleri de oldukça benzerdir. Bütün olası konfigürasyonlar hesaba katıldığında tam CC ve tam CI hesapları eşdeğerdir. Kuadratik konfigürasyon etkileşimi (QCI) hesapları CC ve CI algoritmalarının bir kombinasyonudur. Bu hesaplar özellikle organik moleküllerde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Çünkü CC ile mukayese edildiğinde daha kısa sürede ve daha yüksek korelasyonlu sonuçlar verir [20].

2.1.3 Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (Density Functional Theory: DFT)

Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT), Hohenberg ve Kohn tarafından 1960'lı yıllarda ortaya atılan ve son 15-20 yılda teorik hesaplamalar yapan bilim insanları tarafından en çok kullanılan teoridir. Bir molekülün toplam elektronik enerjisinin, tamamıyla o molekülün elektron yoğunluğundan bulunması esasına dayanır. Diğer bir deyişle sistemin elektron yoğunluğuyla enerjisi arasında birebir ilişki vardır. Dalga fonksiyonu hesaplarında sistem büyüdükçe değişken sayısı artmakta, hesaplama süresi uzamakta ve elde edilen sonuçlarda sapmalar olmaktadır. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi hesaplarında ise değişken sayısı sistemin büyüklüğünden bağımsız olarak sabittir. Dolayısıyla daha doğru sonuçlara daha çabuk ulaşılabilmektedir. Özellikle organik moleküllerde bu teori sıklıkla tercih edilmektedir. Fakat ağır elementler içeren moleküllerde, fazla elektrik yüküne sahip olan moleküllerde ve elektron korelasyonu konusunda çok hassas olan sistemlerde çok etkili değildir [20].

Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi, elektron korelasyon problemine alternatif bir yaklaşım sunar ve atom ve moleküllerin elektronik yapılarını belirlemek amacıyla ortaya çıkmış bir teoridir. 1980'lerin sonlarına doğru ve 1990'larda çok ilgi görmeye başlamış ve bu alanda önemli gelişmeler kaydedilmiştir. Bu teorinin HF yaklaşımından farkı şudur: HF teorisinde çok elektronlu dalga fonksiyonu Slater determinantı ile ifade edilir. Slater determinantı tek elektronlu N tane dalga fonksiyonunu kapsayacak şekilde kurulur (N = moleküldeki elektron sayısı) ve N elektronlu dalga fonksiyonu hesaplanır. DFT yaklaşımı ise toplam elektronik enerjiyi ve elektronik yoğunluk dağılımını hesaplamaya çalışır. DFT'nin esas aldığı fikir, toplam elektronik enerji ile toplam elektronik yoğunluk arasında bir ilişkinin var olduğu fikridir. 1964'te Hohenberg ve Kohn bir sistemin temel durum enerjisi ve diğer özelliklerinin elektron yoğunluğu ile tanımlanabileceğini göstermiştir. Yani, enerji (E) elektron yoğunluğunun $\rho(r)$ tek bir fonksiyoneli [23].

Günümüzde DFT metotları elektronik enerjiyi birkaç terimin toplamı olarak tanımlarlar.

$$E = E^T + E^V + E^J + E^{XC} \quad (2.2)$$

E^T = Elektronların hareketinden ortaya çıkan kinetik enerjiye ait terimdir.

E^V = Çekirdek-elektron çekimlerine ve çekirdek çiftlerinin itmesine ait potansiyel enerjiyi tanımlayan terimdir.

E^J = Elektron-elektron itmesine ait terimdir.

E^{XC} = Geriye kalan ve değiş-tokuş korelasyon terimi olarak adlandırılan diğer elektron-elektron etkileşimlerine ait terimdir.

E^{XC} terimi genellikle “değiş-tokuş” ve “korelasyon” olarak iki kısma ayrılır:

$$E^{XC}(\rho) = E^X(\rho) + E^C(\rho) \quad (2.3)$$

Bu denklemdeki her bir terim yine birer fonksiyoneldir. $E^X(\rho)$ değiş-tokuş fonksiyoneli, $E^C(\rho)$ ise korelasyon fonksiyoneli. Bu fonksiyonellerin iki çeşidi vardır:

1. Lokal fonksiyoneller : Bunlar yalnızca elektron yoğunluğuna (ρ) bağlıdır.
2. Gradient-düzeltilmiş fonksiyoneller : Bunlar hem elektron yoğunluğuna (ρ), hem de onun gradientine ($\nabla\rho$) bağlıdır. Bu fonksiyoneller non-lokal fonksiyoneller olarak da adlandırılırlar.

Yukarıdaki gibi, bir değiş-tokuş fonksiyoneli korelasyon fonksiyoneli ile çiftleştiren yaklaşımlar saf DFT yöntemleridir. Örneğin, çok yaygın bilinen BLYP fonksiyoneli,

Becke'nin gradient-düzeltilmiş değiş-tokuş fonksiyoneli; Lee, Yang ve Parr'ın gradient-düzeltilmiş korelasyon fonksiyoneli ile hibritleştirmiştir [23].

DFT metodu, hesaplamalı kimya araştırmacıları için hemen hemen en kullanışlı metottur. Bu yöntemin en önemli avantajı, *Ab initio* yöntemine kıyasla hesaplama zamanında artış olmaksızın (hatta çoğu zaman düşüş de gözlenebilir) hesaplama doğruluğunda artışın olmasıdır [20].

2.1.3.1 B3LYP Hibrit Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi

Dalga mekaniğine dayanan HF teorisi, elektron değiş-tokuş (yer değiştirme) enerjisi için iyi sonuç vermemekte, korelasyon enerjilerini detaylı hesaplayamamakta ancak kinetik enerji için uygun sonuçlar verebilmektedir. Buna karşılık saf DFT modelleri değiş-tokuş ve korelasyon enerjilerini daha iyi hesaplayabilmektedir. HF ve DFT modellerinin güçlü yanları birleştirilerek hibrit (melez) modeller türetilmiştir. Bu modeller toplam enerji, bağ uzunlukları, iyonizasyon enerjileri gibi büyüklükleri saf modellere göre daha iyi hesaplayabilmektedir [20]. B3LYP, gradient düzeltilmiş ve Lee-Yang-Parr değiş-tokuş terimlerini içeren hibrit korelasyon fonksiyoneli ve açık hali Becke, Three-Parameter Hybrid Functional; Lee-Yang-Parr Exchange olarak bilinmektedir [24,25].

2.1.4 Temel Fonksiyonlar (Basis Functions) ve Temel Kümeler (Basis Sets)

Aynı düzlemdeki ve simetrideki atomik orbitaller (temel fonksiyonlar) birleşerek moleküler orbitalleri oluşturur. Temel fonksiyonlar moleküler orbital çözümünü yapar. Slater tipi orbitaller (STOs) ve Gauss tipi orbitaller (GTOs) olmak üzere iki temel fonksiyon çeşidi vardır. Slater tipi fonksiyonlar H atomu için iyi sonuçlar verebilirken 2 elektronlu integral çözümlerinde başarılı değildir. Gauss tipi fonksiyonlar Slater fonksiyonlarını iyi çözebildiği gibi, 2 elektronlu integralleri de çözebilmektedir. Ayrıca bu çözümleri kısa zamanda yapabilmektedir. Gauss tipi fonksiyonlar çok elektronlu Schrödinger denklemini çözebilmek için tek elektronlu eşitlikler yaratır yani denklemi orbitallere ayrıştırır.

Gauss tipi fonksiyonlarda önce atomik orbital enerjileri hesaplanır sonra atomik orbitallerin lineer kombinasyonlarından moleküler orbitaller türetilir (Linear Combination of Atomic Orbitals: LCAO). Temel fonksiyon sayısı arttıkça hesap süresi uzar, ama beraberinde hesap kalitesi artar.

Temel fonksiyonlarda sıklıkla kullanılan beş çeşit temel küme vardır:

- Minimal temel kümeler (STO-nG): STO-3G, STO-4G gibi.
- Yarılmış (split) değerlik temel kümeleri (Pople temel kümeleri): 3-21G, 6-31G gibi.
- Polarize temel kümeler: 6-31G(d), 6-31G(d,p) gibi.
- Difüzyon fonksiyonları içeren temel kümeler: 6-31+G(d,p), 6-31++G(d,p) gibi.
- Korelasyon uyumlu temel kümeler (Dunning temel kümeleri): cc-pVDZ, cc-pVTZ, cc-pVQZ gibi.

Minimal temel kümeler: Moleküldeki her bir atom için minimum sayıda temel fonksiyon kullanan temel kümelerdir. Bu temel kümelerde Slater ve Gauss tipi fonksiyonlar beraber kullanılır. Örneğin, STO-nG temel kümesinde, STO: Slater tipi orbitali, n: Kaç tane Gauss tipi fonksiyon kullanıldığını, G: Gauss fonksiyonunu temsil eder. Daha da detaylandırmak gerekirse, örneğin, STO-3G temel kümesindeki STO, temel fonksiyon olarak Slater tipi orbitallerin ve 3G terimi ise temel fonksiyon başına 3 tane Gauss fonksiyonunun kullanıldığı anlamına gelmektedir [26].

Yarılmış (split) değerlik temel kümeleri (Pople temel kümeleri): Bu temel küme Pople tipi temel küme olarak da bilinir. Moleküldeki atomların iç kabuklarda bulunan orbitallerinin yarılmadığını, ancak her değerlik orbitalinin büyüklükleri farklı olan birden fazla orbitale yarıldığını kabul eden temel kümelerdir. (Bu temel kümelere göre orbitalin şekli değişmez ancak büyüklüğü değişir.) Böylelikle kullanılacak temel fonksiyon sayısı arttığından hesaplamalardan elde edilen sonuçlar daha doğru olur. 3-21G ve 6-31G gibi temel kümeler yarılmış temel kümelere örnektir [26].

Polarize temel kümeler: Polarize temel kümeler hidrojene bazı “p” fonksiyonlarını, karbon, azot ve oksijen gibi ağır atomlara “d” fonksiyonlarını ve geçiş metallerine “f” fonksiyonlarını katan temel kümelerdir. Böylelikle hem kullanılan temel fonksiyon sayısı artmakta hem de orbital şekli değişmektedir. 6-31G(d) = 6-31G* ve 6-31G(d,p) = 6-31G** temel kümeleri polarize temel kümelere örnektir [26].

Difüzyon fonksiyonları içeren temel kümeler: s ve p tipi orbitallerin uzayın daha büyük bir bölümünü işgal ettiğini varsayan temel kümelerdir. Bu tür temel kümeler genellikle elektronları çekirdekten uzak olan sistemler için önemlidir. Böyle sistemlere, eşleşmemiş elektronları olan moleküller (radikaller), negatif yük içeren moleküller, uyarılmış durumdaki moleküller, düşük iyonlaşma enerjisine sahip olan moleküller örnek verilebilir. Temel kümelere difüzyon fonksiyonlarının katılması “ + ” işaretiyle gösterilir. Örneğin, 6-31+G temel kümesinde ağır atomlara bir set s ve p difüzyon fonksiyonu eklenir, 6-31++G temel kümesinde ise hidrojen atomlarının üstüne s difüzyon fonksiyonu eklenirken diğer ağır atomlara bir set s ve p difüzyon fonksiyonu eklenir [26].

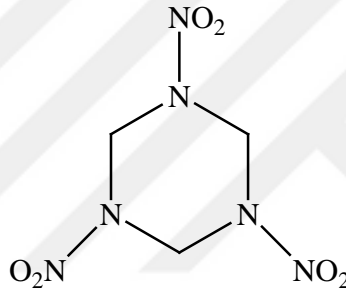
Korelasyon uyumlu temel kümeler (Dunning temel kümeleri): Thom Dunning, Hartree-Fock düzeyinde optimize edilen temel kümelerin, korelasyonlu hesaplamalar için ideal olmayabileceğini belirtmiştir. Akabinde, bu temel kümeler, Dunning ve çalışma arkadaşları tarafından, “korelasyon uyumlu” temel kümelere korelasyonlu dalga fonksiyonları kullanılarak hesaplamalı kimya bilimine kazandırılmıştır. Dunning temel kümeleri, hatasız bir şekilde, tam (sonsuz) temel küme limitine yakınsanacak şekilde tasarlanmıştır. cc-pVDZ, cc-pVTZ ve cc-pVQZ temel kümeleri korelasyon uyumlu temel kümelere örnektir [27]. Difüzyon fonksiyonları içeren Dunning temel kümeleri “aug-” ile ifade edilir. (aug-cc-pVDZ, aug-cc-pVTZ ve aug-cc-pVQZ gibi.)

BÖLÜM 3

HEDEF MOLEKÜL: RDX

3.1 RDX HAKKINDA GENEL BİLGİLER

RDX; IUPAC adlandırılmasıyla 1,3,5-Trinitroperhidro-1,3,5-triazin ya da 1,3,5-Trinitro-1,3,5-triazasiklohegzan olarak bilinmekte, bunun dışında siklotrimetilentritramin, siklonit veya hegzojen olarak da isimlendirilmektedir. RDX'in kimyasal yapısı Şekil 3.1'de verilmiştir.



Şekil 3.1 RDX'in kimyasal yapısı.

RDX, beyaz, kristalize bir katıdır. PETN'e göre daha düşük duyarlılık ve kimyasal ve termal açıdan da daha stabildir. Saf RDX, çarpma ve sürtünme yolu ile ateşlemeye karşı çok hassas olduğu için, kristallerinin, balmumu, yağlar ya da gres ile kaplanması yolu ile duyarsızlaştırılmaktadır. RDX içeren duyarsız patlayıcılar, RDX kristallerinin polimerik bir matris içerisinde hapsedilmesi yolu ile de elde edilebilirler. Bu tip patlayıcılar polimer bağlı patlayıcılar (Polymer-Bonded Explosives: PBX) olarak adlandırılırlar ve kaza sonucu ateşlemeye karşı daha düşük hassasiyete sahiptirler. RDX'i organik sıvılarda çözmek güçtür, ancak asetonda rekristalize edilebilir. Çizelge 3.1'de RDX'in bazı özellikleri verilmiştir [2].

Çizelge 3.1 RDX'in bazı özellikleri.

Özellikler	
Renk	Beyaz kristalize katı
Molekül ağırlığı	222.12
Erime sıcaklığı (°C)	
A tipi RDX	202-204
B tipi RDX	192-193
Ayrışma sıcaklığı (°C)	213
Termal tutuşma sıcaklığı (°C)	260
20 °C'deki kristal yoğunluğu (g.cm ⁻³)	1.82
Oluşum enerjisi (kJ.kg ⁻¹)	+ 417
Oluşum entalpisi (kJ.kg ⁻¹)	+ 318

RDX genellikle hegzaminin nitrolizi yoluyla hazırlanır ve bu herhangi bir patlayıcı için en çok üzerinde çalışılan reaksiyondur. Hegzaminin CH₂-N bağlarının nitrolizi RDX'ten başka ürünler üretebilir. Yüksek bir homolog olan HMX, bu yolla hazırlanan RDX'te bulunan yaygın bir safsızlıktır. Buna rağmen, RDX bir patlayıcı olarak kullanılacaksa, HMX'in safsızlık olarak varlığı RDX'in performansına katkı sağlamaktadır. Fakat, RDX'in erime noktasını ve termal kararlılığını düşüren, bununla birlikte darbe hassasiyetini artıran kompleks lineer nitramin-nitratlar gibi diğer safsızlıklar daha az tercih edilir. Ancak bu nitramin-nitrat safsızlıkları RDX'ten daha az karardır ve uzun süre kaynayan suda muamele edildiğinde hidrolize olup azot oksit ve formaldehit gibi toksik uçucu kimyasallar açığa çıkarırlar. Araştırmalar, bu lineer nitramin-nitrat yan ürünlerinin, nitroliz koşullarına yeniden tabi tutulabileceğini ve fazladan RDX oluşturabileceğini göstermiştir. Bu süreç endüstriyel ölçekte uygulanmaktadır [28].

3.2 RDX HAKKINDA LİTERATÜR BİLGİSİ

RDX, önemli bir moleküler patlayıcı olup, 1899'da Henning tarafından sentezlenip tıbbi amaçlı kullanıldığından ve 1920'de Hertz tarafından bir patlayıcı olduğu keşfedildiğinden bu yana uzun zamandır bilim insanlarının ilgi odağı olmuştur [2,29].

En kararlı RDX kristal yapısı α -RDX'tir. Patlayıcılardan itekleyicilere kadar pek çok alanda uygulama sahası bulmuş patlayıcılardan biridir [30]. RDX'in deneysel olarak ölçülmüş darbe hassasiyeti (h_{50}) 24 cm olup, bu değer, yine bu alanda iyi bilinen yüksek enerji yoğunluklu bir

patlayıcı olan HMX'in (Oktahidro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tatrazosin) darbe hassasiyeti değerine yakındır ($h_{50} = 26$ cm) [31].

Kristal yoğunluğu (ρ), gaz fazı oluşum entalpisi (ΔH_f°), patlama hızı (D) ve patlama basıncı (P) gibi parametreler patlayıcıların detonasyon performanslarını ölçmede kilit değerler olduğundan, RDX üzerinde şimdiye dek yapılmış çalışmalar da hem deneysel hem de teorik anlamda bu parametreleri bulabilmeye odaklanmıştır. RDX'in deneysel olarak hesaplanan kristal yoğunluğu 1.81 g/cm³ olup, $D = 8.75$ km/s, $P = 34.70$ GPa olarak ölçülmüştür [32-35]. Empirik bir yaklaşım olan grup toplanabilirliği yaklaşımı, içinde RDX'in de bulunduğu bir dizi gaz fazı molekülün molar hacim ve kütle yoğunluğu hesaplarında kullanılmıştır [36]. Çalışmada $\rho_{(RDX)} = 1.78$ g/cm³ olarak hesaplanmıştır. Aynı çalışmada bu yoğunluk değeri Kamlet-Jacobs eşitliklerinde kullanılarak $D = 8.83$ km/s, $P = 34.6$ GPa olarak bulunmuştur. Buna ilaveten gaz fazındaki standart molar oluşum entalpisi polimerik kalibrasyon eşitliği kullanılarak hesaplanmış ve $\Delta H_f^\circ = 32.4$ kcal/mol olarak kaydedilmiştir. (RDX'in deneysel olarak hesaplanan gaz fazı standart molar oluşum entalpi değeri 45.8 kcal/mol'dür.) Škare ve Sućeska, RDX'in detonasyon performansını hesaplayabilmek için EXPLO5 bilgisayar programını kullanmışlar ve $D = 8.85$ km/s ve $P = 34.8$ GPa değerlerini bulmuşlardır [37]. Zhu ve arkadaşları tarafından Molecular Dynamics simülasyonları RDX üzerine uygulanmış ve $D = 8.81$ km/s ve $P = 35.3$ GPa değerleri bulunmuştur [30]. Wang ve arkadaşları, içinde RDX'in de yer aldığı 18 nitramine DFT B3LYP/6-31G(d) hesaplarını uygulamış ve bu nitraminlerin performans değerlerini hesaplamıştır. Sonuçlar deneysel verilere yakın olup, RDX için değerler $\rho = 1.79$ g/cm³, $D = 8.93$ km/s ve $P = 35.31$ GPa olarak hesaplanmıştır [38].

De Paz ve Ciller RDX'in gaz fazı oluşum entalpisi değerini hesaplamak için Stewart'ın yeni yarı-empirik metodu olan MNDO-PM3 (PM3) yöntemini denemişlerdir ve bu değeri 40.44 kcal/mol olarak bulmuşlardır [39]. Osmont ve arkadaşları enerjik malzemeler için geliştirdikleri ve Density Functional Theory (DFT) yöntemi içinde uyguladıkları özel bir protokolle RDX'in termokimyasal özelliklerini hesaplayabilmişlerdir [40]. $\Delta H_f^\circ_{(RDX)} = 44.4$ kcal/mol değerini elde etmişlerdir. Ayrıca $300-5000$ K arası ısı kapasitesi ve entropi değerleri de incelenmiştir. Rice ve arkadaşlarının çalışmasında, izodesmik reaksiyon metodu DFT B3LYP/6-31G(d) hesap yöntemiyle tatbik edilmiş ve gerçek değerden yaklaşık 7 kcal/mol fazla olacak şekilde $\Delta H_f^\circ_{(RDX)}$ değeri 52.8 kcal/mol olarak hesaplanmıştır [41]. Buna rağmen, aynı çalışmada atom-ekivalent metodu uygulandığında, RDX'in gaz fazı için standart molar

oluşum entalpisi 45.3 kcal/mol (deneysel değerden 0.5 kcal/mol daha düşük) ve katı hal için 20.8 kcal/mol (deneysel değerden 1.9 kcal/mol daha yüksek) olarak tebliğ edilmiştir.

Ayrıca, RDX'in dimerleşebileceği Fourier transform iyon siklotron rezonans kütle spektrometrisi yöntemiyle tespit edilmiştir [42]. Podeszwa ve arkadaşları RDX dimerinin potansiyel enerji diyagramını Kohn-Sham DFT yöntemine dayalı Symmetry-Adapted Perturbation Theory (SAPT(DFT)) yöntemiyle aydınlatmışlardır [43]. Bu potansiyel enerji diyagramı daha sonra RDX kristalinin Molecular Dynamics simülasyonunda kullanılmış ve kristal yoğunluğu 1.78 g/cm^3 olarak tahmin edilmiştir. Bu değer de deneyselle oldukça yakındır.

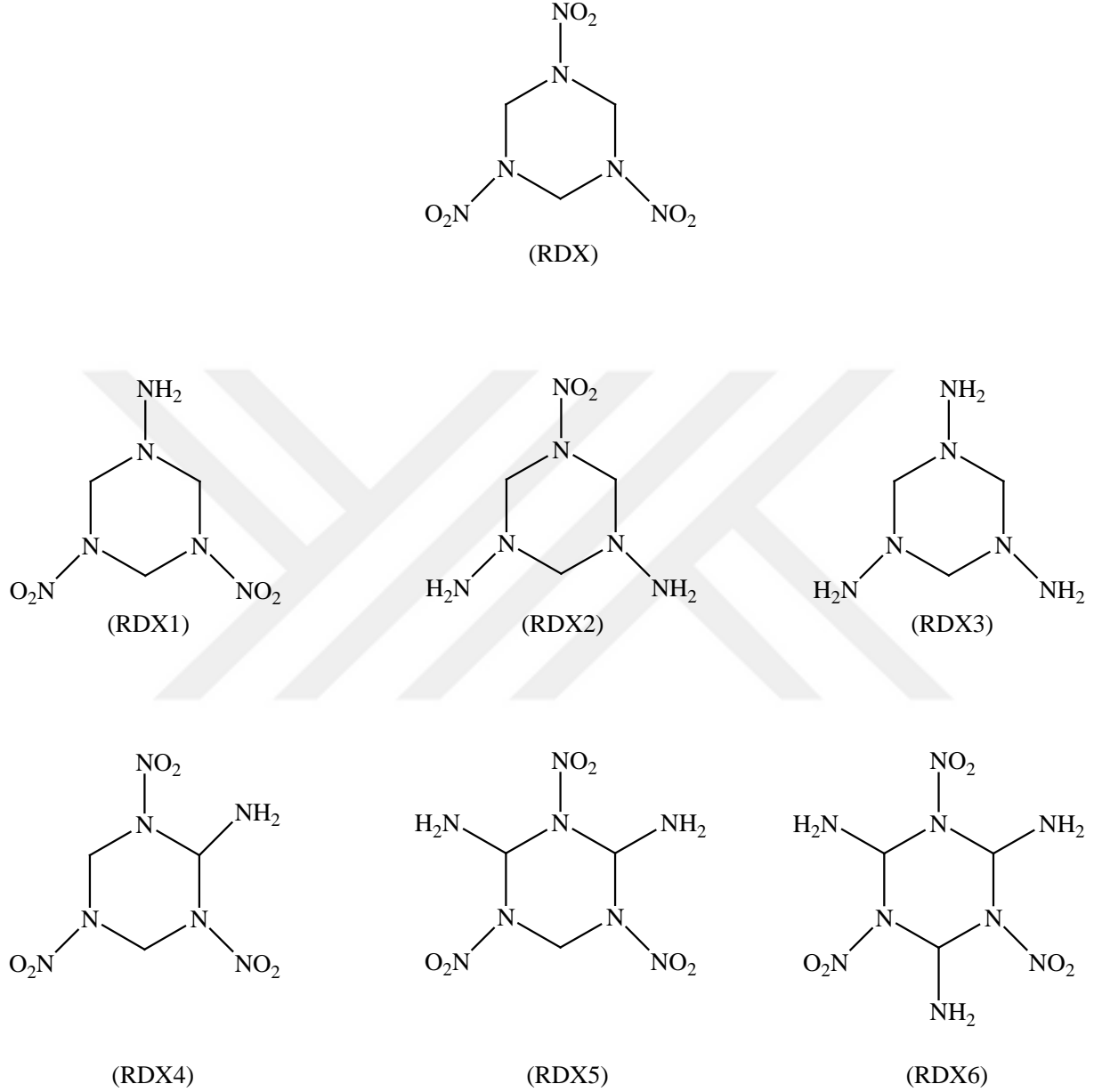
RDX tabanlı kafes ve yarı-kafes yapısındaki dimerik nitraminler teorik anlamda modellenmiş olup, bu yapıların hesaplanan bağ enerjileri, darbe hassasiyetleri ve detonasyon performansları RDX ile kıyaslanmıştır [44].

3.3 ÇALIŞMANIN AMACI

Bu çalışmada, RDX enerjik malzemesinin aminlenerek (RDX halkasındaki N ve C atomlarına değişik sayılarda $-\text{NH}_2$ grubu takılarak) türevlendirilip daha duyarsız hale getirilmesi, kristal yoğunluğu (ρ) hesaplarının gerçekleştirilmesi ve buna bağlı olarak patlama basıncı (P), patlama hızı (D) ve ısı değer hesabı (Q) gibi patlayıcı performans parametrelerinin RDX ile kıyaslanması amaçlanmıştır. Diğer bir deyişle, amaç, daha duyarsız türevler oluşturabilmek ve RDX'e göre patlayıcı performans değerlerindeki değişimleri tespit edip irdelemektir. Patlayıcı malzemelerdeki $-\text{NO}_2$ grupları, iyi elektron çekme özellikleriyle, patlayıcı kimyasal yapılarındaki gerginliği arttırıp yüksek patlayıcı performansı elde etmeye yararlar. Literatürdeki birçok patlayıcının $-\text{NO}_2$ grubu içermesinin başlıca sebebi budur. Fakat bu grubun dezavantajı bağlı olduğu kimyasal halkayı elektronca fakirleştirdiği için halka kararlılığını azaltıp beraberinde duyarsızlığını da azaltmasıdır. Bu tez çalışmasında, duyarsızlaştırıcı grup olarak $-\text{NH}_2$ seçilmesinin başlıca nedeni $-\text{NH}_2$ gruplarının $-\text{NO}_2$ gruplarına göre tam zıt özelliğe yani halkaya elektron verme özelliğinde olması ve böylece halka duyarsızlığını arttırma potansiyeline sahip olmasıdır.

3.4 TEZDE İNCELENEN RDX VE RDX TÜREVLERİNİN KİMYASAL YAPILARI

Çalışmada incelenen RDX ve RDX türevlerinin kimyasal yapıları Şekil 3.2’de gösterilmiştir.



Şekil 3.2 İncelenen RDX ve RDX türevlerinin kimyasal yapıları.



BÖLÜM 4

TEZ ÇALIŞMASININ YÖNTEMİ

Patlayıcıların balistik testleri (patlama hızı (D) ve patlama basıncı (P)) oldukça tehlikeli olup pahalı ekipman gerektiren testlerdir. Hesaplamalı kimya yöntemleri deneysel yöntemlere göre hem uygulama kolaylığına sahiptir hem de daha ucuza mal olmaktadır. Hesaplamalı yöntemle yapılan analizler, sentez öncesi malzemenin performansı hakkında öngörü olanağı sağlamakla kalmayıp, yeni ve duyarsız enerjik malzeme dizaynlarına da olanak sunmaktadır. Yeni dizaynlarda duyarsızlığın yanı sıra patlayıcı gücünün de yüksek olması esas alınmaktadır. Bu bilgilerden hareketle Gaussian 09 paket programı ile hesaplamalı kimya yöntemleri kullanılarak çalışmalara başlanmıştır. Geniş bir yelpaze oluşturan moleküler sistemleri modellemek için tasarlanmış olan Gaussian yazılımı, kuantum mekaniğinin temel yasalarını kullanarak hesaplamalar yapar. Gaussian; kimyacılar, fizikçiler ve mühendisler tarafından, kimya ile ilgili yerleşmiş ve yeni gelişmekte olan ilgi alanlarında araştırmalar yapmak, deneysel olarak incelenmesi imkansız veya çok zor olan türleri ve bileşikleri içeren (ara ürünler, geçiş yapıları ve termodinamik olarak kararlı ana ürünler) potansiyel reaksiyonlar üzerinde çalışmak için kullanılmaktadır.

Çalışmada yapı optimizasyonları DFT UB3LYP/6-31+G(d,p) teorik yöntemiyle yapılmıştır. B3LYP değiş-tokuş terimi, hibrit Hartree-Fock ve lokal spin yoğunluğu değiş-tokuş fonksiyonlarının yanında Becke'nin lokal spin yoğunluk değiş-tokuşuna uyarladığı gradient korelasyonunu içerir [45,46]. B3LYP fonksiyonelinin korelasyon terimi, Vosko-Wilk-Nusair (VWN3) lokal korelasyon fonksiyonelinini ve Lee-Yang-Parr (LYP) korelasyon düzeltme fonksiyonelinini içerir [24,25].

Hedef moleküllerin titreşim frekansı analizleri ve toplam elektronik enerjileri DFT UB3LYP/6-31G+(d,p) teorik yöntemiyle hesaplanmıştır. Hiçbir molekül normal mod (titreşim frekansı) analizlerinde imajiner frekans vermemiş olup, bu bize tüm moleküllerin üç

boyutlu potansiyel enerji diyagramında en az bir lokal minimuma karşılık geldiğini göstermektedir. Toplam elektronik enerjiler, sıfır noktası titreşim enerjileri de (Zero Point Energy: ZPE) hesaba katılarak düzeltilmiştir.

Moleküllerin balistik performansları için hesaplanması gerekli olan izole gaz fazı molar hacim (V) ve buna bağlı olarak kristal yoğunluğu (ρ) hesaplamaları, Bader ve arkadaşları tarafından ortaya atılan ve uzayda molekülü çevreleyen elektron yoğunluğunun 0.001 au (elektron/bohr³) olarak alındığı Monte Carlo integrasyon tekniğiyle aynı teorik seviyede hesaplanmıştır ($\rho = MW/V$) (V, Monte Carlo integrasyon tekniğiyle tek nokta (single point) olarak hesaplanan 100 farklı V değerinin aritmetik ortalamasıdır) [47]. Yine moleküllerin balistik performans hesaplamaları için gerekli olan standart gaz fazı oluşum entalpileri ($\Delta H_f^o(g)$) DFT UB3LYP/6-31+G(d,p) seviyesinde optimize edilmiş yapıların üzerine PM3 tek nokta (single point) hesaplamaları uygulanarak bulunmuştur. Moleküllerin Q, D ve P patlayıcı performans değerleri, yukarıda anlatıldığı şekilde hesaplanan $\Delta H_f^o(g)$ ve ρ değerleri dikkate alınarak ve Kamlet-Jacobs ampirik formüllerinde (Bölüm 5.2) yerlerine konularak elde edilmiştir [48].

Buna ek olarak tüm moleküller için homolitik bağ ayrışma enerjileri de (Bond Dissociation Energy: BDE) aynı teorik DFT seviyesinde hesaplanmıştır. Homolitik bağ ayrışması sonucunda moleküllerde iki ayrı radikalik fragman oluşturulmuştur. Bağ ayrışma enerjisi hesapları için gerekli olan temel küme süperpozisyon hata analizleri (Basis Set Superposition Error: BSSE) Boys ve Bernardi'nin ürettikleri Counterpoise Metodu ile aynı teorik seviyede yapılmıştır. Tüm hesaplamalar 0 K'de ve 1 atm basınçta gerçekleştirilmiştir.

BÖLÜM 5

DEĞERLENDİRME VE SONUÇLAR

5.1 TEMEL KÜME SEÇİMİ

RDX'in deneysel ρ , D ve P değerlerine en yakın sonuçları veren DFT UB3LYP fonksiyoneline ait temel kümeyi bulmak amacıyla Çizelge 5.1'de gösterilen toplam 12 farklı Pople ve Dunning temel kümesi denenmiştir.

Çizelge 5.1 RDX üzerinde denenen temel kümeler ve elde edilen balistik değerler.

Yöntem: DFT UB3LYP	ρ (g/cm ³)	% RE (ρ)	D (km/s)	% RE (D)	P (GPa)	% RE (P)
Temel Kümeler	1.81*		8.75*		34.70*	
6-31G(d,p)	1.81	-0.2	9.14	4.5	37.15	7.1
6-31+G(d,p)	1.75	-3.5	8.93	2.0	34.71	0.0
6-31++G(d,p)	1.74	-4.0	8.90	1.7	34.39	-0.9
6-311G(d,p)	1.77	-2.1	9.01	2.9	35.63	2.7
6-311+G(d,p)	1.74	-3.8	8.90	1.7	34.40	-0.9
6-311++G(d,p)	1.79	-1.2	9.06	3.6	36.29	4.6
cc-pVDZ	1.81	0.0	9.14	4.5	37.20	7.2
aug-cc-pVDZ	1.74	-4.1	8.88	1.5	34.25	-1.3
cc-pVTZ	1.75	-3.1	8.95	2.3	34.99	0.9
aug-cc-pVTZ	1.77	-2.3	9.00	2.9	35.59	2.6
cc-pVQZ	1.79	-1.2	9.08	3.7	36.40	4.9
aug-cc-pVQZ	1.77	-2.4	9.00	2.9	35.54	2.4

* Değerleri RDX'in deneysel ρ , D ve P değerleridir [33-36]. (% RE değerleri bağıl hata değerleridir (Relative Error) ve çıkan teorik sonuçların deneysel sonuçlardan bağıl olarak % kaç saptığını göstermektedir.)

Çizelge 5.1'deki RDX'e ait olan deneysel değerleri referans alarak, RDX üzerinde yaptığımız hesaplamalar sonucu oluşturduğumuz balistik tabloya baktığımızda, UB3LYP hibrit fonksiyoneliyle kullanmak üzere, hem gerçek değerlere yakın duran hem de CPU zamanı (hesap zamanı) diğer çok fonksiyonlu temel kümelerle göre daha makul olan 6-31+G(d,p) temel kümesi üzerinde yoğunlaşmış ve geri kalan tüm hesaplamalar bu temel küme ile gerçekleştirilmiştir.

5.2 PATLAYICI PERFORMANS PARAMETRELERİNİN HESAPLANMASI

Patlayıcı performans parametreleri olan patlama hızı (D) ve patlama basıncı (P) değerleri Kistiakowsky-Wilson kurallarını temel alan Kamlet-Jacobs eşitlikleri kullanılarak hesaplanmıştır (Eşitlik 5.1 ve 5.2) [2,48].

$$D = 1.01(NM_{ave}^{1/2}Q^{1/2})^{1/2}(1 + 1.30\rho) \quad (5.1)$$

$$P = 1.558 \rho^2 N(M_{ave})^{1/2} Q^{1/2} \quad (5.2)$$

Eşitliklerdeki terimlerin anlamları şöyledir: D: Patlama hızı (km/s), P: Patlama basıncı (GPa), ρ : Patlayıcının kristal yoğunluğu (g/cm^3), N: Gram patlayıcı başına patlama sonucunda oluşan gazların mol sayısı (mol/g), M_{ave} : Patlama sonucunda oluşan gaz ürünlerin ortalama moleküler ağırlığı (g/mol), Q: Patlama ısısı (cal/g). N, M_{ave} ve Q parametreleri $C_aH_bO_cN_d$ kapalı formülüne sahip bir patlayıcı türü için Çizelge 5.2 dikkate alınarak hesaplanmıştır [48-50]. Çizelgedeki M, ilgili patlayıcının g/mol cinsinden moleküler ağırlığı olup, ΔH_f^o ise aynı patlayıcının kJ/mol cinsinden standart oluşum entalpisini göstermektedir. Patlayıcının kristal yoğunluğunun (ρ) hesabı Bölüm 4'te detaylı olarak anlatılmıştır. Çizelge 5.3, yukarıdaki Kamlet-Jacobs eşitlikleri ve aşağıdaki stokiometrik ilişkilerle RDX ve türevleri için hesaplanan patlayıcı performans değerlerini göstermektedir.

Çizelge 5.2 $C_aH_bO_cN_d$ kapalı formülüne sahip bir patlayıcı türü için N, M_{ave} ve Q parametrelerinin hesabında kullanılan stokiometrik ilişkiler.

Parametre	$c \geq 2a + b/2$	$2a + b/2 > c \geq b/2$	$b/2 > c$
N	$(b + 2c + 2d) / 4M$	$(b + 2c + 2d) / 4M$	$(b + d) / 2M$
M_{ave}	$4M / (b+2c+2d)$	$(56d + 88c - 8b) / (b + 2c + 2d)$	$(2b + 28d + 32c) / (b + d)$
$Q \times 10^{-3}$	$(28.9b + 94.05a + 0.239\Delta H_f^o) / M$	$[28.9b + 94.05(c/2 - b/4) + 0.239\Delta H_f^o] / M$	$(57.8c + 0.239\Delta H_f^o) / M$

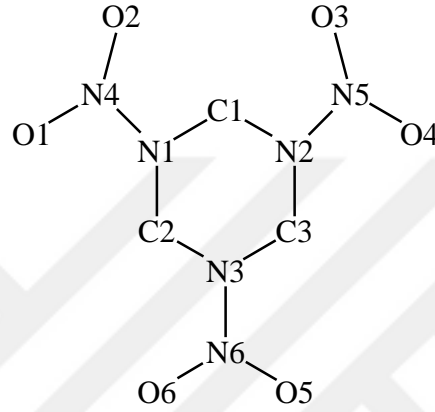
Çizelge 5.3 RDX ve RDX türevlerinin hesaplanan patlayıcı performans parametreleri.

	ΔH°_f (kJ/mol)	Q (cal/g)	N (mol/g)	M_{ave} (g/mol)	V (cm ³ /mol)	ρ (g/cm ³)	D (km/s)	P (GPa)
RDX	283.54	1720.87	0.033766	27.20	127.20	1.75 (1.81)	8.93 (8.75)	34.71 (34.70)
RDX1	317.25	1597.67	0.036426	22.29	120.25	1.60	8.15	27.35
RDX2	356.56	1238.16	0.049325	15.75	113.88	1.42	7.56	21.77
RDX3	406.23	734.35	0.068074	10.67	106.45	1.24	6.48	14.48
RDX4	300.50	1651.48	0.034785	26.18	135.12	1.76	8.91	34.72
RDX5	313.87	1587.16	0.035687	25.33	147.47	1.71	8.71	32.60
RDX6	347.00	1547.74	0.036488	24.62	156.14	1.71	8.69	32.50

Parantez içindeki değerler RDX'in deneysel ρ , D ve P değerleridir [33-36].
Patlayıcıların izole gaz fazı molar hacim (V) hesapları Bölüm 4'te ayrıntılı olarak anlatılmıştır.

5.3 RDX'İN DENEYSEL VE HESAPLAMALI YAPI PARAMETRELERİ

Bölüm 5.1'de seçilen DFT UB3LYP/6-31+G(d,p) yöntemiyle optimize edilmiş RDX molekülünün ve aynı molekülün literatürden deneysel olarak elde edilmiş X-ışınları kırınımı (X-Ray Diffraction: XRD) bağ uzunluğu ve bağ açısı değerleri (Angström ve derece cinsinden) sırasıyla Çizelge 5.4 ve Çizelge 5.5'de gösterilmiştir [51]. Deneysel ve hesapsal değerlerin birbirine yakın olduğu gözlemlenmiştir. Çizelge 5.4 ve Çizelge 5.5'le ilgili olarak, RDX'in atom numaralandırma şeması Şekil 5.1'de gösterilmiştir.



Şekil 5.1 RDX için atom numaralandırma şeması. Şekilde, incelen ana iskelet atomları gösterilmiş olup, H atomları gözardı edilmiştir.

Çizelge 5.4 RDX'in hesaplanan ve deneysel olarak ölçülmüş bağ uzunluğu değerleri (Å).

Bağ Türü	Hesapsal	Deneysel
C1—N1	1.462	1.464
C1—N2	1.462	1.466
C2—N1	1.462	1.455
C2—N3	1.461	1.463
C3—N2	1.462	1.458
C3—N3	1.461	1.460
N1—N4	1.399	1.409
N2—N5	1.399	1.406
N3—N6	1.399	1.361
N4—O1	1.227	1.216
N4—O2	1.227	1.220
N5—O3	1.227	1.218
N5—O4	1.227	1.222
N6—O5	1.227	1.226
N6—O6	1.227	1.229

Çizelge 5.5 RDX'in hesaplanan ve deneysel olarak ölçülmüş bağ açısı değerleri (°).

Bağ Türü	Hesapsal	Deneysel
C1—N1—C2	117.42	115.01
C1—N1—N4	115.60	117.37
C1—N2—C3	117.42	114.59
C1—N2—N5	115.60	116.38
C2—N1—N4	115.63	115.59
C2—N3—C3	117.34	115.10
C2—N3—N6	115.64	120.05
C3—N2—N5	115.63	115.63
C3—N3—N6	115.64	119.26
N1—C1—N2	105.87	112.35
N1—C2—N3	105.86	107.57
N1—N4—O1	116.63	116.69
N1—N4—O2	116.63	117.04
N2—C3—N3	105.86	107.62
N2—N5—O3	116.63	116.84
N2—N5—O4	116.63	117.12
N3—N6—O5	116.63	117.48
N3—N6—O6	116.63	117.48
O1—N4—O2	126.72	126.04
O3—N5—O4	126.72	125.82
O5—N6—O6	126.72	125.00

5.4 RDX VE TÜREVLERİNİN BAĞ AYRIŞMA ENERJİLERİ VE DUYARSIZLIKLARI ARASINDAKİ İLİŞKİ

R_1-R_2 şeklindeki nötr bir patlayıcının patlama sonrası homolitik bağ ayrışmasına ilişkin genel reaksiyon ve bağ ayrışma enerjisi (BDE) eşitliği aşağıdaki gibidir [52]:



$$BDE_{(R_1-R_2)} = (E_{R_1 \cdot} + E_{R_2 \cdot}) - E_{(R_1-R_2)} \quad (5.4)$$

$R_1 \cdot$ ve $R_2 \cdot$ patlayıcıdan homolitik olarak kopmuş R_1 ve R_2 radikalleri olup, $E_{(R_1-R_2)}$, $E_{R_1 \cdot}$, $E_{R_2 \cdot}$ sırasıyla R_1-R_2 nötr molekülünün ve R_1 ve R_2 radikallerinin ZPE ile düzeltilmiş toplam elektronik enerjileridir.

DFT UB3LYP/6-31+G(d,p) teorik yöntemiyle, RDX ve RDX türevlerinin bağ ayrışma enerjileri hesaplanmıştır ve buradan moleküllerin duyarsızlıkları ile ilgili fikir edinilmiştir.

Çizelge 5.6'yı incelediğimizde, aminleme işlemi sonrası hesaplanan BDE değerlerine göre, RDX, RDX1, RDX2 ve RDX4'te en zayıf bağların N-NO₂ bağları olduğu, RDX3, RDX5 ve RDX6'da ise C-N bağları olduğu görülmüştür. (En düşük BDE değeri en zayıf bağı temsil etmektedir.) Şekil 5.2 incelendiğinde, N'den aminleme sonrası elde edilen RDX1-3 türevlerinde RDX'e göre duyarsızlıkta artma, C'den aminleme sonrası elde edilen RDX4-6 türevlerinde ise duyarsızlıkta azalma görülmektedir. Fakat molekül bazında yorum yapmak gerekirse, RDX1 ve RDX4 duyarsızlık anlamında RDX'e yakın olup, değerlerde kayda değer bir değişiklik gözlemlenmemiştir. Bunun yanında, RDX2 ve RDX3'ün RDX ve diğer türevlere göre daha az hassasiyette olduğu, RDX3'ün ise en az hassasiyette yani en duyarsız malzeme olduğu çıkarımı rahatlıkla yapılabilmektedir. Ayrıca RDX5 ve RDX6'nın düşük duyarsızlıkta olduğu ve RDX5'in en duyarlı malzeme olduğu saptanmıştır.

5.5 RDX VE TÜREVLERİNİN OKSİJEN BALANS DEĞERLERİNİN VE KRİSTAL YOĞUNLUKLARININ PATLAYICI PERFORMANSLARIYLA İLİŞKİSİ

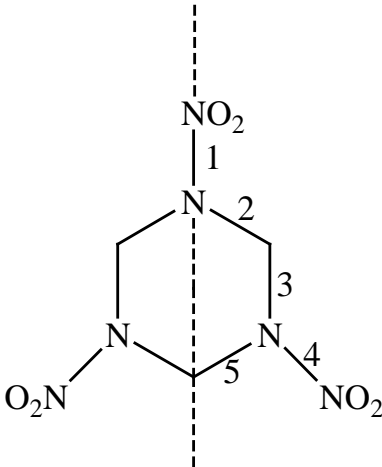
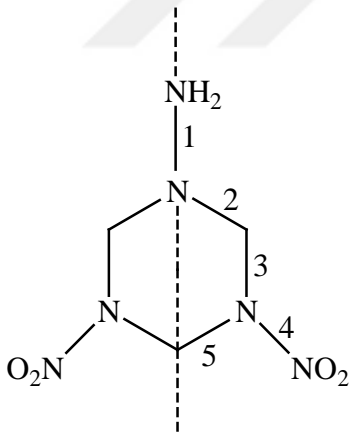
RDX ve RDX türevlerinin hepsinde oksijen balans değeri sıfırın altındadır, yani patlama için gerekli oksijen bu yapılarda gereğinden azdır. Çizelge 5.6'da görüldüğü üzere RDX1-3 moleküllerinde oksijen balans değerleri RDX'e göre daha negatif değerlere kaydığından (%Ω RDX = -21.61, RDX1 = -49.96, RDX2 = -88.78, RDX3 = -145.22), D ve P değerleri de buna paralel olarak RDX1'den RDX3'e doğru azalma göstermiştir (Şekil 5.2). RDX4-6 moleküllerinde ise oksijen balans değerleri RDX'e yaklaşmıştır fakat hala RDX'ten daha negatiftir (%Ω RDX = -21.61, RDX4 = -23.61, RDX5 = -25.38, RDX6 = -26.95). %Ω trendine paralel olarak RDX4'ün D ve P değerlerinin RDX'inkinden daha düşük çıkması beklenildiği halde, RDX4 değerleri neredeyse RDX'e eşit çıkmıştır. Bunun yanında, beklenildiği üzere, RDX5 ve RDX6'nın performans değerleri RDX'e kıyasla daha düşüktür (Çizelge 5.6 ve Şekil 5.2).

Diğer bir saptama ise, N'den aminlenen RDX1-3 moleküllerinin C'den aminlenen RDX4-6 moleküllerine göre daha düşük performansa sahip olmasıdır. Bunun birinci nedeni yukarıda anlatıldığı şekilde %Ω değerlerindeki düşüşün bu moleküllerde daha fazla olması olup, ikinci nedeni ise RDX'e kıyasla kristal yoğunluklarındaki azalmanın büyük olmasıdır. C'den aminlenen RDX4 molekülünde performans değerlerinin RDX ile neredeyse aynı olması, %Ω ampirik değerinin RDX ile kıyasından ziyade, RDX4'ün kristal yoğunluğunun (1.76 g/cm³) RDX'in kristal yoğunluğuna çok benzer olmasıyla (1.75 g/cm³) olmasıyla açıklanabilir.

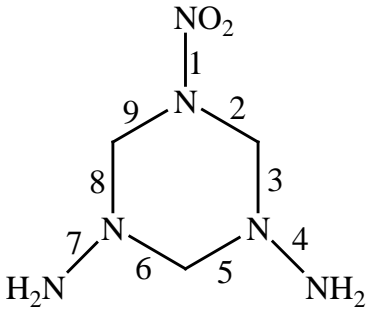
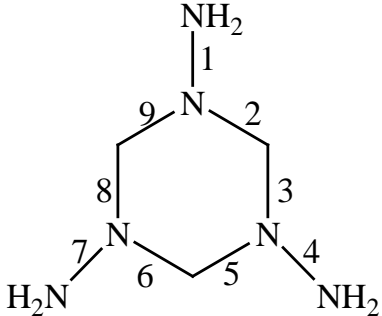
C'den aminlenen diğler türler olan RDX5 ve RDX6'da ise performanslardaki hafif düşüşler, RDX'e kıyasla hem $\% \Omega$ değerlerindeki hem de kristal yoğunluklarındaki hafif düşüşlerle açıklanabilir (Çizelge 5.6 ve Şekil 5.2).

Bu sonuçlar doğrultusunda ve tezin amacına paralel olarak, RDX2 ve RDX3 moleküllerinin duyarlılık anlamında RDX'ten avantajlı olduğu saptanmıştır. Burada irdelenmesi gereken önemli nokta her iki molekül için de, RDX'e kıyasla, P'deki $\%$ düşüşlerin D'deki $\%$ düşüşlere oranla neden daha fazla olduğudur. (RDX2 ve RDX3 moleküllerinde P'deki yüzde düşüşler sırasıyla $\%37$ ve $\% 58$ iken D'deki $\%$ düşüşler $\%15$ ve $\%27$ 'dir.) Bu şu şekilde açıklanabilir: RDX3 molekülünde, RDX'e kıyasla, ρ değerindeki $\%$ düşüş değeri $\%29$ iken RDX2 molekülünde $\%19$ 'dur. Eşitlik 5.1 ve 5.2'deki Kamlet-Jacobs eşitlikleri incelendiğinde, D değerinin $N^{1/2}$, $M_{ave}^{1/4}$ ve $Q^{1/4}$ ile P değerinin ise N , $M_{ave}^{1/2}$ ve $Q^{1/2}$ ile doğru orantılı olduğu ve bu değişkenlerin D ve P üzerine etkisinin ρ değeri kadar güçlü olmadığı görülmektedir. (Eşitlik 5.1'deki D değeri $(1 + 1.30\rho)$ ile doğru orantılıyken Eşitlik 5.2' deki P değeri ρ 'nun karesiyle doğru orantılıdır.)

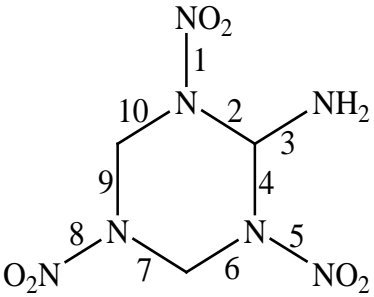
Çizelge 5.6 RDX ve RDX türevlerinin bağ uzunluğu, bağ ayrışma enerjisi ve % Ω analizleri.

 <p style="text-align: center;">RDX</p> <p style="text-align: center;">Simetri nokta grubu: C_s</p>	<p>$R_1 = 1.399$, $R_2 = 1.461$, $R_3 = 1.462$, $R_4 = 1.399$, $R_5 = 1.462$</p> <p>$BDE_1 = \mathbf{120.4}$ (BSSE₁ = 8.4) $BDE_2 = 230.6$ (BSSE₂ = 18.5) $BDE_3 = 230.6$ (BSSE₃ = 18.5) $BDE_4 = \mathbf{120.4}$ (BSSE₄ = 8.4) $BDE_5 = 230.6$ (BSSE₅ = 18.5)</p> <p>$\% \Omega = \% - 21.61$ $\rho = 1.75$, $D = 8.93$, $P = 34.71$</p> <p>Dipnot: Bağ uzunlukları: Å; BDE ve BSSE: kJ/mol; ρ: g/cm³; D: km/s; P: GPa biriminde verilmiştir. BDE değerleri, BSSE enerji değerleri hesaba katılarak düzeltilmiş olan değerlerdir.</p>
 <p style="text-align: center;">RDX1</p> <p style="text-align: center;">Simetri nokta grubu: C_s</p>	<p>$R_1 = 1.468$, $R_2 = 1.465$, $R_3 = 1.461$, $R_4 = 1.387$, $R_5 = 1.461$</p> <p>$BDE_1 = 206.4$ (BSSE₁ = 8.7) $BDE_2 = 142.1$ (BSSE₂ = 17.0) $BDE_3 = 231.1$ (BSSE₃ = 18.0) $BDE_4 = \mathbf{122.4}$ (BSSE₄ = 8.3) $BDE_5 = 217.8$ (BSSE₅ = 18.3)</p> <p>$\% \Omega = \% - 49.96$ $\rho = 1.60$, $D = 8.15$, $P = 27.35$</p>

Çizelge 5.6 (devam ediyor).

 <p>RDX2</p> <p>Simetri nokta grubu: C_1</p>	<p>$R_1 = 1.379$, $R_2 = 1.463$, $R_3 = 1.460$, $R_4 = 1.420$, $R_5 = 1.460$, $R_6 = 1.464$, $R_7 = 1.469$, $R_8 = 1.465$, $R_9 = 1.459$</p> <p>$BDE_1 = 128.5$ (BSSE₁ = 8.3) $BDE_2 = 233.5$ (BSSE₂ = 17.6) $BDE_3 = 133.3$ (BSSE₃ = 18.3) $BDE_4 = 194.7$ (BSSE₄ = 9.3) $BDE_5 = 144.1$ (BSSE₅ = 17.4) $BDE_6 = 135.9$ (BSSE₆ = 17.0) $BDE_7 = 195.5$ (BSSE₇ = 8.5) $BDE_8 = 152.5$ (BSSE₈ = 17.0) $BDE_9 = 199.5$ (BSSE₉ = 53.1)</p> <p>$\% \Omega = \% - 88.78$ $\rho = 1.42$, $D = 7.56$, $P = 21.77$</p>
 <p>RDX3</p> <p>Simetri nokta grubu: C_1</p>	<p>$R_1 = 1.469$, $R_2 = 1.464$, $R_3 = 1.458$, $R_4 = 1.422$, $R_5 = 1.461$, $R_6 = 1.458$, $R_7 = 1.422$, $R_8 = 1.460$, $R_9 = 1.464$</p> <p>$BDE_1 = 197.2$ (BSSE₁ = 8.4) $BDE_2 = 141.7$ (BSSE₂ = 17.9) $BDE_3 = 158.8$ (BSSE₃ = 20.1) $BDE_4 = 196.5$ (BSSE₄ = 9.1) $BDE_5 = 151.9$ (BSSE₅ = 18.3) $BDE_6 = 159.1$ (BSSE₆ = 19.8) $BDE_7 = 211.5$ (BSSE₇ = 9.2) $BDE_8 = 145.0$ (BSSE₈ = 18.2) $BDE_9 = 186.8$ (BSSE₉ = 17.8)</p> <p>$\% \Omega = \% - 145.22$ $\rho = 1.24$, $D = 6.48$, $P = 14.48$</p>

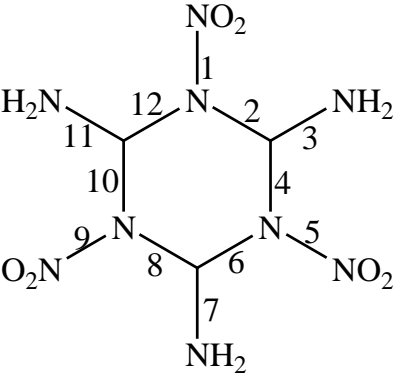
Çizelge 5.6 (devam ediyor).

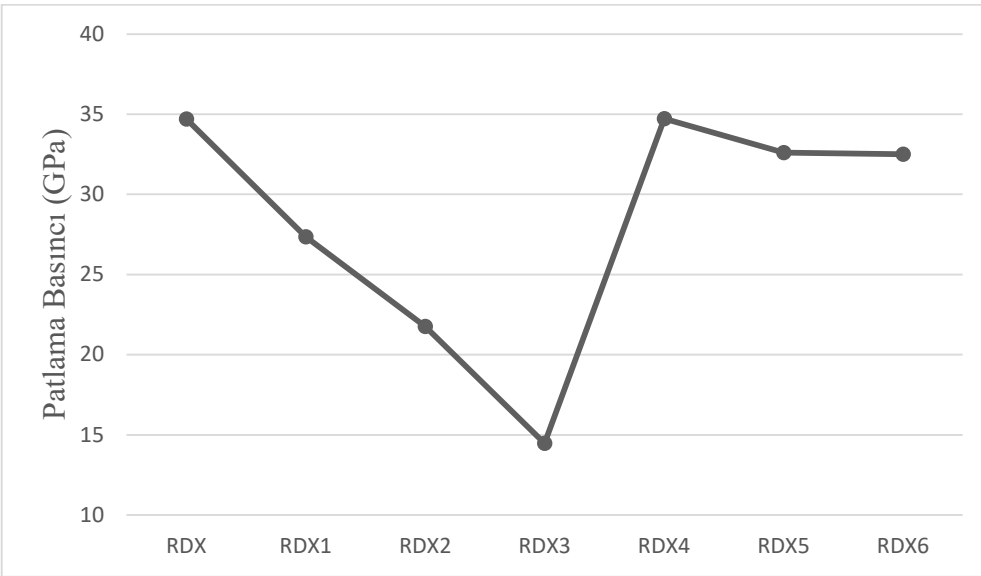
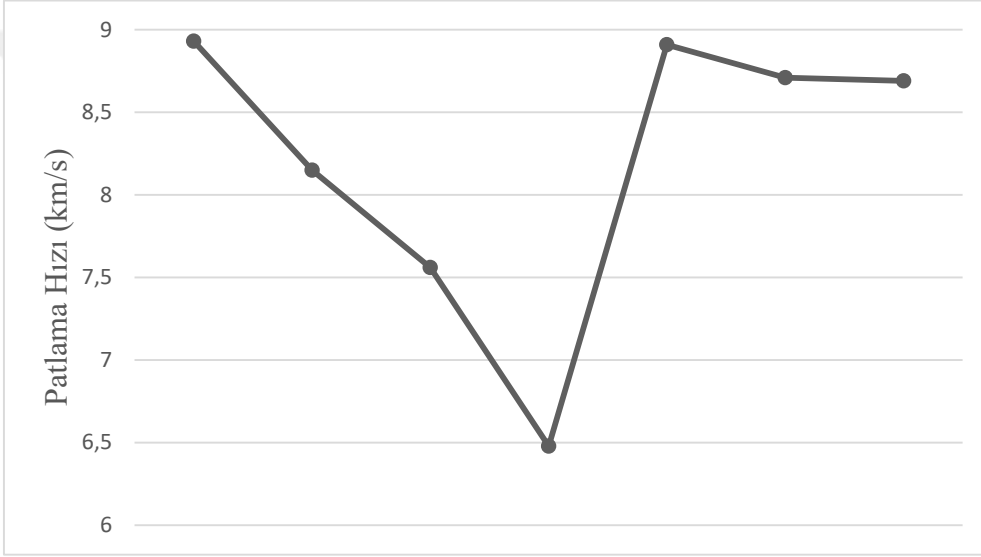
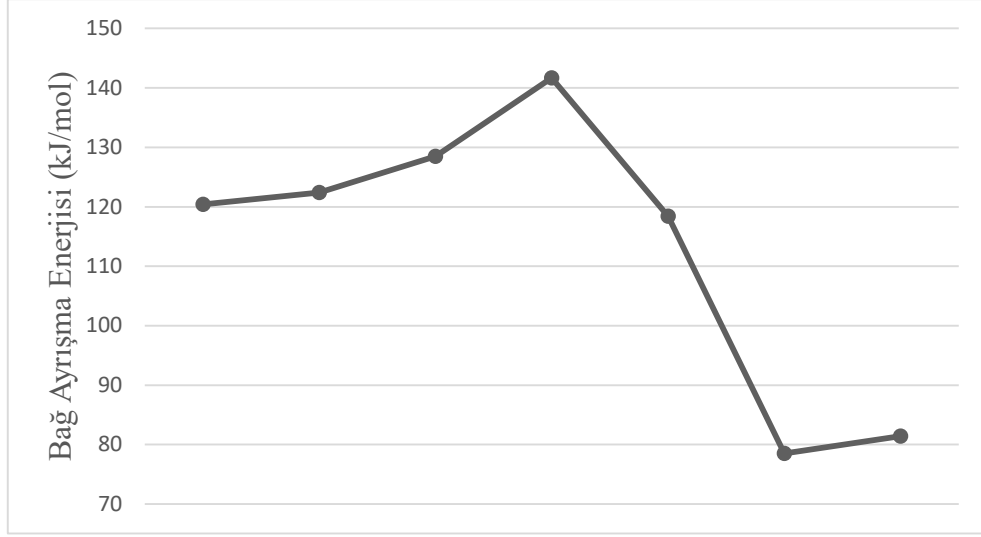
 <p style="text-align: center;">RDX4</p> <p style="text-align: center;">Simetri nokta grubu: C₁</p>	<p>$R_1 = 1.402$, $R_2 = 1.469$, $R_3 = 1.433$, $R_4 = 1.488$, $R_5 = 1.394$, $R_6 = 1.464$, $R_7 = 1.460$, $R_8 = 1.398$, $R_9 = 1.463$, $R_{10} = 1.458$</p> <p>BDE₁ = 120.7 (BSSE₁ = 9.3) BDE₂ = 224.7 (BSSE₂ = 18.3) BDE₃ = 275.6 (BSSE₃ = 11.4) BDE₄ = 228.6 (BSSE₄ = 17.7) BDE₅ = 122.6 (BSSE₅ = 9.2) BDE₆ = 236.4 (BSSE₆ = 18.7) BDE₇ = 248.8 (BSSE₇ = 18.3) BDE₈ = 118.4 (BSSE₈ = 8.7) BDE₉ = 243.6 (BSSE₉ = 18.5) BDE₁₀ = 244.5 (BSSE₁₀ = 19.5)</p> <p>$\% \Omega = \% - 23.61$ $\rho = 1.76$, $D = 8.91$, $P = 34.72$</p>
---	---

Çizelge 5.6 (devam ediyor).

<p>RDX5</p> <p>Simetri nokta grubu: C₁</p>	<p>$R_1 = 1.380$, $R_2 = 1.483$, $R_3 = 1.431$, $R_4 = 1.472$, $R_5 = 1.403$, $R_6 = 1.467$, $R_7 = 1.473$, $R_8 = 1.391$, $R_9 = 1.502$, $R_{10} = 1.424$, $R_{11} = 1.464$</p> <p>$BDE_1 = 135.6$ (BSSE₁ = 10.0) $BDE_2 = 114.6$ (BSSE₂ = 18.7) $BDE_3 = 281.9$ (BSSE₃ = 11.6) $BDE_4 = 78.5$ (BSSE₄ = 17.7) $BDE_5 = 132.9$ (BSSE₅ = 9.4) $BDE_6 = 252.1$ (BSSE₆ = 19.5) $BDE_7 = 250.9$ (BSSE₇ = 18.5) $BDE_8 = 126.2$ (BSSE₈ = 9.4) $BDE_9 = 234.7$ (BSSE₉ = 17.8) $BDE_{10} = 275.7$ (BSSE₁₀ = 11.4) $BDE_{11} = 91.4$ (BSSE₁₁ = 18.4)</p> <p>$\% \Omega = \% - 25.38$ $\rho = 1.71$, $D = 8.71$, $P = 32.60$</p>
---	--

Çizelge 5.6 (devam ediyor).

 <p style="text-align: center;">RDX6</p> <p style="text-align: center;">Simetri nokta grubu: C_1</p>	<p> $R_1 = 1.396$, $R_2 = 1.472$, $R_3 = 1.458$, $R_4 = 1.473$, $R_5 = 1.395$, $R_6 = 1.472$, $R_7 = 1.432$, $R_8 = 1.480$, $R_9 = 1.387$, $R_{10} = 1.477$, $R_{11} = 1.419$, $R_{12} = 1.505$ </p> <p> $BDE_1 = 131.1$ (BSSE₁ = 10.3) $BDE_2 = 232.6$ (BSSE₂ = 18.6) $BDE_3 = 177.4$ (BSSE₃ = 11.3) $BDE_4 = 240.7$ (BSSE₄ = 18.9) $BDE_5 = 129.2$ (BSSE₅ = 9.8) $BDE_6 = 242.8$ (BSSE₆ = 18.8) $BDE_7 = 271.2$ (BSSE₇ = 11.5) $BDE_8 = 230.4$ (BSSE₈ = 18.7) $BDE_9 = 130.2$ (BSSE₉ = 10.0) $BDE_{10} = \mathbf{81.4}$ (BSSE₁₀ = 18.6) $BDE_{11} = 285.9$ (BSSE₁₁ = 11.7) $BDE_{12} = 240.7$ (BSSE₁₂ = 18.3) </p> <p> $\% \Omega = \% - 26.95$ $\rho = 1.71$, $D = 8.69$, $P = 32.50$ </p>
--	--



Şekil 5.2 RDX ve türevlerinin bağ ayrışma enerjisi, patlama hızı ve patlama basıncı grafiği.

5.6 PATLAMA ÜRÜNLERİ VE PATLAYICI GÜÇ İNDEKSLERİ

Kistiakowsky ve Wilson tarafından patlama sonrası ayrışma ürünlerinin türünü ve mol sayısını açıklamak için bir takım kurallar önerilmiştir. Bu kurallardan biri ve en yaygın kullanılanı modifiye Kistiakowsky-Wilson kurallarıdır [2]. Çizelge 5.7, tez kapsamında incelenen moleküllerin modifiye Kistiakowsky-Wilson kuralları çerçevesinde patlama sonrası oluşturduğu ürünlerin türlerini ve mol sayılarını göstermektedir. Çizelgedeki pikrik asit molekülü patlayıcı güç indeksi hesaplarında referans molekül olarak kullanılmaktadır. Pikrik asidin patlayıcı güç indeksi %100 kabul edilerek, diğer patlayıcıların % güç indeksleri pikrik aside oranlanarak bulunmaktadır [2].

Çizelge 5.7 Modifiye Kistiakowsky-Wilson kuralları kullanılarak RDX ve türevleri için hesaplanan patlama ürünlerinin türleri ve mol sayıları.

	Formül	N _{2(g)}	H ₂ O _(g)	CO _(g)	H _{2(g)}	C _(k)	n _(toplam gaz)
RDX	C ₃ H ₆ O ₆ N ₆	3	3	3	–	–	9
RDX1	C ₃ H ₈ O ₄ N ₆	3	4	–	–	3	7
RDX2	C ₃ H ₁₀ O ₂ N ₆	3	2	–	3	3	8
RDX3	C ₃ H ₁₂ N ₆	3	–	–	6	3	9
RDX4	C ₃ H ₇ O ₆ N ₇	7/2	7/2	5/2	–	1/2	9.5
RDX5	C ₃ H ₈ O ₆ N ₈	4	4	2	–	1	10
RDX6	C ₃ H ₉ O ₆ N ₉	9/2	9/2	3/2	–	3/2	10.5
Pikrik Asit	C ₆ H ₃ O ₇ N ₃	3/2	3/2	11/2	–	1/2	8.5

Çizelge 5.7’de gösterilen gaz ürünlerinin toplam mol sayısı katı karbon dışındaki moleküllerin mol sayılarının toplanmasıyla hesaplanmıştır.

Tipik bir patlayıcı reaksiyonunun başlıca çıktıları, reaksiyon sonunda açığa çıkan ısı ve üretilen sıcak gazlardır. Üretilen gaz hacmi, enerjik malzemeler tarafından yapılan işe ilişkin bilgi verir. Değişen sıcaklık ile gaz hacmi değiştiğinden, üretilen gazın hacmini hesaplamak için standart koşullar (273 K, 1 atm) baz alınır. Bu koşullarda, üretilen 1 mol ideal gazın hacmi bilindiği üzere 22,4 litredir.

Enerjik malzeme türüne bağlı olarak, patlama sonucunda üretilen gazların toplam hacminin patlayıcı molekül ağırlığına oranı, enerjik malzeme gramı başına ne kadar hacimde gaz ürün

oluştugu bilgisini verir (Çizelge 5.8'deki V terimi). Üretilen gazlar bahsedildiği üzere ideal gaz olarak kabul edilmektedir.

Çizelge 5.8'deki Q terimi ise Çizelge 5.3'te hesaplanan cal/g cinsinden Q değerleridir. Pikrik asit için Q değeri ayrıca hesaplanıp Çizelge 5.8'e eklenmiştir. Çizelge 5.8, RDX, RDX türevleri ve pikrik asidin (QxV) çarpımlarını ve buna bağlı olarak hesaplanan % güç indeksi değerlerini göstermektedir.

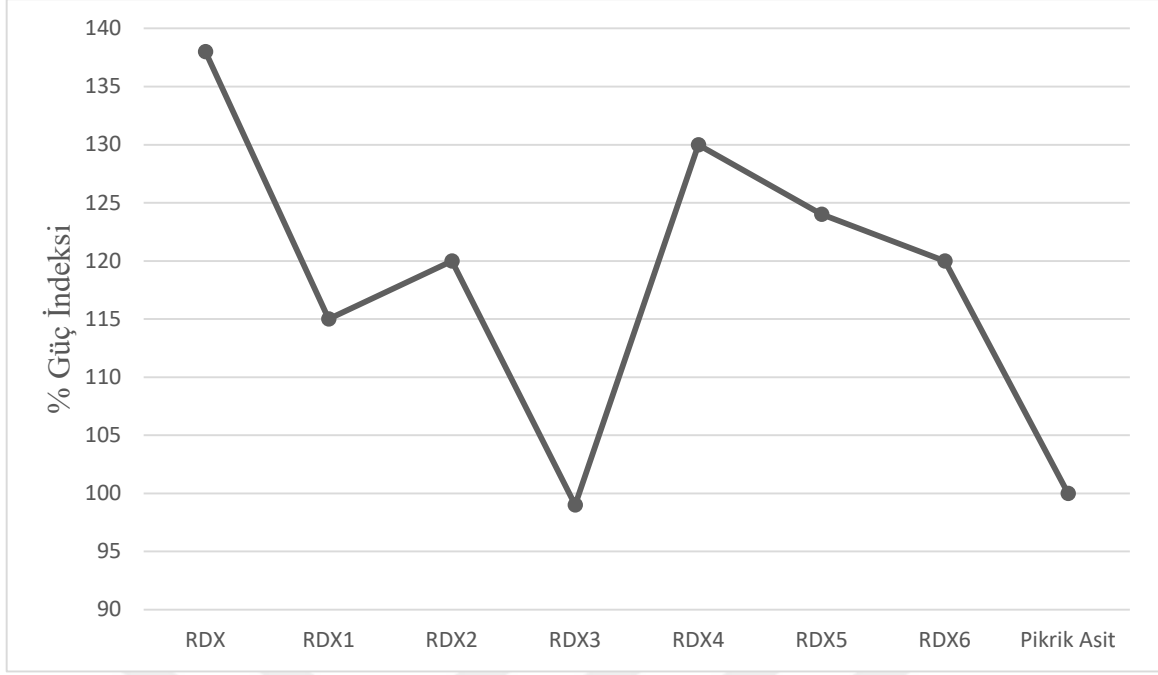
Çizelge 5.8 RDX, RDX türevleri ve pikrik asidin % güç indeksi değerleri.

Bileşik	Q (cal/g)	V (dm³/g)	QxV	% Güç indeksi
RDX	1720.87	0.908	1562.54996	138
RDX1	1597.67	0.816	1303.69872	115
RDX2	1238.16	1.105	1368.1668	120
RDX3	734.35	1.525	1119.88375	99
RDX4	1651.48	0.897	1481.37756	130
RDX5	1587.16	0.888	1409.39808	124
RDX6	1547.74	0.880	1362.0112	120
Pikrik Asit	1366.76	0.831	1135.77756	100

Şekil 5.3, Çizelge 5.8'deki patlayıcı türlerine karşı % güç indeksi değerlerinin grafiğe geçirilmiş halidir. Bu şekle göre RDX ve RDX türevlerinin güç indeksi değerleri %99 ile %138 arasındadır ve sıralama şu şekildedir:

$RDX > RDX4 > RDX5 > RDX6 = RDX2 > RDX1 > \text{Pikrik Asit} \sim RDX3$.

RDX'in ve RDX3 haricindeki tüm türevlerin iyi bilinen bir patlayıcı olan pikrik aside göre güç indeksi açısından daha iyi olduğu görülmektedir. Daha önceki bölümlerde duyarsızlık anlamında avantajlı türler olarak seçilen RDX2 ve RDX3'ten, RDX2 % güç indeksi anlamında pikrik asit ve RDX arasında olup, RDX3 bu anlamda hemen hemen pikrik aside eşittir. RDX2'nin RDX3'ten patlayıcı güç indeksi bağlamında daha baskın geldiği yorumu yapılabilir.



Şekil 5.3 RDX, RDX türevleri ve pikrik asidin % güç indeksi grafiği.

5.7 TEZE İLİŞKİN ELDE EDİLEN GENEL SONUÇLAR VE KIYASLAMALAR

Bu bölüme kadar gerçekleştirilen hesaplamalar ve yapılan değerlendirmeler neticesinde aşağıdaki genel sonuçlara varılmış ve sonuçlar literatür değerleriyle kıyaslanmıştır.

- 1) Liu ve arkadaşları empirik bir yaklaşım olan grup toplanabilirliği yaklaşımı ile RDX'in gaz fazı molar hacim ve buna bağlı olarak kristal yoğunluğu hesaplarını gerçekleştirmişler ve Kamlet-Jacobs eşitliklerini kullanarak RDX için D'yi 8.83 km/s, P'yi 34.6 GPa olarak hesaplamışlardır [36]. Škare ve Sućeska, RDX'in detonasyon performansını hesaplayabilmek için EXPLO5 bilgisayar programını kullanmışlar ve D = 8.85 km/s ve P = 34.8 GPa değerlerini bulmuşlardır [37]. Bu değerler, tez çalışmasındaki DFT UB3LYP/6-31+G(d,p) teorik seviyesinden elde edilen D ve P değerlerine yakındır (D = 8.93 km/s, P = 34.71 GPa). Bu karşılaştırmalar, tezde kullanılan bu teorik yöntemin geçerliliğini göstermektedir.
- 2) Bu tez çalışmasındaki RDX1-6 türevlerinin RDX'e göre duyarsızlıkları şu şekilde sıralanmıştır:
RDX3 > RDX2 > RDX1 > RDX > RDX4 > RDX6 > RDX5

3) Bu türevlerin RDX'e göre patlama hızı ve patlama basıncı sıralaması şu şekildedir:

Patlama hızı: $RDX \sim RDX4 > RDX5 > RDX6 > RDX1 > RDX2 > RDX3$

Patlama basıncı: $RDX \sim RDX4 > RDX5 > RDX6 > RDX1 > RDX2 > RDX3$

4) Tüm RDX türevlerinin içinde, en duyarsız olarak seçilen RDX2 ve RDX3 türevlerinden, RDX halkasının iki farklı azot atomundan aminlenen RDX2 türevinin, üç farklı azot atomundan aminlenen RDX3 türevine göre patlayıcı performansı ve % güç indeksi anlamında daha üstün olduğu sonucuna varılmıştır. RDX3 enerjik malzemesi ise duyarsızlık anlamında RDX2'ye üstün gelmiştir. Buradan hareketle RDX2 ve RDX3'ün birbirlerine rakip oldukları sonucuna varılabilir. Hangisinin diğerine üstün geleceği, enerjik malzemeden ne beklenildiğiyle alakalı bir durumdur. Performanslı ve güç indeksi anlamında güçlü bir enerjik malzeme aranıyorsa RDX2, düşük hassasiyetli bir enerjik malzeme aranıyorsa RDX3 tercih edilebilir. Bu tez çalışmasında en çok duyarsızlık üzerinde durulduğundan, RDX3 en avantajlı malzeme olarak seçilmiştir.

5) RDX4-6 yapılarını içeren teorik modellemeler literatürde yapılmış olup, sonuçlar RDX ile kıyaslanmış ve yeni RDX türevlerinin performans olarak RDX'e yakın oldukları fakat daha hassas bağlar içerdikleri tespit edilmiştir [53]. Literatürdeki bu sonuçlar, tez çalışmasında da incelenen RDX4-6 türevlerinin sonuçlarıyla paraleldir. Fakat bu literatür çalışmasının eksikliği, incelenen moleküllerin bağ ayrışma enerjilerinin tüm bağlar ele alınarak hesaplanmamış olması ve sonuçların bu eksik verilere göre değerlendirilmiş olmasıdır. (Bağ ayrışma enerjisi analizleri simetri nokta grupları hesaba katılarak yapılmamıştır.) Bu tez çalışması ise bu anlamda bu boşluğu kapatmış, tüm molekülleri simetri anlamında ve tüm bağları ayrı ayrı duyarsızlık anlamında incelemiştir.

6) Tezdeki RDX1-3 türevlerinin RDX'e göre duyarsız oldukları bağ ayrışma enerjileri hesaplanarak teorik olarak bulunmuş olup, deneysel anlamda duyarsızlıklar daha çok çekiç testleriyle gerçekleştirilip rapor edilmektedir (darbe hassasiyeti). Bu anlamda iki farklı yöntem olan bağ ayrışma enerjisi ve darbe hassasiyeti direkt olarak kıyaslanamaz. Yani bağ ayrışma enerji değerleri birbirleriyle, darbe hassasiyeti

değerleri birbirleriyle kıyaslanabilir. Fakat patlayıcıların teorik ve deneysel performans değerlerini kıyaslamada bir sakınca yoktur.

Bu bağlamda, RDX'e göre daha duyarsız olan C4 plastik patlayıcısının (RDX/poliizobütilen/motor yağı/(dietil hegzil sebakat/adipat)/DMNB) (DMNB: 2,3-Dimetil-2,3-dinitrobütan) (% oranlar: 91/2.1/1.6/5.3/0.1) patlama hızı 8.04 km/s olarak belirtilmiş olup [54], tezde RDX'ten duyarsız olduğu saptanan RDX1-3 arası türevlerden RDX1, patlama hızı anlamında C4'ten bir miktar daha üstündür ($D_{RDX1}=8.15$ km/s).

RDX oranlarının %80-90 arasında değiştiği termoplastik elastomer tabanlı ve yassı biçimli plastik patlayıcılardan RDX/CR (CR: Crepe Rubber), RDX/EVA (EVA bağlayıcısı içeren RDX) ve RDX/Estan'ın (Estan bağlayıcısı içeren RDX) RDX'ten daha duyarsız oldukları saptanmış ve D değerlerinin 5.86-6.82 km/s aralığında olduğu belirtilmiştir [54]. Bu tez çalışmasında ise RDX'ten daha duyarsız oldukları belirlenen RDX1 ve RDX2 moleküllerinin D değerleri sırasıyla 8.15 ve 7.56 km/s olup, bu değerler, sözü edilen bu plastik patlayıcı grubunun değerlerinden daha yüksektir. En duyarsız türev olarak seçilen RDX3'e ait D değeri 6.48 km/s olup, bu değer, bu plastik patlayıcı grubunun patlama hızı değer aralığında yer almaktadır.

RDX oranlarının %60-80 arasında değiştiği ve RDX'e göre duyarsız olan RDX/TATB/HTPB (HTPB: Hydroxyl-terminated polybutadiene) karışımının patlama hızı değerleri 7.10-7.30 km/s aralığında rapor edilmiş olup [54], yine RDX1 ve RDX2 duyarsız türevleri bu duyarsız karışımlardan patlama hızı anlamında üstün gelmiştir. RDX3 ise bu anlamda daha zayıftır.

Bir başka üçlü karışım olan RDX/NTO/Estan duyarsız kompozisyonunda RDX oranları %60-85 aralığında alınmış ve patlama hızı değerleri 6.59-6.90 km/s aralığında değişmiştir (NTO: 3-Nitro-1,2,4-triazol-5-on) [54]. Yine aynı şekilde, duyarsız RDX3 türevinin patlama hızı bu aralığın altında olup RDX1 ve RDX2'ninki üzerindedir.

5.8 ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında, RDX'e göre duyarsız türevler olarak saptanan RDX1-3 türevlerinden RDX1 ve RDX2, Bölüm 5.7'de örneklendirilen duyarsız plastik patlayıcılar ve patlayıcı karışımı kompozisyonlarıyla patlayıcı performansı anlamında yarışmaktadır. RDX3 türevi ise bu anlamda geride olup, avantajlı tarafı yüksek duyarsızlıkta olmasıdır. RDX1-3 türevleri, RDX'ten yola çıkılarak ve RDX'in NO₂ gruplarının NH₂ gruplarına indirgenmesiyle laboratuvar ölçekli sentezlenebilir ve deneysel anlamda hassasiyet ve balistik performans testlerine tabi tutulabilir. Bu sentez sayesinde RDX, savunma sanayi endüstrisinde uygulanan ve duyarsızlaştırma amaçlı hazırlanan değişik % oranlarında kompozisyon oluşturma ve/veya plastikleştirme işlemlerinden ve bunların silsile proseslerinden kurtarılabilir.





KAYNAKLAR

- [1] **Akın İ** (2011) Nitramin Türü Enerjetik Maddelerin Yanyana Spektrofotometrik Tayini. *Yüksek Lisans Tezi*, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, İstanbul, 77 s.
- [2] **Akhavan J** (2004), *The Chemistry of Explosives*. Royal Society of Chemistry, 2nd edition, ISBN: 0-85404-640-2, Cambridge, 180 pp.
- [3] **Altgilbers L L, Baird J, Freeman B L, Lynch C S and Shkuratov S I** (2011) *Explosive Pulsed Power*. Imperial College Press, Singapore, e-book, 573 pp.
- [4] **Meyer R, Köhler J and Homburg A** (2007) *Explosives*, 6th edition, Wiley-VCH & Co. KGaA, Weinheim, e-book, 421 pp.
- [5] **Politzer P A and Murray J S** (2003) The Equation of State and Chemistry of Detonation Products. *Theoretical and Computational Chemistry*, Elsevier, Amsterdam, 193-224.
- [6] **Fickett W and Davis W C** (1979) *Detonation Theory and Experiment*. University of California Press, Berkeley, 130 pp.
- [7] **Andersen W H** (1982) Comments on "The chemistry of detonations, *Combustion and Flame*, 45: 309-316.
- [8] **Chapman D L** (1899) On the rate of explosion in gases, *Philosophical Magazine*, 47: 90-95.
- [9] **Deal W E** (1957) Measurement of Chapman-Jouguet Pressure for Explosives, *Journal of Chemical Physics* 27: 796-800.
- [10] **Dremin A N** (1995) Towards detonation theory, *Journal de Physique*, 5, C4: 259-276.
- [11] **Macek A** (1962) Sensitivity of Explosives, *Chemical Reviews*, 62 (1): 41-63.
- [12] **Kamlet M J and Adolph H G** (1979) The Relationship of Impact Sensitivity with Structure of Organic High Explosives. 11. Polynitroaromatic Explosives, *Propellants, Explosives and Pyrotechnics*, 4: 30-34.
- [13] **Licht H H** (2000) Performance and Sensitivity of Explosives, *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 25: 126-132.
- [14] **Yallop H J** (1980) *Explosion Investigation*. The Forensic Science Society, UK and Scottish Academic Press, Scotland, 292 pp.
- [15] **Agrawal J P** (2010) *High Energy Materials*, Wiley-Vch Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, pp: 19-23

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- [16] **Variş S** (2013) Molecular Modelling of Some Explosives and Propellants. *PhD Thesis*, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Ankara, 147 s.
- [17] **Rice B M, Sahu S and Owens F J** (2002) Density functional calculation of bond dissociation energies for NO₂ scission in some nitroaromatic molecules, *Journal of Molecular Structure (THEOCHEM)*, 583: 69-72.
- [18] **Owens F J** (1996) Calculation of energy barriers for bond rupture in some energetic molecules, *Journal of Molecular Structure (THEOCHEM)*, 370: 11-16.
- [19] **Politzer P and Murray J S** (1996) Relationships between dissociation energies and electrostatic potentials of C–NO₂ bonds: applications to impact sensitivities, *Journal of Molecular Structure (THEOCHEM)*, 376: 419-424.
- [20] **David C Young** (2001) *Computational Chemistry: A Practical Guide for Applying Techniques to Real-World Problems*. Copyright John Wiley & Sons, Inc. ISBNs: 0-471-33368-9 (Hardback); 0-471-22065-5. 370 pp.
- [21] **Can H İlaç** Tasarımında Kuantum Kimya Uygulamaları-1. *Ders Notları*, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Gebze-Kocaeli 43 s.
- [22] **Özdemir M** (2007) Benzensülfonik asit Hidrazit'in Konformasyon Analizi, Titreşim ve Kimyasal Kayma Değerlerinin DFT Metodu ile Hesaplanması. *Yüksek Lisans Tezi*, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Ankara, 77 s.
- [23] **Erdem S** (2006) Hesapsal Organik Kimya. *Ders Notları*, Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Organik Kimya Programı, İstanbul, 77 s.
- [24] **Vosko S H, Wilk L, and Nusair M** (1980) Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: A critical analysis. *Canadian Journal of Physics*, 58: 1200-1211.
- [25] **Lee C, Yang W, and Parr R G** (1988) Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical Review B*, 37: 785-789.
- [26] **Foresman J B and Frisch E** (1993) *Exploring Chemistry With Electronic Structure Methods*, Second Edition, Gaussian Incorporated, Pittsburgh, 97-100.
- [27] **David Sherrill C** Basis Sets in Quantum Chemistry. *Lecture Notes*, School of Chemistry and Biochemistry Georgia Institute of Technology, Atlanta, 27 pp.
- [28] **Agrawal J P and Hodgson R D** (2007) *Organic Chemistry of Explosives*. ISBN: 978-0-470-02967-1, John Wiley & Sons, Chichester, 243-244.
- [29] **Klapötke T M** (2012) *Chemistry of High Energy Materials*. ISBN: 978-3-11-027358-8, Walter de Gruyter, Berlin, 257 pp.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- [30] **Zhu W, Xiao J, Zhu W and Xiao H** (2009) Molecular dynamics simulations of RDX and RDX-based plastic-bonded explosives. *Journal of Hazardous Materials*, 164:1082-1088.
- [31] **Storm C B, Stine J R, and Kramer J F** (1990) Sensitivity relationships in energetic materials. *Chemistry and Physics of Energetic Materials*, 309: 605-639.
- [32] **Sikder A K, Maddala G, Agrawal J P, and Singh H** (2001) Important aspects of behaviour of organic energetic compounds: A review. *Journal of Hazardous Materials*, A84: 1-26.
- [33] **Lowe-Ma C K** (1990) Structure of 2,4,8,10-tetranitro-2,4,8,10-tetraazaspiro[5.5]undecane (TNSU), an energetic spiro bicyclic nitramine. *Acta Crystallographica C*, 46: 1029-1033.
- [34] **Mader C L** (1998) *Numerical Modeling of Explosives and Propellants*. New York: CRCPress, 439 pp.
- [35] **Meyer R, Köhler J and Homburg A** (2007) *Explosives*. ISBN: 978-3-527-31656-4, Wiley-VCH, Weinheim, 421 pp.
- [36] **Liu M-H, Chen C and Hong Y-S** (2004) Empirical methods for estimating the detonation properties of energetic TNAZ molecular derivatives. *Journal of Theoretical & Computational Chemistry*, 3: 379-389.
- [37] **Škare D and Sućeska M** (1998) Study of detonation parameters of polynitroadamantanes, potential new explosives. 1. Molecular mass density and oxygen content sensitiveness relationships. *Croatica Chemica Acta*, 71: 765-776.
- [38] **Wang G-X, Xiao H-M, Xu X-J and Ju X-H** (2006) Detonation velocities and pressures, and their relationships with electric spark sensitivities for nitramines. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 31: 102-109.
- [39] **De Paz J-L G and Ciller J** (1993) On the use of AM1 and PM3 methods on energetic compounds. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 18: 33-40.
- [40] **Osmont A, Catoire L, Gökalp İ and Yang V** (2007) Ab initio quantum chemical predictions of enthalpies of formation, heat capacities, and entropies of gas-phase energetic compounds. *Combustion and Flame*, 151: 262-273.
- [41] **Rice B M, Pai S V and Hare J** (1999) Predicting heats of formation of energetic materials using quantum mechanical calculations. *Combustion and Flame*, 118: 445-458.
- [42] **Doyle R J Jr, Campana J E and Eyler J R** (1985) Formation of the protonated dimer of hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine by complex switching reactions. *Journal of Physical Chemistry*, 89: 5285-5288.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- [43] Podeszwa R, Bukowski R, Rice B M and Szalewicz K (2007) Potential energy surface for cyclotrimethylene trinitramine dimer from symmetry-adapted perturbation theory. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 9: 5561-5569.
- [44] Türker L and Bayar Ç Ç (2013) Novel RDX-based cage and cage-like nitramines. *Journal of Energetic Materials*, 31: 287-300.
- [45] Parr R G and Yang W (1989) *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*. New York: Oxford University Press, 333 pp.
- [46] Becke A D (1988) Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Physical Review A*, 38: 3098-3100.
- [47] Bader R F W, Carroll M T, Cheeseman J R and Chang C (1987) Properties of atoms in molecules: Atomic volumes. *Journal of the American Chemical Society*, 109: 7968-7979.
- [48] Kamlet M J and Jacobs S J (1968) Chemistry of detonations. I. Simple method for calculating detonation properties of C-H-N-O explosives. *Journal of Chemical Physics*, 48: 23-36.
- [49] Wang G, Gong X, Liu Y and Xiao H (2010) A theoretical investigation on the structures, densities, detonation properties, and pyrolysis mechanism of the nitro derivatives of phenols. *International Journal of Quantum Chemistry*, 110: 1691-1701.
- [50] Liu Y, Gong X, Wang L, Wang G and Xiao H (2011) Substituent effects on the properties related to detonation performance and sensitivity for 2,2',4,4',6,6'-hexanitroazobenzene derivatives. *Journal of Physical Chemistry A*, 115: 1754-1762.
- [51] Hakey P, Ouellette W, Zubieta J and Korter T (2008) Redetermination of cyclotrimethylenetrinitramine. *Acta Crystallographica E*64, o1428.
- [52] Wang G X, Gong X D and Xiao H M (2009) Theoretical investigation on density, detonation properties, and pyrolysis mechanism of nitro derivatives of benzene and aminobenzenes. *International Journal of Quantum Chemistry*, 109: 1522-1530.
- [53] Cao X, Wen Y, Xiang B, Long X and Zhang C (2012) Are amino groups advantageous to insensitive high explosives (IHEs)? *Journal of Molecular Modeling*, 18: 4729-4738.
- [54] Talawar M B, Jangid S K, Nath T, Sinha R K and Asthana S N (2015) New directions in the science and technology of advanced sheet explosive formulations and the key energetic materials used in the processing of sheet explosives: Emerging trends. *Journal of Hazardous Materials*, 300: 307-321.

ÖZGEÇMİŞ

Murat KIRAN, 1991’de Zonguldak’ta doğdu. İlkokulu Zonguldak Gazi İlköğretim Okulu’nda tamamladı. Liseyi Zonguldak Atatürk Anadolu Lisesi’nde 2009 yılında bitirdikten sonra Yıldız Teknik Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü’nü kazandı ve 2014 yılında mezun oldu. Aynı yıl özel bir şirkette Metalurji ve Malzeme Mühendisi olarak çalışmaya başladı. 2015 yılının güz döneminde Bülent Ecevit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans Programı’na kaydoldu ve *Enerjik Malzemelerden RDX’in ve Yeni Türevlerinin Duyarsızlık ve Patlayıcı Performans Analizleri* konusunda tez çalışması yaptı.

ADRES BİLGİLERİ:

Adres: Karaelmas Mahallesi, Kaya Sokak, No:105/A, Merkez/ZONGULDAK

Tel: (+90) 541 520 9267

E-posta: murattkiran@gmail.com, murat.kiran@fbe.karaelmas.edu.tr