

# Inhaltsverzeichnis

|          |   |           |
|----------|---|-----------|
| <b>1</b> | <b>Einleitung</b>   | <b>7</b>  |
| <b>2</b> | <b>Grundgleichungen der Dichtefunktionaltheorie</b>   | <b>10</b> |
| <b>3</b> | <b>Die O(N) Methode</b>   | <b>15</b> |
| <b>4</b> | <b>Der 'tight-binding' Formalismus</b>  | <b>17</b> |
| 4.1      | Der 'tight-binding' Formalismus von Xu et al. . . . . .   | 20        |
| 4.2      | Der DFT tight-binding Formalismus . . . . .   | 22        |
| <b>5</b> | <b>Die selbstkonsistente Erweiterung des TB- Schemas</b>  | <b>25</b> |
| 5.1      | Problemstellung . . . . .   | 26        |
| 5.2      | Herleitung der Korrekturen zum DFT-TB . . . . .   | 30        |
| 5.3      | Die Mulliken-Näherung . . . . .   | 33        |
| 5.4      | Der selbstkonsistente tight-binding Formalismus . . . . .   | 40        |
| 5.5      | Analytische Ausdrücke für die Kräfte . . . . .  | 42        |
| 5.6      | Wechselwirkung mit einer äußeren Ladungsverteilung . . . . .  | 44        |
| 5.7      | Konvergenz und 'level-shift' Algorithmus . . . . .  | 45        |
| 5.8      | Die Anpassung des repulsiven Potentials . . . . .   | 47        |
| 5.9      | Weitere Defizite des SCC-TB Schemas . . . . .   | 49        |
| 5.10     | Der Einfluß der Kontraktionsradien auf einige, durch Wasserstoff-<br>brücken gebundene Systeme . . . . .                              | 51        |
| 5.10.1   | Das Wasserdimer . . . . .   | 51        |
| 5.10.2   | Das $H_5O_2^+$ Ion . . . . .  | 55        |
| 5.10.3   | Die Barriere in dem $H_5O_2^+$ Ion . . . . .  | 56        |
| 5.10.4   | Defekte in Wasserketten . . . . .   | 61        |
| <b>6</b> | <b>Die Dichteüberlagerung</b>   | <b>66</b> |
| 6.1      | Das Vorgehen . . . . .  | 66        |
| 6.2      | Dichteüberlagerung bei Verwendung eines LDA-Funktional . . . . .  | 68        |
| 6.2.1    | Optimale Parameter für das Paar O-H . . . . .   | 68        |
| 6.2.2    | Optimale Parameter für N-H . . . . .  | 76        |
| 6.2.3    | Optimale Kompressionsradien für die Dichteüberlagerung<br>bei Verwendung eines LDA-Potentials . . . . .                               | 81        |
| 6.3      | Dichteüberlagerung bei Verwendung eines gradientenkorrigierten<br>Funktional . . . . .  | 82        |
| 6.4      | Reaktionsenergien, Geometrien und Frequenzen für den SCC-TB<br>bei Verwendung eines gradientenkorrigierten Dichtefunktional . . . . . | 93        |
| 6.4.1    | Energien . . . . .  | 93        |
| 6.4.2    | Geometrien . . . . .  | 97        |

**7 Untersuchung von statischen und dynamischen Eigenschaften von Polyenen mit dem  $O(N)$ -skalierenden TB Verfahren 101**

7.1 Solitonen in trans-Polyazetylen: Eine Einführung . . . . . 101

7.1.1 trans-Polyazetylen . . . . . 101

7.1.2 Solitonenstatik: SSH, semi-empirische Methoden und ab initio 102

7.1.3 Experimentelle Untersuchungen neutraler Solitonen in t-PA 104

7.1.4 Solitonendynamik . . . . . 105

7.1.5 Soliton-Antisolitonkollisionen und Breather . . . . . 107

7.2 Test des  $O(N)$  tight binding Modells an Polyenen und tPA . . . . 108

7.3 Solitonenstatik und Breather in tPA . . . . . 113

7.3.1 Solitonenstatik . . . . . 114

7.3.2 Breatherdynamik . . . . . 116

7.4 Kollisionen . . . . . 123

7.5 Dynamik bei endlichen Temperaturen . . . . . 126

7.6 Fazit . . . . . 127

**8 Zusammenfassung und Ausblick 133**

**9 Anhang 135**

9.1 Überlegungen zur Dichteüberlagerung . . . . . 135

9.2 Geometrien . . . . . 146

9.3 Frequenzen . . . . . 153