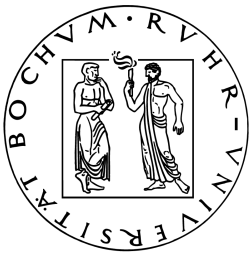
Lehrstuhl für Theoretische Chemie
Ruhr-Universität Bochum



Masterarbeit

Gleichgewichtsstrukturen des Adenin-Thymin-Basenpaares im Grund- und ersten angeregten Zustand

von
Nina Winter

September 2007

Mein Dank geht an erster Stelle an Prof. Christof Hättig für die interessante, biochemische Themenstellung, die mir schon seit meiner Bachelorarbeit am Herzen liegt, sowie für die schnelle, kompetente Hilfe, die mir von seiner Seite jederzeit zu Teil wurde. Ganz besonders danke ich auch Dr. Arnim Hellweg, der mir in den letzten Monaten in allen Lebenslagen mit Rat und Tat zur Seite stand und ohne den diese Arbeit in der jetzigen Form wahrscheinlich nicht zustande gekommen wäre.

Darüber hinaus möchte ich mich bei Dr. Holger Langer bedanken für die stetige Hilfe bei der Umsetzung meiner Ideen in LaTeX. Mein Dank geht auch an alle anderen Mitarbeiter des Lehrstuhls für Theoretische Chemie, die mir mit Denkanstößen zur Chemie der Nukleobasenpaare weiter geholfen haben.

Weiterhin geht mein Dank an meinen Freund, der mich in den letzten Monaten durch seine liebevolle Art vor zahlreichen cholerischen Anfällen bewahrt hat und mir geholfen hat, stets zu meiner Motivation zurück zu finden. Schließlich geht mein Dank an meine Eltern, die mich trotz aller vorhandenen Meinungsverschiedenheiten in den vergangenen Jahren letzten Endes doch immer unterstützt haben.

Inhaltsverzeichnis

1 Einführung **1**

2 Theoretische Methoden **5**
2.1 Störungstheorie 6
2.1.1 Rayleigh-Schrödinger-Störungstheorie 6
2.1.2 Møller-Plesset-Störungstheorie 7
2.2 Coupled-Cluster-Theorie 9
2.3 Antworttheorie 11
2.4 Berechnung der Zwei-Elektronen-Integrale 14
2.5 Normalmodenanalyse 15

3 Ergebnisse und Diskussion **17**
3.1 Gleichgewichtsstrukturen im Grundzustand 17
3.1.1 Abweichung von der Planarität 18
3.1.2 Wasserstoffbrücken 20
3.1.3 Bindungsenergien 23
3.2 Schwingungsspektren der Grundzustandsstrukturen 25
3.2.1 Monomere 26
3.2.2 Paare 28
3.2.3 Vergleich mit dem Experiment 35
3.3 Vertikale Anregungen der Grundzustandsstrukturen 39
3.3.1 Monomere 39
3.3.2 Paare 42
3.4 Strukturen im angeregten Zustand 48
3.4.1 Monomere 49
3.4.2 Paare – Lokale Anregungen am Adenin 51
3.4.3 Paare – Lokale Anregungen am Thymin 54
3.4.4 Wasserstoffbrücken 60
3.5 Vertikale Anregungen der Strukturen im angeregten Zustand . . 62
3.5.1 Monomere 62
3.5.2 Paare 65

4 Zusammenfassung und Ausblick **72**

A Anhang **75**

Abbildungsverzeichnis

1 Monomere mit Atomnummerierung 2
2 Strukturen der untersuchten Paare 3
3 Struktur von Paar 23 im Grundzustand 19
4 IR-Spektrum von Adenin im Grundzustand 26
5 Deformationsschwingungen an der Aminogruppe 27
6 IR-Spektrum von Thymin im Grundzustand 27
7 Streckschwingungen an den Ketogruppen 28
8 IR-Spektrum von Paar 11 im Grundzustand 29
9 IR-Spektrum von Paar 12 im Grundzustand 29
10 IR-Spektrum von Paar 13 im Grundzustand 30
11 IR-Spektrum von Paar 21 im Grundzustand 30
12 IR-Spektrum von Paar 22 im Grundzustand 31
13 IR-Spektrum von Paar 23 im Grundzustand 31
14 IR-Spektrum von Paar 31 im Grundzustand 32
15 IR-Spektrum von Paar 32 im Grundzustand 32
16 IR-Spektrum von Paar 33 im Grundzustand 33
17 IR-Spektren der Paare im Bereich von 3200 cm^{-1} bis 3600 cm^{-1} 37
18 Differenzdichten von Adenin im Grundzustand 40
19 Differenzdichten von Thymin im Grundzustand 41
20 Differenzdichte der $n\pi^*$-Anregung am Thymin von Paar 32 im Grundzustand 46
21 Struktur von Adenin im angeregten Zustand 49
22 HOMO–1 und HOMO–2 von Adenin im angeregten Zustand . . 49
23 IR-Spektrum von Adenin im angeregten Zustand 50
24 Struktur von Thymin im angeregten Zustand 51
25 IR-Spektrum von Thymin im angeregten Zustand 52
26 Struktur von Paar 22 im angeregten Zustand 52
27 Differenzdichte der ersten Anregung von Paar 13 im angeregten Zustand 53
28 Struktur von Paar 13 im angeregten Zustand 54
29 Differenzdichte der ersten Anregung von Paar 31 im angeregten Zustand 55
30 Strukturen von Paar 11, Paar 21 und Paar 31 im angeregten Zustand 56
31 Struktur von Paar 23 im angeregten Zustand 58
32 Struktur von Paar 33 im angeregten Zustand 58
33 HOMO–5 von Paar 31 im angeregten Zustand 69

Tabellenverzeichnis

1 Diederwinkel an der Aminogruppe im Grundzustand 19
2 Länge der H-Brücken im Grundzustand (MP2) 21
3 Länge der H-Brücken im Grundzustand (CC2) 21
4 Winkel an den H-Brücken im Grundzustand (MP2) 22
5 Winkel an den H-Brücken im Grundzustand (CC2) 23
6 Bindungsenergien im Grundzustand 24
7 Frequenzen der NH-Streckschwingungen 36
8 Frequenzen der NH-Streckschwingungen 36
9 Vertikale Anregungen von Adenin im Grundzustand 39
10 Vertikale Anregungen von Thymin im Grundzustand 41
11 Vertikale Anregungen der Paare im Grundzustand – Teil I . . . 43
12 Vertikale Anregungen der Paare im Grundzustand – Teil II . . 44
13 Vertikale Anregungen der Paare im Grundzustand – Teil III . . 45
14 Länge der H-Brücken im angeregten Zustand 60
15 Vertikale Anregungen von Adenin im angeregten Zustand . . . 62
16 Vertikale Anregungen von Thymin im angeregten Zustand . . . 64
17 Vertikale Anregungen der Paare im angeregten Zustand – Teil I 65
18 Vertikale Anregungen der Paare im angeregten Zustand – Teil II 67
19 Vertikale Anregungen der Paare im angeregten Zustand – Teil III 68
20 Vertikale Anregungen der Paare im angeregten Zustand – Teil IV 68
21 Koordinaten von Adenin im Grundzustand (MP2) 75
22 Koordinaten von Adenin im Grundzustand (CC2) 76
23 Koordinaten von Adenin im angeregten Zustand 76
24 Koordinaten von Thymin im Grundzustand (MP2) 77
25 Koordinaten von Thymin im Grundzustand (CC2) 77
26 Koordinaten von Thymin im angeregten Zustand 78
27 Koordinaten von Paar 11 im Grundzustand (MP2) 79
28 Koordinaten von Paar 11 im Grundzustand (CC2) 80
29 Koordinaten von Paar 11 im angeregten Zustand 81
30 Koordinaten von Paar 12 im Grundzustand (MP2) 82
31 Koordinaten von Paar 12 im Grundzustand (CC2) 83
32 Koordinaten von Paar 12 im angeregten Zustand 84
33 Koordinaten von Paar 13 im Grundzustand (MP2) 85
34 Koordinaten von Paar 13 im Grundzustand (CC2) 86
35 Koordinaten von Paar 13 im angeregten Zustand 87
36 Koordinaten von Paar 21 im Grundzustand (MP2) 88
37 Koordinaten von Paar 21 im Grundzustand (CC2) 89
38 Koordinaten von Paar 21 im angeregten Zustand 90

39 Koordinaten von Paar 22 im Grundzustand (MP2) 91
40 Koordinaten von Paar 22 im Grundzustand (CC2) 92
41 Koordinaten von Paar 22 im angeregten Zustand 93
42 Koordinaten von Paar 23 im Grundzustand (MP2) 94
43 Koordinaten von Paar 23 im Grundzustand (CC2) 95
44 Koordinaten von Paar 23 im angeregten Zustand 96
45 Koordinaten von Paar 31 im Grundzustand (MP2) 97
46 Koordinaten von Paar 31 im Grundzustand (CC2) 98
47 Koordinaten von Paar 31 im angeregten Zustand 99
48 Koordinaten von Paar 32 im Grundzustand (MP2) 100
49 Koordinaten von Paar 32 im Grundzustand (CC2) 101
50 Koordinaten von Paar 32 im angeregten Zustand 102
51 Koordinaten von Paar 33 im Grundzustand (MP2) 103
52 Koordinaten von Paar 33 im Grundzustand (CC2) 104
53 Koordinaten von Paar 33 im angeregten Zustand 105

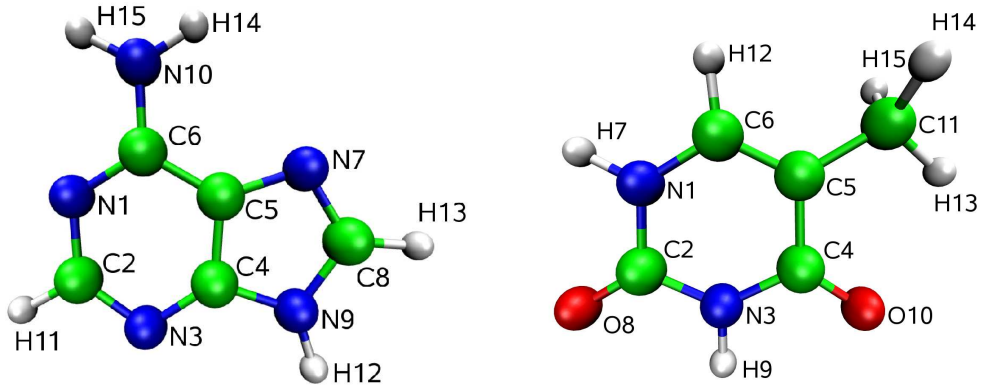
1 Einführung

Die genetische Information ist in der DNA in der Abfolge sog. kanonischer Basenpaare – Guanin-Cytosin (GC) und Adenin-Thymin (AT) – gespeichert. Durch verschiedene photochemische Reaktionen kann es zu Veränderungen der DNA-Sequenz kommen, die bei der Replikation zu Fehlpaarungen und damit zu DNA-Mutationen führen. Ein prominentes Beispiel ist das strahlungsbedingte Entstehen von Dimeren zwischen benachbarten Thyminbasen. [1] Auch der Doppelprotonentransfer zwischen gepaarten Basen, der zur Ausbildung von unerwünschten Tautomeren führt, ist in den ersten beiden Singulett-Zuständen gegenüber dem Grundzustand deutlich begünstigt. [2]

In Anbetracht dieser Beobachtungen scheint es verwunderlich, dass die Wirkung von UV-Strahlung keine verheerenden Auswirkungen auf lebende Organismen hat. Neben Reparaturmechanismen der Zelle, die Mutationen im Nachhinein korrigieren können, scheint zusätzlich eine intrinsische Eigenschaft der DNA-Basen für die Senkung der Mutationsrate verantwortlich zu sein. So beträgt die Lebensdauer des ersten elektronisch angeregten Singulettzustands (S_1) der DNA-Basen weniger als eine Pikosekunde [3]. Über strahlungslose Zerfallsmechanismen relaxieren die Basen schnell in den elektronischen Grundzustand, so dass nur eine kleine Zeitspanne zur Verfügung steht, in der photochemische Reaktionen stattfinden können, die die DNA unter Umständen schädigen.

Beim Watson-Crick(WC)-Basenpaar von GC ist die Lebensdauer des S_1 gegenüber der der Monomere nochmals um zwei Größenordnungen verringert. [4] Offensichtlich spielt also in den Paaren zusätzlich die Wechselwirkung der Monomere über die Wasserstoffbrücken eine entscheidende Rolle bei der Relaxation in den Grundzustand. In Ref. [5] konnte für das GC-Basenpaar gezeigt werden, dass durch Ein-Protonen-Transfer zwischen den Monomeren ein Charge-Transfer(CT)-Zustand stabilisiert wird, der die Relaxation des Systems in den Grundzustand entscheidend begünstigt.

In dieser Arbeit soll das Augenmerk auf das AT-Basenpaar gerichtet werden. Die Monomere des Paares sind in Abbildung 1 mit Atomnummerierung dargestellt. Um die Reaktionskoordinate zu finden, die im AT-Basenpaar maßgeblich an der Relaxation in den Grundzustand beteiligt ist, ist es zuerst notwendig, die Gleichgewichtsstrukturen des Paares im Grundzustand und in den angeregten Zuständen mit hinreichender Genauigkeit zu charakterisieren. Um den Einfluss der Wasserstoffbrückenbindungen auf das Verhalten des AT-Paares systematisch zu studieren, müssen sowohl das WC-Paar als auch Paare, die über andere H-Brücken miteinander verbunden sind, untersucht werden. Zudem spielen nicht-kanonische Basenpaare eine wichtige Rolle bei der Ausbildung der Tertiärstruktur der RNA [6] sowie bei der Synthese künstlicher Moleküle wie z. B.



(a) Adenin (b) Thymin

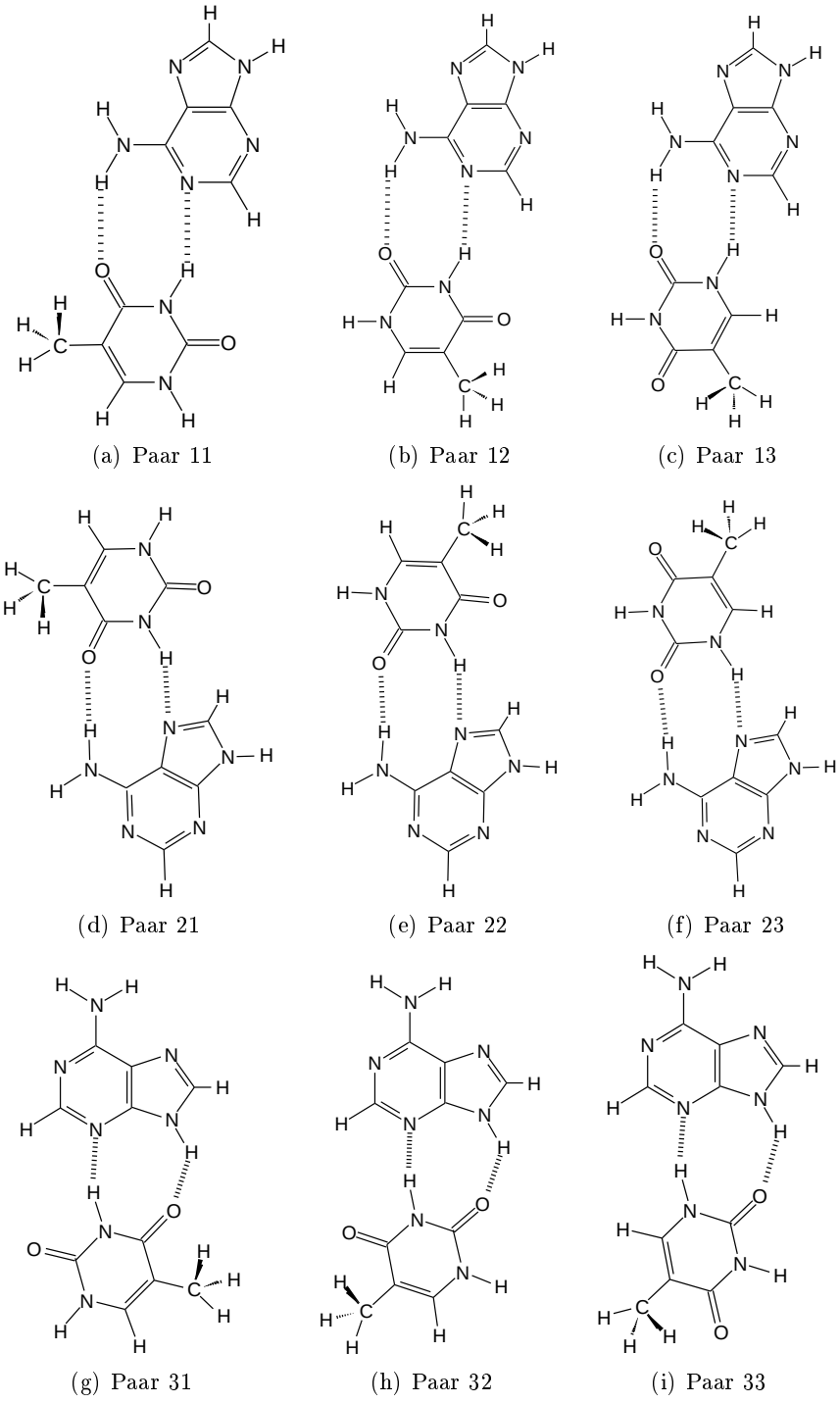
Abbildung 1: Monomere mit Atomnummerierung.

von Ribozymen [7].

In dieser Arbeit werden die in Abbildung 2 dargestellten Strukturen des AT-Basenpaares betrachtet. Die neun dargestellten Strukturen entstehen aus einer systematischen Kombination von jeweils drei möglichen Bindungsstellen für die Wasserstoffbrücken an jedem Monomer. Im Thymin bilden O10 und H9 die Bindungsstelle 1, O8 und H9 die Bindungsstelle 2 sowie O8 und H7 die Bindungsstelle 3. Im Adenin stellen N1 und H15 die Bindungsstelle 1, N7 und H14 die Bindungsstelle 2 sowie N3 und H12 die Bindungsstelle 3 dar. Die Bezeichnung der Paare aus Abb. 2 orientiert sich an den Bindungspartnern der Wasserstoffbrücke. Die erste Stelle der Ziffer kennzeichnet dabei die Bindungsstelle der H-Brücke am Adenin, die zweite Stelle der Ziffer kennzeichnet die Bindungsstelle am Thymin. Paar 13 bindet also beispielsweise im Adenin an Bindungsstelle 1 und im Thymin an Bindungsstelle 3. Entsprechendes gilt für die anderen Paare.

Vorherige Untersuchungen weisen darauf hin, dass bei der Beschreibung von AT-Basenpaaren im Rahmen von TDDFT energetisch tief liegende CT-Zustände auftauchen. So wurde in Ref. [8] gezeigt, dass die niedrigste $\pi\pi^*$-Anregung im kanonischen AT-Basenpaar sowie in seinem Enol-Imin-Tautomer bei der Berechnung mit TDDFT ein Charge-Transfer-Zustand ist. Mit TDDFT werden CT-Zustände allerdings nur unzureichend beschrieben und ihre energetische Lage wird zudem falsch wieder gegeben. [9] Daher wurden die elektronischen Anregungen in dieser Arbeit auf dem CC2-Niveau untersucht.

Theoretische Untersuchungen, die bisher zu den Gleichgewichtsstrukturen der Basenpaare in angeregten Zuständen veröffentlicht wurden, setzen oftmals die



(a) Paar 11 (b) Paar 12 (c) Paar 13

(d) Paar 21 (e) Paar 22 (f) Paar 23

(g) Paar 31 (h) Paar 32 (i) Paar 33

Abbildung 2: Strukturen der untersuchten Paare.

Planarität (C_s-Symmetrie) der Strukturen voraus, um den Rechenaufwand zu verringern. [5, 10] Sowohl für das Thymin- als auch für das Adeninmonomer werden jedoch in angeregten Zuständen Gleichgewichtsstrukturen gefunden, die signifikant nicht planaren Charakter haben. [11,12] Daher ist es wahrscheinlich, dass die Strukturen, die in Geometrieoptimierungen mit C_s-Symmetrie gefunden werden, im angeregten Zustand keine Gleichgewichtsstrukturen sind.

Bei der Untersuchung mit korrelierten Methoden findet man beim Adeninmonomer schon im Grundzustand eine Pyramidalisierung der Aminogruppe. [13] Bei sechs der neun hier untersuchten Paare ist die Aminogruppe des Adenins direkt an der Ausbildung der Wasserstoffbrücke beteiligt. Zwar zwingt die H-Brücke die Aminogruppe in eine annähernd planare Konfiguration, doch konnte in Ref. [14] gezeigt werden, dass schon geringe Strukturänderungen die energetische Reihenfolge der niedrigsten $\pi\pi^*$-Anregungen im AT-Basenpaar verändern können.

Die tiefliegenden elektronischen Anregungen im AT-Basenpaar liegen mit Differenzen der Anregungsenergie von z. T. weniger als 0,1 eV [10, 14] energetisch so nah beieinander, dass die Forderung nach Planarität möglicherweise auch auf das vertikale Anregungsspektrum der Grundzustandsstrukturen Einfluss hat. In dieser Arbeit soll daher der Einfluss der Planarität auf die Gleichgewichtsstrukturen im Grund- und angeregten Zustand sowie auf die vertikalen Anregungsspektren untersucht werden, indem Geometrieoptimierungen der Paare sowohl in C_s-Symmetrie als auch ohne Randbedingungen an die Symmetrie durchgeführt werden.

2 Theoretische Methoden

Im Rahmen der Hartree-Fock(HF)-Methodik wird die exakte Wechselwirkung eines Elektrons mit allen anderen Elektronen durch ein gemitteltes Feld ersetzt, das auf ein Elektron wirkt. Damit sind ca. 99 % der Gesamtenergie zugänglich. Die verbleibenden 1 % sind aber oft wichtig, wenn es um die Beschreibung von chemischen Prozessen geht. Daher gibt es verschiedene Ansätze, die Korrelationsenergie zugänglich zu machen.

Der Hartree-Fock-Ansatz liefert die beste Lösung, die bei Beschreibung der Wellenfunktion durch *eine Slaterdeterminante* erreicht werden kann. Um Elektronenkorrelation mit in die Beschreibung einzubeziehen, muss ein *Mehr-Determinanten-Ansatz* gewählt werden. Die zusätzlichen Determinanten werden erhalten, indem in der HF-Determinante besetzte Molekülorbitale (MOs) gegen unbesetzte ausgetauscht werden. Eine Determinante, die durch Austausch eines besetzten MOs gegen ein virtuelles entsteht, nennt man "einfach angeregt"; bei Austausch zweier MOs entsteht eine "zweifach angeregte" Determinante usw. Beim Konfigurations-Wechselwirkungsverfahren (Configuration Interaction, CI) werden diese angeregten Determinanten durch einen linearen Ansatz

$$|\mathrm{CI}\rangle = \left(1 + \sum_{\mu} C_\mu \hat{\tau}_\mu\right) |\mathrm{HF}\rangle \tag{1}$$

in der Wellenfunktion berücksichtigt. Dabei erzeugt $\hat{\tau}_\mu$ aus der HF-Determinante eine angeregte Determinante. Die Koeffizienten C_μ erhält man aus dem Variationsprinzip. Bezieht man alle möglichen Anregungen in die Beschreibung ein, kommt man zum "Full CI"-Verfahren, das die bestmögliche Beschreibung der Elektronenkorrelation liefert. Dieses ist allerdings für die routinemäßige Anwendung zu rechenzeitaufwändig und kann nur als Referenz zur Bewertung der Qualität anderer Methoden dienen. Approximierte CI-Verfahren haben den Nachteil nicht größenkonsistent zu sein, so dass sie zur Beschreibung schwach gebundener Dimere – wie sie in dieser Arbeit betrachtet werden sollen – nicht geeignet sind. Eine ausführliche Darstellung verschiedener Methoden, die Elektronenkorrelation mit einbeziehen, sind z. B. in Ref. [15] und Ref. [16] dargestellt.

In dieser Arbeit wurden zur Beschreibung der Elektronenkorrelation Møller-Plesset-Störungstheorie sowie Coupled-Cluster verwendet, die in den folgenden Abschnitten näher beschrieben werden.

2.1 Störungstheorie

2.1.1 Rayleigh-Schrödinger-Störungstheorie

Der grundlegende Gedanke der Störungstheorie ist es, den Hamiltonoperator in zwei Teile

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{U} \tag{2}$$

aufzuteilen, wobei $\hat{H}_0$ der ungestörte Hamiltonoperator ist, der über

$$\hat{H}_0 |i^{(0)}\rangle = E_i^{(0)} |i^{(0)}\rangle \tag{3}$$

einen Satz von orthonormalen Eigenfunktionen generiert, und

$$\hat{U} = \hat{H} - \hat{H}_0 \tag{4}$$

die Störung beschreibt. Die Eigenfunktion und die Energie des exakten Hamiltonoperators mit

$$\hat{H}|0\rangle = E|0\rangle \tag{5}$$

können dann nach der Ordnung der Störung entwickelt werden:

$$|0\rangle = \sum_{k=0}^{\infty} |0^{(k)}\rangle, \tag{6}$$

$$E = \sum_{k=0}^{\infty} E^{(k)}. \tag{7}$$

Einsetzen der Entwicklungen aus Gl. 6 und Gl. 7 in die Schrödinger-Gleichung aus Gl. 5 liefert unter Ausnutzung von Gl. 2:

$$\left(\hat{H}_0 + \hat{U}\right) \sum_{k=0}^{\infty} |0^{(k)}\rangle = \left(\sum_{k=0}^{\infty} E^{(k)}\right) \sum_{k=0}^{\infty} |0^{(k)}\rangle. \tag{8}$$

Durch einen Koeffizientenvergleich kann man in Gl. 8 die Terme

$$\left(\hat{H}_0 - E^{(0)}\right) |0^{(n)}\rangle = -\hat{U}|0^{(n-1)}\rangle + \sum_{k=1}^{n} E^{(k)} |0^{(n-k)}\rangle \tag{9}$$

zusammenfassen, die n-ter Ordnung in der Störung sind. Unter Berücksichtigung intermediärer Normierung

$$\langle 0^{(0)}|0^{(k)}\rangle = 0, \quad k > 0 \tag{10}$$

erhält man die Energie nullter Ordnung

$$E^{(0)} = \langle 0^{(0)}|\hat{H}_0|0^{(0)}\rangle \tag{11}$$

aus Gl. 3 durch Multiplikation von links mit der Wellenfunktion nullter Ordnung $\langle 0^{(0)}|$. Auf analoge Weise können aus Gl. 9 die Korrekturen n-ter Ordnung zur Energie

$$E^{(n)} = \langle 0^{(0)}|\hat{U}|0^{(n-1)}\rangle, \quad n > 0 \tag{12}$$

erhalten werden. Die Energiekorrektur der n-ten Ordnung wird dabei aus der Wellenfunktion erhalten, die Ordnung $n-1$ in der Störung ist. Die Korrekturen zur Wellenfunktion ergeben sich aus Gl. 9, indem von links mit einer Funktion $\langle i^{(0)}|$ mit $i \neq 0$ multipliziert wird.

Um die unbestimmten Größen in dieser Herleitung auf bekannte zurück zu führen, wird im Folgenden die Wellenfunktion des gestörten Zustandes in der Basis der Eigenfunktionen des ungestörten Hamiltonoperators entwickelt. Diese Reihenentwicklung konvergiert nur, wenn die Störung $\hat{U}$ klein ist im Verhältnis zum ungestörten Hamiltonoperator $\hat{H}_0$. Daher ist die Wahl eines geeigneten $\hat{H}_0$ wichtig.

2.1.2 Møller-Plesset-Störungstheorie

Im Rahmen der Møller-Plesset-Störungstheorie wird als ungestörter Hamiltonoperator der Fock-Operator

$$\hat{H}_0^{\mathrm{MP}} = \hat{f} \tag{13}$$

gewählt. Der ungestörte Zustand ist dann die HF-Determinante, die dementsprechend die Schrödingergleichung nullter Ordnung

$$\hat{H}_0^{\mathrm{MP}}|\mathrm{HF}\rangle = E_{\mathrm{MP}}^{(0)}|\mathrm{HF}\rangle = \sum_i^n \epsilon_i|\mathrm{HF}\rangle \tag{14}$$

erfüllt. Die angeregten Determinanten, die aus der HF-Referenzdeterminante konstruiert werden können, bilden den orthonormalen Basissatz, in den die Wellenfunktion des gestörten Zustandes entwickelt wird.

Für Systeme mit kleinen statischen Korrelationsbeiträgen ist diese Wahl von $\hat{H}_0$ eine gute Näherung. Der ungestörte Hamiltonoperator schließt die gemittelte Elektron-Elektron-Wechselwirkung mit ein und die Störung beschreibt die Differenz zwischen gemitteltem und instantanem Wechselwirkungspotential. Daher wird der Störoperator $\hat{U}$ oft auch als Fluktuationspotential bezeichnet. Für Systeme, bei denen der Beitrag der statischen Korrelation groß ist, müssen dagegen Multireferenzmethoden (z. B. CASSCF) verwendet werden.

Die Energie nullter Ordnung ist entsprechend Gl. 14 die Summe der Orbitalenergien der HF-Determinante. In diesem Energieausdruck wird die mittlere Elektron-Elektron-Wechselwirkung doppelt gezählt. Die Energiekorrektur erster Ordnung

$$E_{\mathrm{MP}}^{(1)} = \langle \mathrm{HF}|\hat{U}^{\mathrm{MP}}|\mathrm{HF}\rangle \tag{15}$$

ist der Erwartungswert des Fluktuationspotentials $\hat{U}$ mit der HF-Determinate und bezieht die exakte Elektron-Elektron-Wechselwirkung mit ein. Damit entspricht die Møller-Plesset-Energie erster Ordnung der HF-Energie. Die Fluktuation der Elektron-Elektron-Wechselwirkung wird in der HF-Theorie also schon zu erster Ordnung berücksichtigt. Um zu einer Beschreibung zu gelangen, die über HF hinaus geht, muss dementsprechend mindestens Møller-Plesset-Störungstheorie zweiter Ordnung (MP2) herangezogen werden. Die Energiekorrektur zweiter Ordnung ergibt sich aus

$$E_{\mathrm{MP}}^{(2)} = \langle \mathrm{HF}|\hat{U}^{\mathrm{MP}}|\mathrm{MP1}\rangle. \tag{16}$$

Dabei wird die Møller-Plesset-Wellenfunktion erster Ordnung durch die Anwendung eines Anregungsoperators:

$$|\mathrm{MP1}\rangle = \hat{T}_2^{(1)}|\mathrm{HF}\rangle \qquad \text{mit} \quad \hat{T}_2^{(1)} = \sum_{\mu_2} t_{\mu_2}\tau_{\mu_2} \tag{17}$$

aus der HF-Determinante erhalten. Die Wellenfunktion erster Ordnung enthält nur Doppelanregungen, da entsprechend dem Brillouin-Theorem der Hamiltonoperator die HF-Wellenfunktion nicht mit einfach angeregten Determinaten koppelt. Aufgrund der Natur des Hamiltonoperators als Zwei-Elektronen-Operator tragen entsprechend den Slater-Regeln in obigem Ausdruck zudem keine dreifach oder höher angeregten Determinanten zur MP2-Energie bei.
Drückt man weiterhin das Fluktuationspotential $\hat{U}^{\mathrm{MP}}$ durch den exakten Hamiltonoperator aus, erhält man für die Energiekorrektur zweiter Ordnung:

$$E_{\mathrm{MP}}^{(2)} = \langle \mathrm{HF}|(\hat{H} - \hat{H}_0^{\mathrm{MP}})\,\hat{T}_2^{(1)}|\mathrm{HF}\rangle = \langle \mathrm{HF}|[\hat{H}, \hat{T}_2^{(1)}]|\mathrm{HF}\rangle. \tag{18}$$

Wie in Abschnitt 2.1.1 beschrieben, erhält man im Rahmen der Rayleigh-Schrödinger-Störungstheorie die Korrekturen zur Wellenfunktion aus Gl. 9. Für Møller-Plesset-Störungstheorie erster Ordnung wird Gl. 9 zu

$$(\hat{f} - E^{(0)})|\mathrm{MP1}\rangle = -\hat{U}^{\mathrm{MP}}|\mathrm{HF}\rangle + E^{(1)}|\mathrm{HF}\rangle. \tag{19}$$

Die Korrektur zur Wellenfunktion erster Ordnung (und damit die Wellenfunktion zweiter Ordnung) ergibt sich aus Gl. 19 durch Projektion auf eine angeregte Determinate μ_2:

$$\langle \mu_2|[\hat{f}, \hat{T}_2^{(1)}] + \hat{U}^{\mathrm{MP}}|\mathrm{HF}\rangle = 0. \tag{20}$$

Es kann gezeigt werden, dass MP-Störungstheorie eine größenextensive Methode ist. Dazu wird an dieser Stelle auf geeignete Literatur (z. B. Ref. [16]) verwiesen.

2.2 Coupled-Cluster-Theorie

Während die MP-Störungstheorie Korrekturen bis zu einer bestimmten Ordnung (z. B. zweiter Ordnung bei MP2) berücksichtigt, werden im Rahmen der Coupled-Cluster(CC)-Theorie alle Korrekturterme einer gegebenen Anregungsklasse in die Betrachtung einbezogen. Im Unterschied zu CI wird eine exponentielle Parametrisierung der CC-Wellenfunktion verwendet:

$$|\mathrm{CC}\rangle = e^{\hat{T}}|\mathrm{HF}\rangle, \tag{21}$$

wobei der Cluster-Operator T durch

$$\hat{T} = \sum_{\mu_i} t_{\mu_i} \hat{\tau}_{\mu_i} \tag{22}$$

gegeben ist. Dabei sind die $\hat{\tau}_{\mu_i}$ die Anregungsoperatoren der i-ten Anregungsklasse und t_{μ_i} die entsprechenden Clusteramplituden. Die vollständige Coupled-Cluster-Wellenfunktion erfülllt die Schrödingergleichung

$$\hat{H} e^{\hat{T}} |\mathrm{HF}\rangle = E\, e^{\hat{T}} |\mathrm{HF}\rangle. \tag{23}$$

Um die Clusteramplituden und die CC-Energie zu bestimmen, wird Gl. 23 von links mit dem Operator $e^{-\hat{T}}$ multipliziert, so dass man eine Schrödingergleichung

$$e^{-\hat{T}} \hat{H} e^{\hat{T}} |\mathrm{HF}\rangle = E\, |\mathrm{HF}\rangle. \tag{24}$$

mit einem effektiven, ähnlichkeitstransformierten Hamiltonoperator

$$\hat{H}^T = e^{-\hat{T}} \hat{H} e^{-\hat{T}} \tag{25}$$

erhält. Gl. 24 wird auf die HF-Determinante projeziert, um die Energie zu erhalten:

$$E = \langle \mathrm{HF}| e^{-\hat{T}} \hat{H} e^{\hat{T}} |\mathrm{HF}\rangle = \langle \mathrm{HF}| \hat{H} e^{\hat{T}} |\mathrm{HF}\rangle, \tag{26}$$

bzw. auf eine angeregte Determinante μ projeziert, um eine Gleichung für die Clusteramplituden zu erhalten:

$$\langle \mu | e^{-\hat{T}} \hat{H} e^{\hat{T}} |\mathrm{HF}\rangle = 0. \tag{27}$$

Berücksichtigt man alle Anregungsklassen in der Wellenfunktion, ist der Coupled-Cluster-Ansatz äquivalent zu Full CI. Um den Rechenaufwand gering zu halten, wird in der Praxis nach einem bestimmten Anregungsniveau abgebrochen. Eine Berücksichtigung der ersten beiden Anregungsniveaus führt zu Coupled Cluster mit Singles und Doubles (CCSD) [17]. Hier kommt der Vorteil der exponentiellen Parametrisierung beim Coupled-Cluster-Ansatz im Vergleich mit dem Konfigurations-Wechselwirkungsansatz zum Tragen: Im Gegensatz zu CI mit Singles und Doubles ist CCSD größenkonsistent und größenextensiv und liefert bei vergleichbarem Rechenaufwand bessere Ergebnisse. Siehe dazu z. B. Ref. [16]. Die Energie wird im Rahmen von CCSD durch

$$E = \langle \mathrm{HF}|\hat{H}\exp(\hat{T}_1 + \hat{T}_2)|\mathrm{HF}\rangle = \langle \mathrm{HF}|\hat{H}(1 + \hat{T}_1^2 + \hat{T}_2)|\mathrm{HF}\rangle \tag{28}$$

bestimmt und die Clusteramplituden aus

$$\langle \mu_i|\exp(-\hat{T}_1 - \hat{T}_2)\,\hat{H}\exp(\hat{T}_1 + \hat{T}_2)|\mathrm{HF}\rangle = 0 \qquad \text{mit} \quad i = 1, 2 \tag{29}$$

erhalten. Führt man ähnlichkeitstransformierte Operatoren entsprechend

$$\hat{O}^{T_1} = \exp(-\hat{T}_1)\,\hat{O}\exp(\hat{T}_1) \tag{30}$$

ein, erhält man für die CCSD-Amplitudengleichungen:

$$\langle \mu_1|\hat{H}^{T_1} + [\hat{H}^{T_1}, \hat{T}_2]|\mathrm{HF}\rangle = 0, \tag{31}$$

$$\langle \mu_2|\hat{H}^{T_1} + [\hat{H}^{T_1}, \hat{T}_2] + \frac{1}{2}\left[[\hat{H}^{T_1}, \hat{T}_2], \hat{T}_2\right]|\mathrm{HF}\rangle = 0. \tag{32}$$

Unterzieht man den CCSD-Ansatz einer störungstheoretischen Analyse, wobei der ungestörte Hamiltonoperator – wie bei MP-Störungstheorie (siehe Abschnitt 2.1) – dem Fock-Operator entspricht, stellt sich heraus, dass die Doppelanregungen in erster Ordnung in das Fluktuationspotential eingehen, während die Einfach- und Dreifach-Anregungen erst in zweiter Ordnung zur Wellenfunktion beitragen. Um einen Energieausdruck zu erhalten, der bis zur zweiten Ordnung korrekt in der Störung ist, reicht es daher aus, die Clusteramplituden der Doppelanregungen mit Hilfe von Møller-Plesset-Störungstheorie zu beschreiben. Im Rahmen dieser Näherung wird Gl. 32 zu

$$\langle \mu_2|[\hat{F}, \hat{T}_2] + \hat{H}^{T_1}|\mathrm{HF}\rangle = 0. \tag{33}$$

Gl. 31 und Gl. 33 definieren das sog. CC2-Modell [18] im Rahmen der Coupled-Cluster-Hierarchie. CC2 liefert – wie auch MP2 – Energien, welche die dynamische Elektronenkorrelation bis zur zweiten Ordnung korrekt wiedergeben.

Im Gegensatz zur MP2-Methodik werden bei CC2 zusätzlich die Einfachanregungen in den Clustergleichungen berücksichtigt, was die Methode für die Berechnung molekularer Eigenschaften und angeregter Zustände im Rahmen von Antworttheorie zugänglich macht. Auf die CC-Antworttheorie soll im folgenden Abschnitt näher eingegangen werden.

2.3 Antworttheorie

Die Berechnung der elektronischen Anregungsenergien erfolgt in dieser Arbeit mit Hilfe von Antworttheorie. Im Rahmen der Coupled-Cluster-Antworttheorie wird das oszillierende elektromagnetische Feld der einfallenden Strahlung als *zeitabhängige* Störung

$$\hat{V}(t,\epsilon) = \sum_j \hat{X}_j \, \epsilon_j(\omega_j) \exp(-i\omega_j t) \tag{34}$$

dargestellt, die sich aus einer Summe von Fourier- oder Frequenz-Komponenten zusammensetzt. Dabei sind $\hat{X}_j$ hermitische, zeit- und feldunabhängige Ein-Elektronen-Operatoren und ϵ_j die von den Frequenzen ω_j abhängigen Feldstärken. Das ungestörte System wird durch den zeitunabhängigen Hamilton-Operator $\hat{H}^{(0)}$ repräsentiert, so dass sich das Gesamtsystem durch

$$\hat{H}(t,\epsilon) = \hat{H}^{(0)} + \hat{V}(t,\epsilon) \tag{35}$$

beschreiben lässt. Die zeitabhängige Grundzustandswellenfunktion des Systems

$$|\Psi(t,\epsilon)\rangle = \exp\left(-i\int_{t_0}^{t} \mathcal{W}(t',\epsilon)dt'\right)|\tilde{\Psi}(t,\epsilon)\rangle \tag{36}$$

wird als Produkt aus einem komplexen, oszillierender Phasenfaktor und der phasenisolierten Wellenfunktion $\tilde{\Psi}(t,\epsilon)$ angesetzt. Der Phasenfaktor hängt dabei von der sog. Level-Shift-Funktion $\mathcal{W}(t,\epsilon)$ ab. Im Limit $\omega_j \to 0$ geht $\tilde{\Psi}$ in einen zeitunabhängigen Ausdruck über, während $\Psi = e^{-i\,E\,(t-t_0)}\,\tilde{\Psi}$ zeitabhängig bleibt.

Dem Ansatz aus Gl. 36 entsprechend ergibt sich für die Coupled-Cluster-Wellenfunktion des Grundzustandes:

$$|\mathrm{CC}(t,\epsilon)\rangle = \exp\left(-i\int_{t_0}^{t} \mathcal{W}(t',\epsilon)dt'\right)\exp\left(\hat{T}(t,\epsilon)\right)|\mathrm{HF}\rangle. \tag{37}$$

Die Propagation des Systems über die Zeit wird durch die zeitabhängige Schrödingergleichung

$$\hat{H}(t)|\Psi(t)\rangle = i\frac{\partial}{\partial t}|\Psi(t)\rangle \tag{38}$$

beschrieben. Der Ansatz aus Gl. 37 wird in die zeitabhängige Schrödingergleichung (Gl. 38) eingesetzt und auf die HF-Determinante projeziert, um eine Gleichung für die Level-Shift-Funktion zu erhalten:

$$\mathcal{W}(t,\epsilon) = \langle \mathrm{HF}|\hat{H}(t,\epsilon)\, e^{\hat{T}}|\mathrm{HF}\rangle, \tag{39}$$

bzw. auf die Bra-Zustände $\langle\mu_i|e^{-\hat{T}}|$ projeziert, um die Gleichungen für die CC-Clusteramplituden zu erhalten:

$$\langle\mu_i|e^{-\hat{T}}\,\hat{H}(t,\epsilon)\, e^{\hat{T}}|\mathrm{HF}\rangle - i\frac{\partial}{\partial t}t_\mu = 0. \tag{40}$$

Gleichung 40 wird im Folgenden als

$$\Omega_\mu(t,\epsilon) - i\frac{\partial}{\partial t}t_\mu = 0. \tag{41}$$

zusammengefasst.
Aufgrund der Periodizität der Störung ist der zeitliche Mittelwert der Level-Shift-Funktion $\{\mathcal{W}\}_T$ für exakte Wellenfunktionen reell und – analog zur Energie für zeitabhängige Zustände – eine Erhaltungsgröße. Daher wird $\{\mathcal{W}\}_T$ auch als Quasienergie bezeichnet. Während für ein *zeitunabhängiges* System verschiedene Eigenschaften aus den Ableitungen der Energie bestimmt werden können, werden im *zeitabhängigen* Fall sog. Antwortfunktionen aus den Ableitungen der Quasienergie erhalten.

Um die Ableitungen der Level-Shift-Funktion $\mathcal{W}(t,\epsilon)$ zu bestimmen, wird der Lagrange-Formalismus benutzt:

$$L(t,\epsilon) = \mathcal{W}(t,\epsilon) + \sum_\mu \bar{t}_\mu \left(\Omega_\mu(t,\epsilon) - i\frac{\partial}{\partial t}t_\mu\right). \tag{42}$$

Dabei werden die Clustergleichungen als Randbedingungen durch die Lagrangemultiplikatoren $\bar{t}_\mu$ berücksichtigt. Es wird gefordert, dass $L(t,\epsilon)$ stationär bezüglich einer Variation der Lagrangemultiplikatoren $\bar{t}_\mu$ ist. Daraus ergibt sich:

$$\delta\{L(t,\epsilon)\}_T = 0. \tag{43}$$

Im Rahmen der Coupled-Cluster-Näherung kann der Realteil dieses Lagrange-Funktionals analog zur Level-Shift-Funktion für exakte Zustände verwendet werden. Gl. 43 legt ein Variationsprinzip für die Coupled-Cluster-Quasienergie $\mathrm{Re}\{L(t,\epsilon)\}_T$ sowie für die zeitabhängige CC-Wellenfunktion fest.

Um die Wellenfunktion zu bestimmen, werden sowohl die Clusteramplituden t_μ als auch die Lagrangemultiplikatoren $\bar{t}_\mu$ in Ordnungen der Fourierkomponenten sowie des Störfeldes entwickelt:

$$t_\mu(t,\epsilon) = t_\mu^{(0)} + \sum_j t_\mu^{X_j}(\omega_j)\epsilon_j\, e^{-i\omega_j t} + \frac{1}{2}\sum_{jk} t_\mu^{X_j X_k}(\omega_j,\omega_k)\epsilon_j\epsilon_k\, e^{-i(\omega_j+\omega_k)t} + ... \tag{44}$$

$$\bar{t}_\mu(t,\epsilon) = \bar{t}_\mu^{(0)} + \sum_j \bar{t}_\mu^{X_j}(\omega_j)\epsilon_j\, e^{-i\omega_j t} + \frac{1}{2}\sum_{jk} \bar{t}_\mu^{X_j X_k}(\omega_j,\omega_k)\epsilon_j\epsilon_k\, e^{-i(\omega_j+\omega_k)t} + ... \tag{45}$$

Damit wird das Variationsprinzip aus Gl. 43 in einen Satz von linearen Gleichungen für die einzelnen Entwicklungskoeffizienten zerlegt.

Die Coupled-Cluster-Antwortfunktionen erhält man als Ableitungen der CC-Quasienergie nach den Feldstärken ϵ_i:

$$\langle\langle X_1; X_2, ..., X_n\rangle\rangle_{\omega_2,...,\omega_n} = \left.\frac{d^n \mathrm{Re}\{L(t,\epsilon)\}_T}{d\epsilon_1(\omega_1)d\epsilon_2(\omega_2)...d\epsilon_n(\omega_n)}\right|_{\epsilon_i=0}. \tag{46}$$

Entspricht die Frequenz des Störfeldes gerade einer Anregungsenergie des Systems, haben die entsprechenden Antwortfunktionen Singularitäten. Diese Polstellen lassen sich aus den Eigenwerten der Jacobi-Matrix

$$(\mathbf{A} - \omega\mathbf{1})\, E^f = 0 \qquad \text{mit} \quad A_{\mu\nu} = \left.\frac{\partial\Omega_\mu}{\partial t_\nu}\right|_{\epsilon_0=0} \tag{47}$$

bestimmen. Damit können bei Kenntnis der Grundzustandswellenfunktion viele elektronische Anregungen gleichzeitig beschrieben werden. Da im Rahmen der Antworttheorie die elektronischen Anregungsenergien aus den Eigenschaften der Grundzustandswellenfunktion berechnet werden, wird die Berechnung von elektronischen Anregungen auch im Rahmen von Methoden zugänglich, die nicht auf dem Variationsverfahren basieren. Im Rahmen dieser Methodik lassen sich angeregte Zustände mit CC2 ähnlich gut beschreiben wie Grundzustände mit MP2. Eine ausführliche Darstellung der Coupled-Cluster-Antworttheorie findet sich z. B. in Ref. [19] und Ref. [20]

Schon die Beschreibung von Grundzuständen mit CC2 erfordert mehr Rechenaufwand als die Berechnung mit MP2. Bei angeregten Zuständen wird der Rechenaufwand gegenüber dem Grundzustand noch weiter erhöht. Im nächsten Abschnitt wird daher eine Näherung für die Zwei-Elektronen-Integrale dargestellt, die den Rechenaufwand beider Methoden signifikant verringert.

2.4 Berechnung der Zwei-Elektronen-Integrale

Sowohl CC2 als auch MP2 werden in dieser Arbeit im Rahmen der sog. "Resolution-of-the-Identity"(RI)-Näherung verwendet. [21,22] Mit zunehmender Basissatzgröße werden bei der Berechnung der Zwei-Elektronen-Integrale

$$(\alpha\beta|\gamma\delta) = \int_{\mathbb{R}^3}\int_{\mathbb{R}^3} \chi_\alpha(\vec{r}_1)\chi_\beta(\vec{r}_1)\frac{1}{r_{12}}\chi_\gamma(\vec{r}_2)\chi_\delta(\vec{r}_2)d\tau_1 d\tau_2 \tag{48}$$

die Ein-Elektronen-Produktfunktionen $\chi_\alpha(\vec{r}_1)\chi_\beta(\vec{r}_1)$ linear voneinander abhängig, so dass sie in eine Hilfsbasis

$$\chi_\alpha(\vec{r}_1)\chi_\beta(\vec{r}_1) \approx \sum_Q Q(\vec{r}_1)c_{Q,\alpha\beta} \tag{49}$$

entwickelt werden können, die deutlich kleiner ist als die Anzahl der ursprünglichen Produktfunktionen. Die Entwicklungskoeffizienten der Hilfsbasis $c_{Q,\alpha\beta}$ werden dabei erhalten, indem die mittlere quadratische Abweichung der exakten Zwei-Elektronen-Integrale von den genäherten Zwei-Elektronen-Integralen minimiert wird. Man erhält dann für die Zwei-Elektronen-Integrale aus Gl. 48 die Näherung

$$(\alpha\beta|\gamma\delta) \approx \sum_{QP}(\alpha\beta|Q)[V^{-1}]_{QP}(P|\gamma\delta), \tag{50}$$

wobei die Entwicklungskoeffizienten aus der Matrix $V_{PQ} = (P|Q)$ durch

$$c_{Q,\alpha\beta} = \sum_P(\alpha\beta|P)[V^{-1}]_{PQ} \tag{51}$$

hervorgehen. Ein geschwindigkeitsbestimmender Schritt aller Methoden, die Elektronenkorrelation in zweiter Ordnung berücksichtigen, ist die Transformation der Zwei-Elektronen-Integrale von der Atomorbitalbasis $(\alpha\beta|\gamma\delta)$ in die Basis aus Molekülorbitalen:

$$(ai|bj) = \sum_\alpha C_{\alpha a}\sum_\gamma C_{\gamma b}\sum_\beta C_{\beta i}\sum_\delta C_{\delta j}(\alpha\beta|\gamma\delta). \tag{52}$$

Die Berechnung der 4-Index-Integrale über die Atomorbitale und die 4-Index-Transformation aus Gl. 52 können durch die Einführung der RI-Näherung in eine Matrixmultiplikation

$$(ai|bj) = \sum_P B_{P,ai}B_{P,bj} \tag{53}$$

sowie eine 3-Index-Transformation

$$B_{P,ai} = \sum_Q [V^{-\frac{1}{2}}]_{PQ} \sum_\alpha C_{\alpha a} \sum_\beta C_{\beta i}(Q|\alpha\beta) \tag{54}$$

und die Berechnung von 3-Index- und 2-Index-Integralen zerlegt werden. Das führt dazu, dass sich der Rechenaufwand der hier verwendeten Methoden um etwa ein bis zwei Größenordnungen verringert. Damit wird auch die Beschreibung verhältnismäßig großer Moleküle möglich. Der Fehler, der im Rahmen der RI-Näherung gemacht wird, ist bei Verwendung einer geeigneten Hilfsbasis kleiner als der Basissatzfehler, so dass keine Einschränkung der Rechengenauigkeit in Kauf genommen werden muss. Eine ausführlichere Darstellung der RI-Näherung im Rahmen von MP2 und CC2 findet man z. B. in Ref. [23].

2.5 Normalmodenanalyse

Betrachten wir ein Molekül innerhalb der Born-Oppenheimer-Näherung, dessen Kerne mit geringer Auslenkung um ihre Gleichgewichtslage R_0 oszillieren, kann man das Potential V der Elektronen in der Nähe eines lokalen Minimums harmonisch annähern. Dazu entwickelt man das Potential V um die Gleichgewichtslage R_0 in eine Taylorreihe, die nach dem quadratischen Term abgebrochen wird:

$$V(R) = V(R_0) + \frac{1}{2}(R - R_0)^T K (R - R_0). \tag{55}$$

Dabei enthält die Hesse-Matrix K

$$K_{ij} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial R_i \, \partial R_j} \right) \Bigg|_{R=R_0} \tag{56}$$

die zweiten partiellen Ableitungen des Potentials V nach den Kernkoordinaten an der Stelle $R = R_0$. Nimmt man an, dass $R_0 = 0$ und $V(R_0) = 0$ und führt zusätzlich die Massematrix M mit

$$M_{lm} = m_l \delta_{lm} \tag{57}$$

(m_l: Masse des l-ten Kerns) ein, erhält man einen Hamiltonoperator für gekoppelte harmonische Oszillatoren:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2} \nabla M^{-1} \nabla + \frac{1}{2} R^T K R. \tag{58}$$

Die Matrix der Schwingungsfrequenzen Ω ist gegeben durch:

$$\Omega^2 = K \cdot M^{-1}. \tag{59}$$

Löst man das Eigenwertproblem

$$\left(K \cdot M^{-1}\right) c_i = \omega_i^2 c_i, \tag{60}$$

erhält man eine Matrix $C = (c_1, ...c_n)$, die Ω^2 auf Diagonalform bringt. Führt man weiterhin Normalkoordinaten

$$Q_i = c_i^T \sqrt{M} R \tag{61}$$

ein, lässt sich die Bewegung einzelner Schwingungsfreiheitsgrade separieren und der Hamiltonoperator aus Gl. 58 zerfällt in eine Summe von eindimensionalen Hamiltonoperatoren:

$$H = \frac{1}{2}\left[-\hbar^2\nabla^2 + Q^T\Omega^2 Q\right] = \frac{1}{2}\sum_i \left[-\hbar^2\frac{\partial}{\partial Q_i} + \omega_i^2 Q_i^2\right]. \tag{62}$$

Von den erhaltenen Eigenwerten $\omega_1^2, ..., \omega_{3N}^2$ entsprechen drei den Translations- und drei den Rotationsfreiheitsgraden und sind damit gleich Null. Für eine Gleichgewichtsstruktur sind die restlichen $3N-6$ Eigenwerte positiv und ihre Wurzeln ergeben die Schwingungsfrequenzen des Systems. Handelt es sich bei dem untersuchten System *nicht* um eine Gleichgewichtsstruktur, sondern um einen Übergangszustand, erhält man bei der Schwingungsanalyse eine oder mehrere imaginäre Frequenzen. Durch eine Schwingungsanalyse lässt sich demnach verifizieren, ob es sich bei einer optimierten Geometrie tatsächlich um ein Minimum auf der Potentialhyperfläche handelt. Eine ausführliche Darstellung der Normalmodenanalyse findet sich in Lehrbüchern, z. B. [24, 25].

3 Ergebnisse und Diskussion

Alle hier durchgeführten Rechnungen erfolgten unter Verwendung des Programmpakets `TURBOMOLE` [26] und eines zweifach polarisierten triple-zeta-Basissatzes (TZVPP) [27] im Rahmen der "frozen core"-Näherung. In Ref. [14] konnte gezeigt werden, dass sich die Grundzustandsstrukturen in C_s-Symmetrie bei Verwendung eines größeren Basissatzes nicht maßgeblich verändern. Zur Berechnung der Zwei-Elektronen-Integrale wurde die "resolution of the identity" (RI)-Näherung [21,22] und eine entsprechende TZVPP-Hilfsbasis [27] verwendet. Die kartesischen Koordinaten aller Strukturen, die im Rahmen dieser Arbeit erhalten wurden, sind im Anhang zu finden.

3.1 Gleichgewichtsstrukturen im Grundzustand

Die Gleichgewichtsstrukturen von Adenin (A) und Thymin (T) sowie der AT-Paare aus Abb. 2 wurden im Grundzustand mit MP2 sowohl in C_1-Symmetrie als auch in C_s-Symmetrie bestimmt. Die C_1-Strukturen der Paare sowie des Adeninmonomers wurden durch Berechnung eines harmonischen Schwingungsspektrums als Gleichgewichtsstrukturen identifiziert. Beim Thyminmonomer wurde eine Gleichgewichtsstruktur mit C_s-Symmetrie gefunden sowie ein Übergangszustand in C_s-Symmetrie bestimmt. Im Folgenden wird die Atomnummerierung der Monomere aus Abb. 1 verwendet. Die Atomnummerierung der Paare entspricht der der Monomere, wobei die Atome im Adenin mit einem ^{a} und die Atome im Thymin mit einem ^{t} gekennzeichnet werden.

Für das Adeninmonomer liefert die Optimierung in C_1 eine Struktur, deren Ringsystem annähernd planar ist, die aber eine deutliche Pyramidalisierung an der Aminogruppe zeigt. Man findet einen ∠(H14,N10,C6,C5)-Diederwinkel von 17° und einen ∠(H15,N10,C6,C5)-Diederwinkel von 166°. Damit werden die Ergebnisse aus CAS-Rechnungen [13] bestätigt, die bei der Verwendung von Polarisationsfunktionen im Basissatz eine nicht-planare Struktur an der Aminogruppe vorhersagen.

Beim Thyminmonomer wurde eine Struktur mit C_s-Symmetrie anhand des Schwingungsspektrums als Gleichgewichtsstruktur identifiziert. Bei der erhaltenen Struktur liegt ein Proton der Methylgruppe über dem C6 in der Ebene. Die anderen beiden Wasserstoffatome der Methylgruppe stehen jeweils über dem C4 aus der Ebene heraus. Man findet einen ∠(H14,C11,C5,C4)-Diederwinkel von 59° bzw. symmetrisch dazu einen ∠(H15,C11,C5,C4)-Diederwinkel von 301°. Damit entspricht die Konformation der Methylgruppe in der hier gefundenen Struktur den Ergebnissen aus DFT-Rechnungen [11], die ebenfalls Diederwinkel von 59° und 301° liefern. Es wurde eine weitere Thyminstruktur in C_s-

Symmetrie optimiert, bei der die Methylgruppe des Thymins um 60° gedreht ist. Diese wurde anhand des Schwingungsspektrums als Übergangszustand charakterisiert. Mit MP2 findet man für die Rotationsbarriere der Methylgruppe 6,30 kJ/mol, mit CC2 ergibt sich eine Barriere von 5,97 kJ/mol.

Abhängig davon in welcher Position sich die Methylgruppe des Thymins zu Beginn der Optimierungen in C_s-Symmetrie befindet, erhält man im Grundzustand also entweder die Gleichgewichtsstruktur des Thyminmonomers oder einen Übergangszustand mit gedrehter Methylgruppe. Entsprechend muss auch bei den Optimierungen der Paare in C_s-Symmetrie die Position der Methylgruppe vorher festlegt werden. Bei Paar 12 und Paar 31 wurde die Methylgruppe in einer Position festgehalten, die dem Gleichgewichtszustand des Thymins im Grundzustand entspricht. Bei allen anderen Paaren wurde die Methylgruppe in der Position festgehalten, die dem Übergangszustand des Thymins entspricht. Auf die hier untersuchten Eigenschaften der Paare im Grundzustand, wie Planarität sowie Länge und Winkel der Wasserstoffbrücken, sollte die Position der Methylgruppe jedoch keinen maßgeblichen Einfluss haben.

3.1.1 Abweichung von der Planarität

Im Folgenden soll zunächst dargestellt werden, wie weit die in C_1 optimierten Strukturen der Paare von den Strukturen in C_s-Symmetrie abweichen. Dazu sind die Diederwinkel an der Aminogruppe des Adenins für das Adeninmonomer sowie für die Paare im Grundzustand in Tabelle 1 dargestellt. Man erkennt, dass sich die Werte für die MP2- und die CC2-Strukturen um maximal 1° unterscheiden. Bei Paar 31 bis 33 ist die Aminogruppe nicht direkt an der Ausbildung einer Wasserstoffbrücke beteiligt. Daher weichen die Diederwinkel an der Aminogruppe dieser Paare maximal 3° von denen im Monomer ab. Bei den anderen Paaren ist die Aminogruppe des Adenins an der Ausbildung der OH-Brücke beteiligt. Bei Paar 11 bis 13 und bei Paar 21 sowie Paar 22 ist die Aminogruppe erwartungsgemäß deutlich weniger pyramidalisiert als beim Adeninmonomer. Man findet eine maximale Abweichung von 5° von der planaren Konformation. Bei Paar 23 dagegen findet man einen $\angle(\mathrm{H14}^a,\mathrm{N10}^a,\mathrm{C6}^a,\mathrm{C5}^a)$-Diederwinkel von 19° bzw. 18° und einen $\angle(\mathrm{H15}^a,\mathrm{N10}^a,\mathrm{C6}^a,\mathrm{C5}^a)$-Diederwinkel von 173°.

Bei allen Paaren ist das Ringsystem im Adenin sowie der Sechsring im Thymin praktisch planar. Bei Paar 11 bis 13, Paar 21 und Paar 22 sowie Paar 13 bis 33 liegen die Ringsysteme von Adenin und Thymin zudem erwartungsgemäß in einer Ebene. Bei der Grundzustandsstruktur von Paar 23, die in Abbildung 3 zu sehen ist, erkennt man dagegen eine deutliche Verdrehung der Monomerringsysteme gegeneinander. Man findet sowohl mit MP2 als auch mit CC2 einen $\angle(\mathrm{C6}^a\mathrm{C5}^a\mathrm{C2}^t\mathrm{N1}^t)$-Diederwinkel von 155°. Damit sind die Ringsy-

	∠(H14^a,N10^a,C6^a,C5^a)		∠(H15^a,N10^a,C6^a,C5^a)	
	MP2	CC2	MP2	CC2
Monomer	17	17	166	166
Paar 11	3	3	177	177
Paar 12	1	1	179	179
Paar 13	1	1	178	179
Paar 21	3	3	178	178
Paar 22	5	5	176	177
Paar 23	19	18	173	173
Paar 31	16	16	167	167
Paar 32	16	16	167	167
Paar 33	14	14	168	168

Tabelle 1: Diederwinkel an der Aminogruppe des Adenin (in °) bei den erhaltenen Gleichgewichtsstrukturen des Grundzustandes.

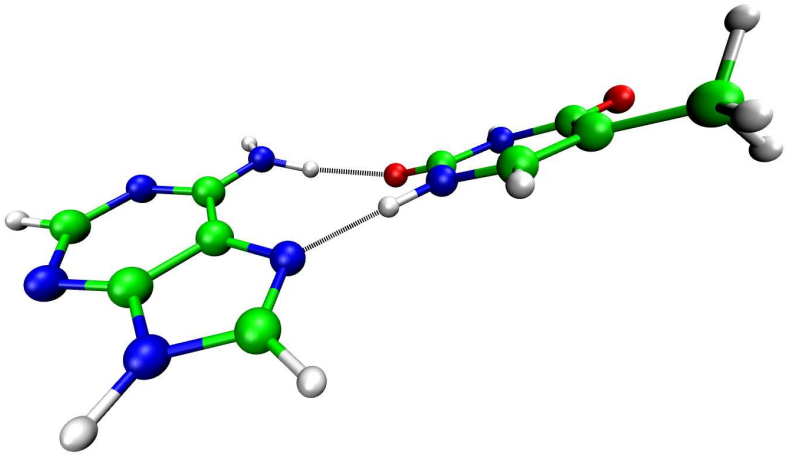


Abbildung 3: Gleichgewichtsstruktur von Paar 23 im Grundzustand: Man erkennt, dass die Ringsysteme von Adenin und Thymin 25° gegeneinander verdreht sind.

steme von Adenin und Thymin in Paar 23 um 25° gegeneinander verdreht. Das erklärt die starke Pyramidalisierung der Aminogruppe bei Paar 23.

Eine Erklärung für die starke Nichtplanarität von Paar 23 könnte sein, dass die Paare, die über die Bindungsstellen 1 und 2 am Thymin gebunden sind, durch zusätzliche elektrostatische Wechselwirkungen zwischen einem Proton am Adenin und einem Sauerstoff am Thymin in der Ebene gehalten werden. So tritt bei Paar 21 eine attraktive Wechselwirkung zwischen $O8^t$ und $H13^a$, bei Paar 22 zwischen $O10^t$ und $H13^a$ auf. Bei Paar 11 und Paar 12 wie auch bei Paar 31 und Paar 32 geht das $H11^a$ eine Wechselwirkung mit dem Sauerstoff im Thymin ein, der nicht an der H-Brücke beteiligt ist. Bei den Paaren, die an die Bindungsstelle 3 im Thymin angreifen, tritt an die Stelle dieser Wechselwirkung eine repulsive Wechselwirkung zwischen einem Proton des Adenins und dem $H12^t$. In C_s-Symmetrie findet man bei Paar 23 einen $H13^aH12^t$-Abstand von 3,12 Å mit MP2 bzw. von 3,11 Å mit CC2. Betrachtet man die mit MP2 erhaltenen C_s-Strukturen der anderen Paare, beträgt der $H11^aH12^t$-Abstand 3,03 Å bei Paar 13 und 3,56 Å bei Paar 33. Damit ist der Abstand zwischen den Protonen von Adenin und Thymin bei Paar 33 zwar 0,46 Å länger als bei Paar 23, bei Paar 13 ist der entsprechende Abstand allerdings 0,09 Å kürzer, so dass die repulsive Wechselwirkung bei Paar 13 sogar stärker sein müsste als bei Paar 23. Trotzdem findet man nur bei Paar 23 eine Verdrehung der Monomerringsysteme gegeneinander. Daher muss es noch andere Faktoren geben, die eine Erklärung für die Struktur von Paar 23 im Grundzustand geben. Diese sollen in den folgenden Abschnitten weiter diskutiert werden.

3.1.2 Wasserstoffbrücken

Die Länge der Wasserstoffbrückenbindungen der erhaltenen MP2-Strukturen ist in Tabelle 2, die der CC2-Strukturen in Tabelle 3 dargestellt. Vergleicht man die Ergebnisse aus den CC2-Rechnungen mit den MP2-Ergebnissen, stellt man fest, dass die mit MP2 erhaltenen H-Brücken im Mittel 0,02 Å und maximal 0,04 Å länger sind. In keinem Fall erhält man mit MP2 kürzere Bindungslängen der Wasserstoffbrücken. Ursache ist vermutlich die auf CC2-Niveau im Vergleich zu MP2 etwas höhere Polarisierbarkeit.

Vergleicht man die Bindungslängen der H-Brücken in C_1- und Cs-Symmetrie miteinander, stellt sich heraus, dass sich die Bindungslängen sowohl auf MP2 als auch auf CC2-Niveau in C_1- und Cs-Symmetrie nur in einem Fall um 0,02 Å unterscheiden. Bei allen anderen H-Brücken unterscheiden sich die Längen bei C_1- und Cs-Struktur nur um 0,01 Å oder gar nicht. Das trifft auch für Paar 23 zu, obwohl die C_1-Struktur dieses Paares deutlich nicht planaren Charakter hat. Das Verdrehen der Monomerringsysteme kann daher nicht darin begründet sein,

	C_1		C_s	
	N···H	O···H	N···H	O···H
Paar 11	1,77	1,90	1,78	1,89
Paar 12	1,77	1,91	1,77	1,91
Paar 13	1,82	1,84	1,81	1,84
Paar 21	1,75	1,94	1,75	1,94
Paar 22	1,75	1,96	1,75	1,96
Paar 23	1,83	1,87	1,84	1,87
Paar 31	1,80	1,80	1,80	1,79
Paar 32	1,80	1,81	1,80	1,81
Paar 33	1,83	1,75	1,83	1,76

Tabelle 2: Mit MP2 berechnete Bindungslängen (in Å) der H-Brücken im Grundzustand.

	C_1		C_s	
	N···H	O···H	N···H	O···H
Paar 11	1,75	1,87	1,75	1,87
Paar 12	1,75	1,89	1,75	1,89
Paar 13	1,79	1,83	1,80	1,83
Paar 21	1,75	1,92	1,74	1,92
Paar 22	1,75	1,95	1,73	1,94
Paar 23	1,81	1,85	1,82	1,85
Paar 31	1,78	1,78	1,80	1,79
Paar 32	1,78	1,80	1,78	1,80
Paar 33	1,80	1,75	1,80	1,75

Tabelle 3: Mit CC2 berechnete Bindungslängen (in Å) der H-Brücken im Grundzustand.

dass dadurch eine Verkürzung der Wasserstoffbrücken möglich wird.

	C_1		C_s	
	$\angle(N^tH^tN^a)$	$\angle(N^aH^aO^t)$	$\angle(N^tH^tN^a)$	$\angle(N^aH^aO^t)$
Paar 11	179	174	179	174
Paar 12	179	174	179	174
Paar 13	179	176	179	176
Paar 21	175	169	175	169
Paar 22	176	169	176	169
Paar 23	179	169	176	166
Paar 31	176	162	176	162
Paar 32	176	161	176	161
Paar 33	178	166	178	166

Tabelle 4: Mit MP2 berechnete Winkel an den H-Brücken (in °) im Grundzustand.

In Tabelle 4 sind die Winkel an den Wasserstoffbrücken für die MP2-Strukturen der Paare dargestellt. Tabelle 5 sind die entsprechenden Winkel für die CC2-Strukturen der Paare zu entnehmen. Man erkennt, dass die mit CC2 erhaltenen Ergebnisse nicht mehr als 1,0° von den MP2-Ergebnissen abweichen. Der Einfachkeit halber beschränkt sich die folgende Diskussion daher auf die MP2-Ergebnisse aus Tab. 4.

Betrachtet man zunächst die Ergebnisse für die C_s-Strukturen, erkennt man, dass der $\angle(N^aH^aO^t)$-Winkel bei allen Paaren stärker von der Linearität abweicht als der $\angle(N^tH^tN^a)$-Winkel. Vergleicht man die Paare untereinander, stellt man fest, dass Paar 11 bis 13 mit einem $\angle(N^tH^tN^a)$-Winkel von 179° und $\angle(N^aH^aO^t)$-Winkeln von 174-176° die linearsten Wasserstoffbrücken aufweisen. Paar 21 bis 23 haben mit $\angle(N^tH^tN^a)$-Winkeln von 175-176° NH-Brücken, die noch relativ linear sind. Ihre OH-Brücken weichen mit $\angle(N^aH^aO^t)$-Winkeln von 166-169° schon bis zu 14° von der Linearität ab. Die NH-Brücken der Paare 31 bis 33 weichen maximal 4° von der Linearität ab, während ihre OH-Brücken bis zu 19° abgeknickt sind.

Diese Unterschiede sind im Abstand der Bindungspartner im Adenin begründet: Der Abstand zwischen dem Sauerstoff und dem Wasserstoff im Thymin, die die Wasserstoffbrücken ausbilden, beträgt zwischen 2,46 Å und 2,50 Å. Mit einem $H15^aN1^a$-Abstand von 2,51 Å bietet Bindungsstelle 1 im Adeninmonomer in C_s-Symmetrie eine optimale Angriffsstelle für die Wasserstoffbrücken. Der $H14^aN7^a$-Abstand beträgt dagegen 2,76 Å und der $H12^aN3^a$-Abstand 2,81 Å,

	C_1		C_s	
	$\angle(N^tH^tN^a)$	$\angle(N^aH^aO^t)$	$\angle(N^tH^tN^a)$	$\angle(N^aH^aO^t)$
Paar 11	180	175	180	175
Paar 12	179	174	179	174
Paar 13	179	177	179	177
Paar 21	175	169	175	169
Paar 22	176	169	176	169
Paar 23	178	168	176	167
Paar 31	177	163	177	163
Paar 32	176	162	176	162
Paar 33	178	166	178	167

Tabelle 5: Mit CC2 berechnete Winkel an den H-Brücken (in °) im Grundzustand.

so dass die Bindungspartner der Bindungsstellen 2 und 3 im Adenin zu weit voneinaner entfernt sind, um eine optimale Wasserstoffbrücke auszubilden.

Betrachtet man weiter Tab. 4, erkennt man, dass sich die Winkel in den C_1- und C_s-Strukturen nur bei Paar 23 voneinander unterscheiden. Da bei allen anderen Paaren die Ringsysteme von Adenin und Thymin in den C_1-Strukturen in einer Ebene liegen, ist das zu erwarten. Vergleicht man die C_s-Strukturen in Tab. 4 untereinander, erkennt man, dass die OH-Brücke von Paar 13 um 2° linearer ist als die von Paar 11 und Paar 12. Auch die OH-Brücke von Paar 33 ist 4° bzw. 5° linearer als die von Paar 31 und Paar 32. Nur Paar 23 folgt einem anderen Trend: Die OH-Brücke von Paar 23 ist in C_s-Symmetrie mit 166° um 3° stärker abgeknickt als die von Paar 21 und Paar 22. In der C_1-Struktur wird der $\angle(N^aH^aO^t)$-Winkel von Paar 23 von 166° auf 169° erhöht. Auch der $\angle(N^tH^tN^a)$-Winkel wird von 176° auf 179° erhöht. Damit sind die Winkel an den Wasserstoffbrücken von Paar 23 in der C_1-Struktur linearer als bei der C_s-Struktur, so dass sich eine stärkere H-Brücke ausbilden kann. Die ungünstigen Winkel an den Wasserstoffbrücken sind das entscheidende Merkmal, dass Paar 23 von Paar 13 unterscheidet und damit seine verdrehte Grundzustandsstruktur erklären könnte.

3.1.3 Bindungsenergien

Tabelle 6 sind die nicht BSSE-korrigierten Bindungsenergien der Paare im Grundzustand zu entnehmen. Dabei wurden die Bindungsenergien als Diffe-

	C_1		C_s	
	MP2	CC2	MP2	CC2
Paar 33	-82,71	-86,07	-76,30	-80,00
Paar 31	-73,54	-77,73	-73,08	-77,26
Paar 32	-72,11	-75,19	-65,21	-68,63
Paar 13	-69,99	-73,65	-63,84	-67,85
Paar 21	-68,41	-72,55	-62,08	-66,57
Paar 22	-67,68	-71,30	-61,37	-65,36
Paar 11	-65,12	-69,55	-58,74	-63,51
Paar 23	-64,38	-69,10	-58,22	-62,56
Paar 12	-64,19	-67,91	-64,20	-67,91

Tabelle 6: Bindungsenergien (in kJ/mol) der Grundzustandsstrukturen.

renz der Energie der Paare und der Energien der Monomere in C_1-Symmetrie erhalten. Vergleicht man die mit MP2 und CC2 erhaltenen Bindungsenergien der Paare, erkennt man, dass man mit CC2 zwischen 3 kJ/mol und 5 kJ/mol niedrigere Bindungsenergien erhält als mit MP2. Das ist vermutlich auf die (im Vergleich zu MP2) etwas größere Polarisierbarkeit bei CC2 zurück zu führen.

Beim Vergleich der Bindungsenergien der C_1-Strukturen mit denen der C_s-Strukturen ist zu beachten, dass nur bei Paar 12 und Paar 31 die Stellung der Methylgruppe in C_s-Symmetrie der Gleichgewichtsstruktur von Thymin im Grundzustand entspricht. Bei allen anderen Paaren ist die Methylgruppe in C_s-Symmetrie um 60° gedreht und entspricht dem Übergangszustand im Thyminmonomer.

Bei Paar 12 ist die Aminogruppe praktisch planar und die Methylgruppe ist in C_s-Symmetrie in der gleichen Stellung wie in C_1-Symmetrie. Die Bindungsenergien der C_s-Struktur unterscheiden sich daher sowohl auf MP2- als auch auf CC2-Niveau praktisch nicht von denen der C_1-Struktur. Bei Paar 31 ist die Aminogruppe nicht an der Ausbildung der Wasserstoffbrücke beteiligt und daher fast so stark pyramidalisiert wie beim Adeninmonomer (vergl. Tab. 1). Die Bindungsenergien der C_1- und C_s-Struktur von Paar 31 unterscheiden sich um knapp 0,5 kJ/mol. Beim Adeninmonomer liegt die C_s-Struktur auf MP2-Niveau 0,63 kJ/mol und auf CC2-Niveau 0,62 kJ/mol höher als die C_1-Struktur. Der Unterschied in den Bindungsenergien von Paar 31 ist also auf die Pyramidalisierung der Aminogruppe zurück zu führen.

Bei Paar 11, Paar 13, Paar 21 und Paar 22 ist die Aminogruppe praktisch planar (vgl. Tab. 1), die Methylgruppe ist aber in C_s-Symmetrie gegenüber

der C_1-Struktur um 60° gedreht. Auf MP2-Niveau ergibt sich daraus ein Unterschied in den Bindungsenergien von 6,15-6,38 kJ/mol, auf CC2-Niveau ein Unterschied von 5,80-6,05 kJ/mol. Beim Thyminmonomer liegt die Struktur des Übergangszustandes mit MP2 um 6,30 kJ/mol und mit CC2 um 5,97 kJ/mol höher als die Gleichgewichtsstruktur. Man kann daher sagen, dass die Destabilisierung der oben genannten Paare in C_s-Symmetrie auf die Drehung der Methylgruppe zurück zu führen ist.

Bei Paar 32 und Paar 33 ist die Methylgruppe bei der C_s-Struktur ebenfalls gedreht. Zusätzlich weicht in C_1-Symmetrie die Aminogruppe bei Paar 32 um 12° bzw. 14° und bei Paar 33 um 13° bzw. 16° von der Planarität ab (vgl. Tab. 1). Auf MP2-Niveau liegt die C_s-Struktur bei Paar 32 um 6,90 kJ/mol und bei Paar 33 um 6,41 kJ/mol höher. Auf CC2-Niveau sind es 6,56 kJ/mol bei Paar 32 und 6,07 kJ/mol bei Paar 33. Die C_s-Struktur wird also bei Paar 32 ca. 0,5 kJ/mol stärker destabilisiert als bei Paar 33, was in der stärkeren Pyramidalisierung der Aminogruppe bei der C_1-Struktur von Paar 32 begründet ist.

Bei Paar 23 ist die Methylgruppe bei der C_s-Struktur gegenüber der C_1-Struktur gedreht. In C_1-Symmetrie ist die Aminogruppe sogar stärker pyramidalisiert als beim Adeninmonomer (vgl. Tab. 1) und die Ringssysteme der Monomere sind zusätzlich gegeneinander verdreht. Auf MP2-Niveau liegt die C_s-Struktur um 6,16 kJ/mol, auf CC2-Niveau um 6,54 kJ/mol höher. Mit MP2 wird die C_s-Struktur von Paar 23 also nur ungefähr so stark destabilisiert wie bei Paar 13, auf CC2-Niveau dagegen ähnlich stark wie bei Paar 32.

Vergleicht man die Bindungsenergien der Paare untereinander, ist deutlich zu erkennen, dass die Paare, die im Adenin an Bindungsstelle 3 binden, die tiefsten Bindungsenergien haben. Dabei entspricht Paar 33 dem globalen Minimum des Adenin-Thymin-Basenpaares (vgl. Ref. [10,28,29]). Bei den anderen Paaren ist keine klare Hierarchie der Bindungsstellen im Adenin oder Thymin auszumachen. In C_1-Symmetrie sind Paar 21 und Paar 22 zwar stärker gebunden als Paar 11 und Paar 12, Paar 23 ist aber weniger stark gebunden als Paar 13.

3.2 Schwingungsspektren der Grundzustandsstrukturen

Für die mit MP2 erhaltenen Gleichgewichtsstrukturen im Grundzustand wurden auf MP2-Niveau harmonische Schwingungsspektren berechnet. Die dazu erforderlichen zweiten Ableitungen wurden aus den ersten Ableitungen numerisch mit einer Schrittweite von 0,01 a. u. erhalten. Die betrachteten Strukturen der Paare und des Adeninmonomers hatten C_1-Symmetrie. Für das Thyminmonomer wurde ein Schwingungsspektrum für eine Gleichgewichtsstruktur in C_s-Symmetrie erhalten. Die erhaltenen Frequenzen wurden mit einem Faktor

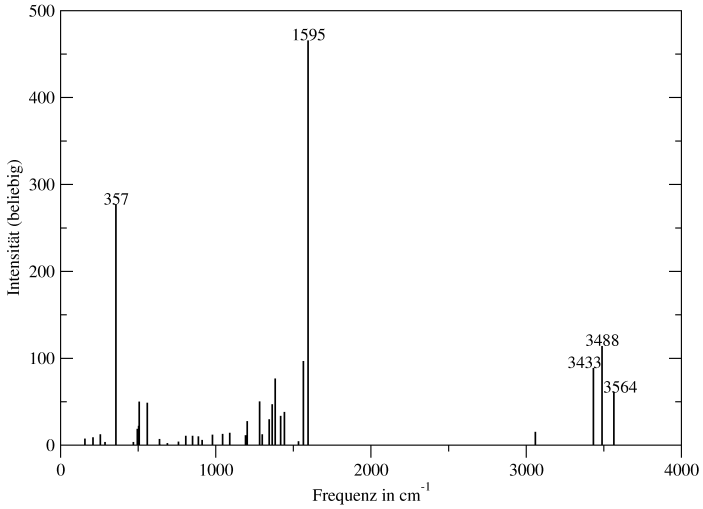


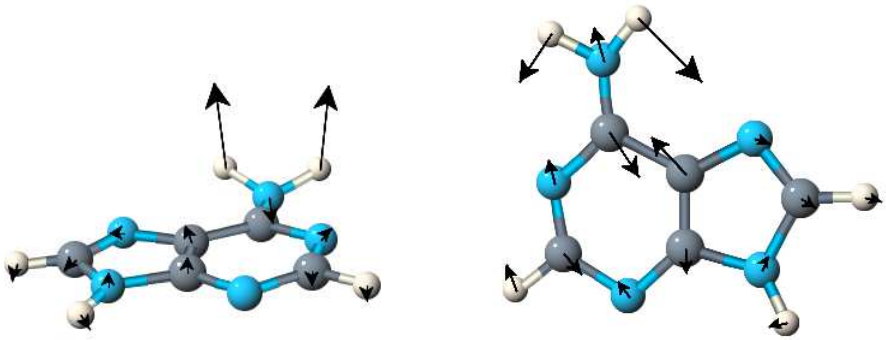
Abbildung 4: IR-Spektrum der MP2-Grundzustandsstruktur von Adenin mit C_1-Symmetrie.

von 0,9495 skaliert, um den systematischen Fehler zu berücksichtigen, der durch die Verwendung von MP2 und dem TZVPP-Basissatz sowie der harmonischen Näherung entsteht (siehe dazu auch Ref. [30]).

3.2.1 Monomere

Das Schwingungsspektrum von Adenin im Grundzustand ist in Abbildung 4 dargestellt. Bei 357 cm^{-1} erkennt man die Kippschwingung der Aminogruppe, die im Folgenden als $\delta_o(NH_2)$ bezeichnet wird und in Abbildung 5(a) dargestellt ist. Die Hauptkomponenten der Mode bei 1595 cm^{-1} sind die Spreizschwingung der Aminogruppe sowie die C6N10-Streckschwingung. Diese Mode soll im Folgenden als $\delta_i(NH_2)$ bezeichnet werden und ist in Abbildung 5(b) zu erkennen. Zwischen 3400 cm^{-1} und 3600 cm^{-1} treten im IR-Spektrum des Adeninmonomers die NH-Streckschwingungen auf: Bei 3433 cm^{-1} findet man die symmetrische NH_2-Streckschwingung ($\nu_s(NH_2)$), bei 3488 cm^{-1} die N9H12-Streckschwingung ($\nu(NH)^a$) und bei 3564 cm^{-1} die asymmetrische NH_2-Streckschwingung ($\nu_a(NH_2)$).

Das Schwingungsspektrum von Thymin im Grundzustand ist in Abbildung 6 dargestellt. Bei 1723 cm^{-1} fällt eine Mode mit hoher IR-Intensität auf, deren Hauptkomponenten die C2O8-Streckschwingung und die Spreizschwingung der benachbarten NH-Bindungen sind. Diese Mode soll im Folgenden mit $\nu_2(CO)^t$ bezeichnet werden und ist in Abbildung 7(b) dargestellt. Man erkennt eine wei-



(a) $\delta_o(NH_2)$ (b) $\delta_i(NH_2)$

Abbildung 5: Deformationsschwingungen an der Aminogruppe von Adenin mit C_1-Symmetrie.

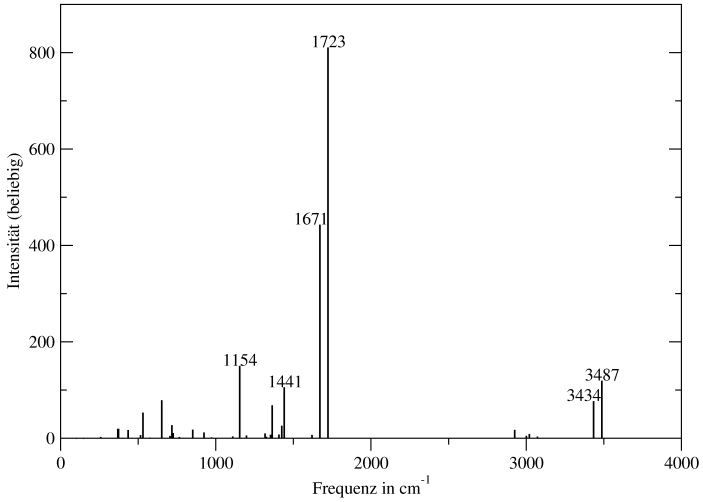
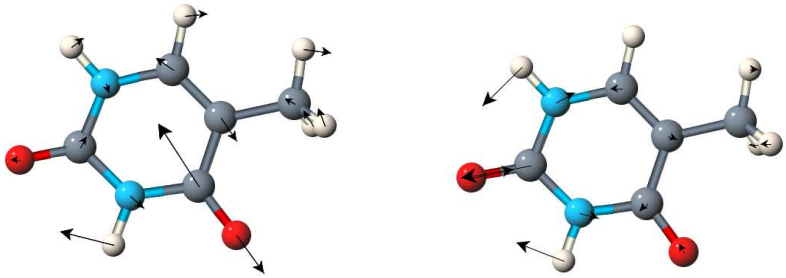


Abbildung 6: IR-Spektrum der MP2-Gleichgewichtsstruktur von Thymin im Grundzustand.



(a) $\nu_1(\mathrm{CO})^t$ (b) $\nu_2(\mathrm{CO})^t$

Abbildung 7: Streckschwingungen an den Ketogruppen von Thymin im Grundzustand.

tere Mode mit hoher Intensität bei 1671 cm^{-1}, deren Hauptkomponenten die C4O10-Streckschwingung und die Deformationsschwingung der benachbarten N3H9-Bindung sind. Diese Mode wird im Folgenden $\nu_1(\mathrm{CO})^t$ genannt und ist in Abbildung 7(a) zu sehen. Bei 1154 cm^{-1} findet man eine Mode, deren Hauptkomponente die N3C4-Streckschwingung ist. Die Hauptkomponente der Mode bei 1441 cm^{-1} ist die N1C6-Streckschwingung. Die CN-Streckschwingungen im Thyminring werden durch die Wasserstoffbrückenbindungen in den Paare nicht in dem Maß beeinflusst wie die CO- und die NH-Streckschwingungen, so dass sie bei der Diskussion der IR-Spektren der Paare nicht weiter betrachtet werden. Die N3H9-Streckschwingung des Thymins ($\nu_1(\mathrm{NH})^t$) findet man bei 3434 cm^{-1}, die N1H7-Streckschwingung ($\nu_2(\mathrm{NH})^t$) bei 3487 cm^{-1}. Damit fallen die NH-Streckschwingungen des Thymins praktisch mit der $\nu_s(\mathrm{NH_2})$- bzw. der $\nu(\mathrm{NH})^a$-Mode im Adenin zusammen.

3.2.2 Paare

In den Abbildungen 8 bis 16 sind die Schwingungsspektren der Paare im Grundzustand dargestellt. Im Folgenden sollen diese mit den Schwingungsspektren der Monomere aus Abb. 6 und Abb. 4 verglichen und der Einfluss der Wasserstoffbrückenbindungen untersucht werden.

Im Frequenzbereich bis 1800 cm^{-1} findet man bei den Paaren die $\delta_o(\mathrm{NH_2})$- und die $\delta_i(\mathrm{NH_2})$-Deformationsschwingung sowie die $\nu_1(\mathrm{CO})^t$- und die $\nu_2(\mathrm{CO})^t$-Streckschwingung.

Bei acht der betrachteten Paare liegt die $\delta_o(\mathrm{NH_2})$-Mode zwischen 300 cm^{-1} und 364 cm^{-1} und damit in der Nähe der Frequenz, bei der diese Mode im Ade-

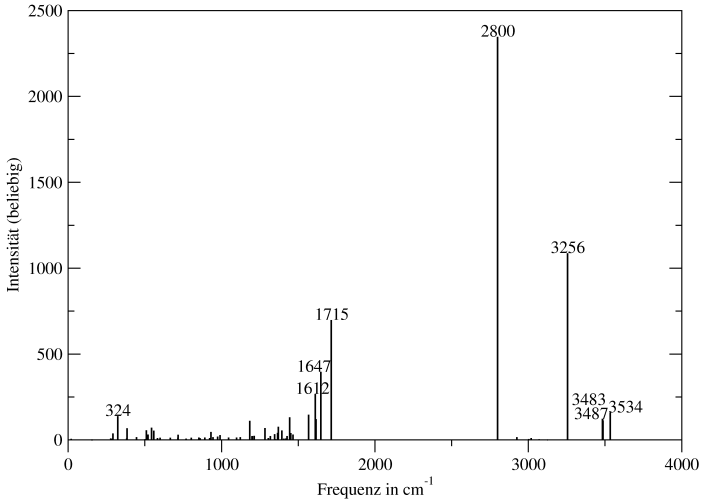


Abbildung 8: IR-Spektrum der MP2-Grundzustandsstruktur von Paar 11 mit C_1-Symmetrie.

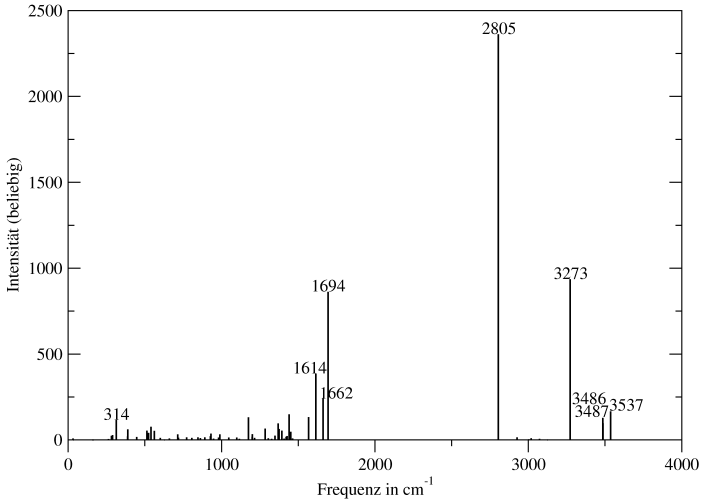


Abbildung 9: IR-Spektrum der MP2-Grundzustandsstruktur von Paar 12 mit C_1-Symmetrie.

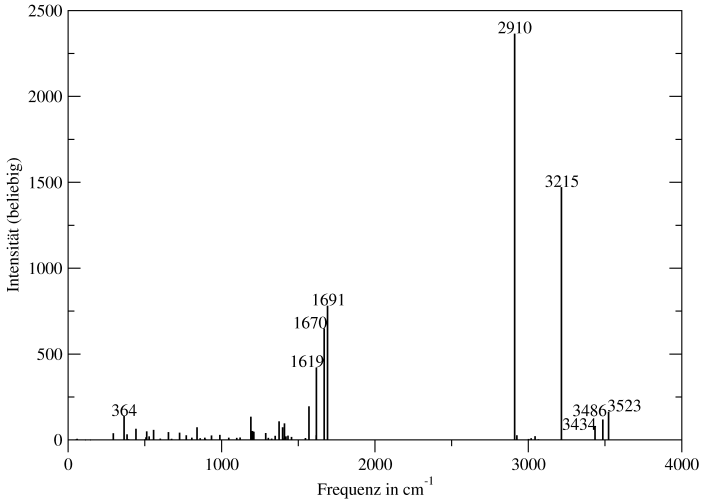


Abbildung 10: IR-Spektrum der MP2-Grundzustandsstruktur von Paar 13 mit C_1-Symmetrie.

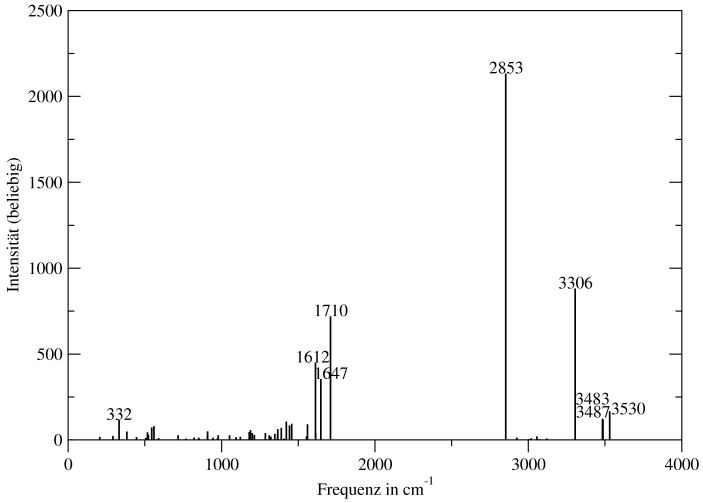


Abbildung 11: IR-Spektrum der MP2-Grundzustandsstruktur von Paar 21 mit C_1-Symmetrie.

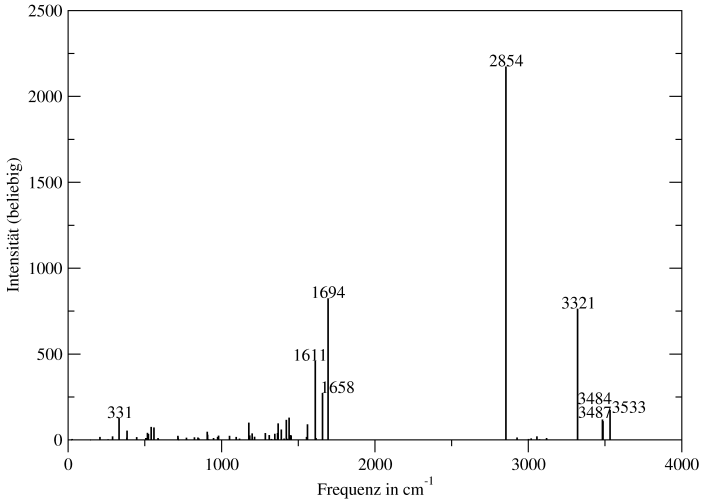


Abbildung 12: IR-Spektrum der MP2-Grundzustandsstruktur von Paar 22 mit C_1-Symmetrie.

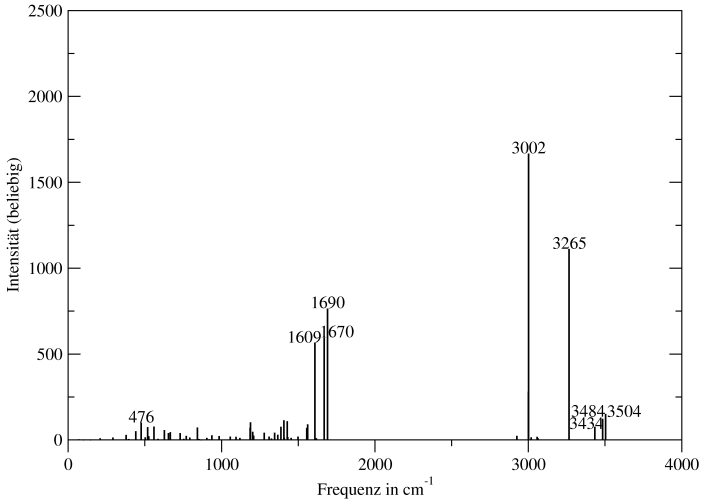


Abbildung 13: IR-Spektrum der MP2-Grundzustandsstruktur von Paar 23 mit C_1-Symmetrie.

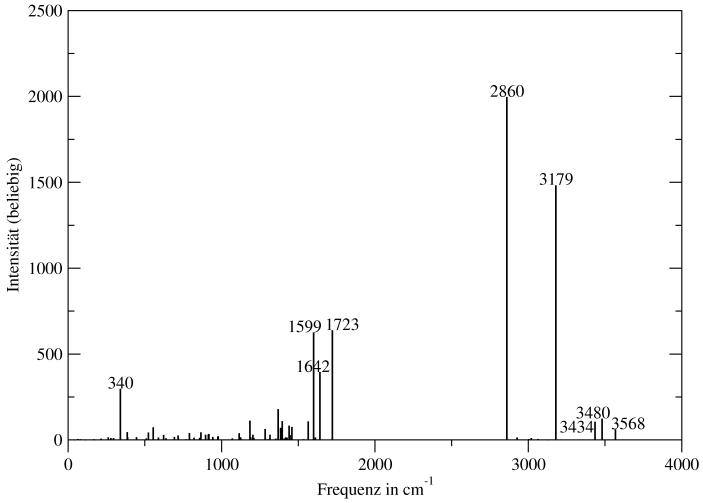


Abbildung 14: IR-Spektrum der MP2-Grundzustandsstruktur von Paar 31 mit C_1-Symmetrie.

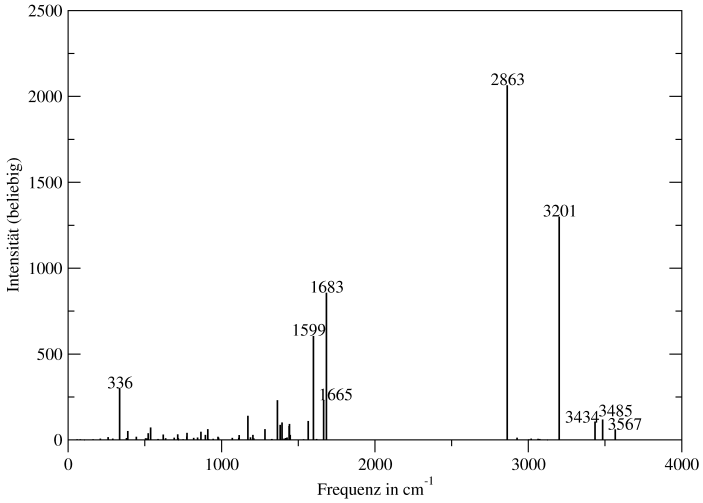


Abbildung 15: IR-Spektrum der MP2-Grundzustandsstruktur von Paar 32 mit C_1-Symmetrie.

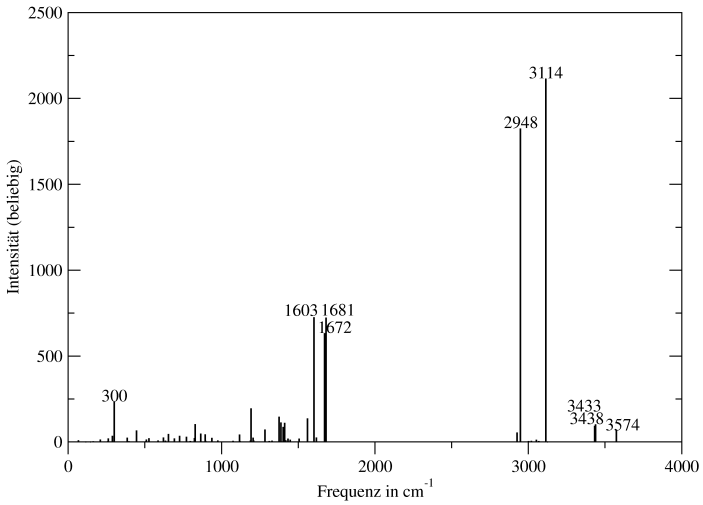


Abbildung 16: IR-Spektrum der MP2-Grundzustandsstruktur von Paar 33 mit C_1-Symmetrie.

ninmonomer auftritt. Bei Paar 23 tritt die $\delta_o(NH_2)$-Mode dagegen bei 476 cm^{-1} auf und ist damit 119 cm^{-1} blauverschoben gegenüber der entsprechenden Mode im Adeninmonomer. Das ist in der Coulomb-Anziehung zwischen $H14^a$ und $O8^t$ begründet. Da das $O8^t$ bei Paar 23 nicht in der Ebene des Adeninringsystems liegt, wird die Bewegung des $H14^a$ aus der Ebene durch die Wasserstoffbrücke begünstigt. Anhand der $\delta_o(NH_2)$-Schwingung lässt sich das IR-Spektrum von Paar 23 also leicht von denen der anderen Paare unterscheiden. Allerdings liegen zwischen 300 cm^{-1} und 1500 cm^{-1} bei allen Paaren viele weitere IR-Banden mit ähnlicher Intensität. Daher wird die Blauverschiebung dieser Mode bei Paar 23 experimentell nur schwer nachzuweisen sein.

Die $\delta_i(NH_2)$-Mode liegt bei den untersuchten Paaren zwischen 1599 cm^{-1} und 1619 cm^{-1} und ist damit nur leicht (bis zu 24 cm^{-1}) blauverschoben gegenüber der entsprechenden Mode im Monomer. Die $\delta_i(NH_2)$-Schwingung wird durch die Wasserstoffbrückenbindung in den Paaren also nur geringfügig beeinflusst.

Bei Paar 11, Paar 21 und Paar 31 ist das $O10^t$ an der Ausbildung der OH-Brücke beteiligt. Die $\nu_1(CO)^t$-Mode wird dadurch bei diesen drei Paaren gegenüber dem Monomer 24 cm^{-1} bis 29 cm^{-1} rotverschoben. Bei den anderen Paaren bildet das $O10^t$ keine H-Brücke aus, so dass die $\nu_1(CO)^t$-Mode nur bis zu 13 cm^{-1} rotverschoben wird.

Bei Paar 11, Paar 21 und Paar 31 bildet das $O8^t$ keine H-Brücke aus. Die $\nu_2(CO)^t$-Mode ist entsprechend gegenüber dem Monomer nur bis zu 13 cm^{-1}

rotverschoben. Bei den anderen Paaren ist das $O10^t$ an der Ausbildung der OH-Brücke beteiligt. Entsprechend wird die $\nu_2(CO)^t$-Mode bei diesen Paaren zwischen 29 cm^{-1} und 42 cm^{-1} rotverschoben.

Im Frequenzbereich von 2800 cm^{-1} bis 3600 cm^{-1} erkennt man in den IR-Spektren der Paare die NH-Streckschwingungen. Gegenüber den Monomerspektren sind die Streckschwingungen der NH-Bindungen, die an der Ausbildung der Wasserstoffbrücken beteiligt sind, stark rotverschoben und haben eine deutlich erhöhte IR-Intensität.

Die Streckschwingung der NH-Bindung, die im Thymin an der NH-Brücke beteiligt ist, liefert in acht der neun Spektren die Bande mit der höchsten IR-Intensität und liegt zwischen 2800 cm^{-1} und 3002 cm^{-1}. Ist die $N3^tH9^t$-Bindung an der Ausbildung der NH-Brücke beteiligt, wird die $\nu_1(NH)^t$-Mode gegenüber dem Thyminmonomer zwischen 571 cm^{-1} und 634 cm^{-1} rotverschoben. Bildet die $N1^tH7^t$-Bindung die NH-Brücke aus, wird die $\nu_2(NH)^t$-Mode zwischen 485 cm^{-1} und 577 cm^{-1} rotverschoben.

Die Streckschwingung der NH-Bindung, die im Adenin an der OH-Brücke beteiligt ist, liefert ebenfalls in allen Spektren eine Bande mit hoher IR-Intensität und liegt zwischen 3201 cm^{-1} und 3321 cm^{-1}. Ist die Aminogruppe im Adenin an der OH-Brücke beteiligt, wird die $\nu_s(NH_2)$-Mode gegenüber dem Adeninmonomer zwischen 112 cm^{-1} und 218 cm^{-1} rotverschoben, während sich die Frequenz der $\nu_a(NH_2)$ nur geringfügig verändert. Ist das $H12^a$ an der H-Brücke beteiligt, wird die $\nu(NH)^a$-Mode zwischen 287 cm^{-1} und 374 cm^{-1} rotverschoben.

Im Frequenzbereich von 3400 cm^{-1} bis 3600 cm^{-1} erkennt man bei allen Paaren die beiden NH-Streckschwingungen, die nicht von der Ausbildung der Wasserstoffbrücken beeinflusst werden. Dabei werden die Moden im Thymin um maximal 7 cm^{-1} rotverschoben, die $\nu_s(NH_2)$-Mode um maximal 5 cm^{-1} blauverschoben und die $\nu(NH)^a$-Mode um maximal 4 cm^{-1} rotverschoben. Bei allen Paaren tritt in diesem Frequenzbereich zudem die $\nu_a(NH_2)$-Mode auf. Deren Frequenz liegt zwischen 3504 cm^{-1} und 3574 cm^{-1}.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die berechneten IR-Spektren aller untersuchten Paare im Frequenzbereich von 3400 cm^{-1} bis 3600 cm^{-1} drei nah beieinander liegende Moden mit ähnlicher Intensität aufweisen. Die beiden NH-Streckschwingungen, die jeweils an den Wasserstoffbrücken beteiligt sind, liefern zwei Banden mit hoher Intensität, wobei die NH-Streckschwingung im Thymin zwischen 2800 cm^{-1} und 3002 cm^{-1} und die NH-Streckschwingung im Adenin zwischen 3201 cm^{-1} und 3321 cm^{-1} liegt. Im Frequenzbereich von 1550 cm^{-1} bis

1750 cm^{-1} findet man die $\delta_i(NH_2)$-Deformationsschwingung sowie die $\nu_1(CO)^t$- und die $\nu_2(CO)^t$-Streckschwingung. Zudem findet man bei den meisten Paaren bei 300 cm^{-1} bis 370 cm^{-1} die $\delta_o(NH_2)$-Deformationsschwingung; nur bei Paar 23 liegt diese bei 476 cm^{-1}.

3.2.3 Vergleich mit dem Experiment

Im Experiment [31,32] findet man für die $\delta_o(NH_2)$-Mode des Adeninmonomers eine Frequenz von 337 cm^{-1}. Diese Mode ist damit im Experiment 20 cm^{-1} rotverschoben gegenüber den hier gemachten Rechnungen. Ein IR-Spektrum des Adeninmonomers, das in Argon-Matrix gemessen wurde, [33] liefert für die $\nu_s(NH_2)$-Mode Frequenzen von 3441 cm^{-1} bzw. 3448 cm^{-1}, für die $\nu(NH)^a$-Mode Frequenzen von 3489 cm^{-1} bzw. 3498 cm^{-1} und für die $\nu_a(NH_2)$-Mode Frequenzen von 3557 cm^{-1} bzw. 3565 cm^{-1}. Durch die Messung in der Argon-Matrix sind die IR-Banden aufgespalten, so dass für jede Mode zwei Frequenzen angegeben werden. Vergleicht man mit dem hier berechneten IR-Spektrum des Adeninmonomers aus Abb. 4, erkennt man, dass die in dieser Arbeit bestimmten Frequenzen der NH-Streckschwingungen sehr gut mit den experimentell bestimmten übereinstimmen.

Ein experimentell bestimmtes IR-Spektrum des Thyminmonomers [28] liefert für die $\nu_1(CO)^t$-Mode eine Frequenz von 1720 cm^{-1} und für die $\nu_2(CO)^t$-Mode eine Frequenz von 1770 cm^{-1}. Damit sind die CO-Streckschwingungen aus den hier durchgeführten Rechnungen gegenüber den experimentell bestimmten knapp 50 cm^{-1} rotverschoben. Für die NH-Streckschwingungen des Thyminmonomers findet man dagegen mit einer maximalen Abweichung 6 cm^{-1} eine sehr gute Übereinstimmung mit dem Experiment [28]: Die $\nu_1(NH)^t$-Mode liegt im Experiment bei 3435 cm^{-1} und die $\nu_2(NH)^t$-Mode bei 3481 cm^{-1}.

Für das AT-Basenpaar wurde in Ref. [28] ein IR-UV-Spektrum gemessen. Dieses liefert für die $\nu_a(NH_2)$-Mode eine Frequenz von 3534 cm^{-1}, für die $\nu(NH)^a$-Mode ein Frequenz von 3507 cm^{-1} und für die $\nu_1(NH)^t$-Mode ein Duplett bei 3437 cm^{-1} bzw. 3447 cm^{-1}. Entsprechend der Zuordnung in Ref. [28] sind bei dem gemessenen Basenpaar die Aminogruppe sowie die $N1^tH7^t$-Bindung an der Ausbildung der Wasserstoffbrücken beteiligt. Entsprechend sind die $\nu_s(NH_2)$- und die $\nu_2(NH)^t$-Mode gegenüber ihren Frequenzen in den Monomeren stark rotverschoben und zeigen IR-Banden bei 3295 cm^{-1} und 3326 cm^{-1}. Welche IR-Bande der NH-Schwingung im Adenin und welche der Schwingung im Thymin zugeordnet werden kann, wird in Ref. [28] nicht festgelegt.

In Ref. [28] wurde weiterhin ein IR-UV-Spektrum des Adeninmonomers gemessen, das für die $\nu_s(NH_2)$-Mode eine Frequenz von 3452 cm^{-1}, für die $\nu(NH)^a$-

Mode eine Frequenz von 3508 cm^{-1} und für die $\nu_a(NH_2)$-Mode eine Frequenz von 3569 cm^{-1} liefert. Die im IR-UV-Spektrum erhaltenen Frequenzen stimmen aufgrund der Messbedingungen nicht so gut mit den berechneten Frequenzen des Adeninmonomers überein wie die Ergebnisse aus Ref. [33]. Durch den Vergleich des Adeninspektrums aus Ref. [28] mit dem Spektrum des Paares, kann jedoch die Verschiebung der IR-UV-Banden durch die Paarbildung am besten beurteilt werden.

	$\nu_1(NH)^t$	$\nu_s(NH_2)$	$\nu_2(NH)^t$	$\nu(NH)^a$	$\nu_a(NH_2)$
Adenin	—	3452	—	3508	3569
Thymin	3435	—	3481	—	—
Paar	3437/47	3295 / 3326		3507	3530

Tabelle 7: Frequenzen der experimentell bestimmten NH-Streckschwingungen in cm^{-1} aus Ref. [28].

	$\nu_1(NH)^t$	$\nu_s(NH_2)$	$\nu_2(NH)^t$	$\nu(NH)^a$	$\nu_a(NH_2)$
Adenin	—	3433	—	3488	3564
Thymin	3434	—	3487	—	—
Paar 11	2800	3256	3483	3487	3534
Paar 12	2805	3273	3486	3487	3537
Paar 13	3434	3215	2910	3486	3523
Paar 21	2853	3306	3483	3487	3530
Paar 22	2854	3321	3484	3487	3533
Paar 23	3434	3265	3002	3484	3504
Paar 31	2860	3434	3480	3179	3568
Paar 32	2863	3434	3485	3201	3567
Paar 33	3433	3438	2948	3114	3574

Tabelle 8: Frequenzen der NH-Streckschwingungen der Monomere im Vergleich mit denen der Paare in cm^{-1}.

Die Frequenzen der hier berechneten NH-Streckschwingungen der Paare werden im Folgenden mit den experimentell bestimmten aus Ref. [28] verglichen. Dazu sind die berechneten Spektren der neun Paare im Bereich von 3200 cm^{-1} bis 3600 cm^{-1} in Abbildung 17 im Vergleich mit dem gemessenen Spektrum abgebildet. Zusätzlich sind die Frequenzen NH-Streckschwingungen der Paare

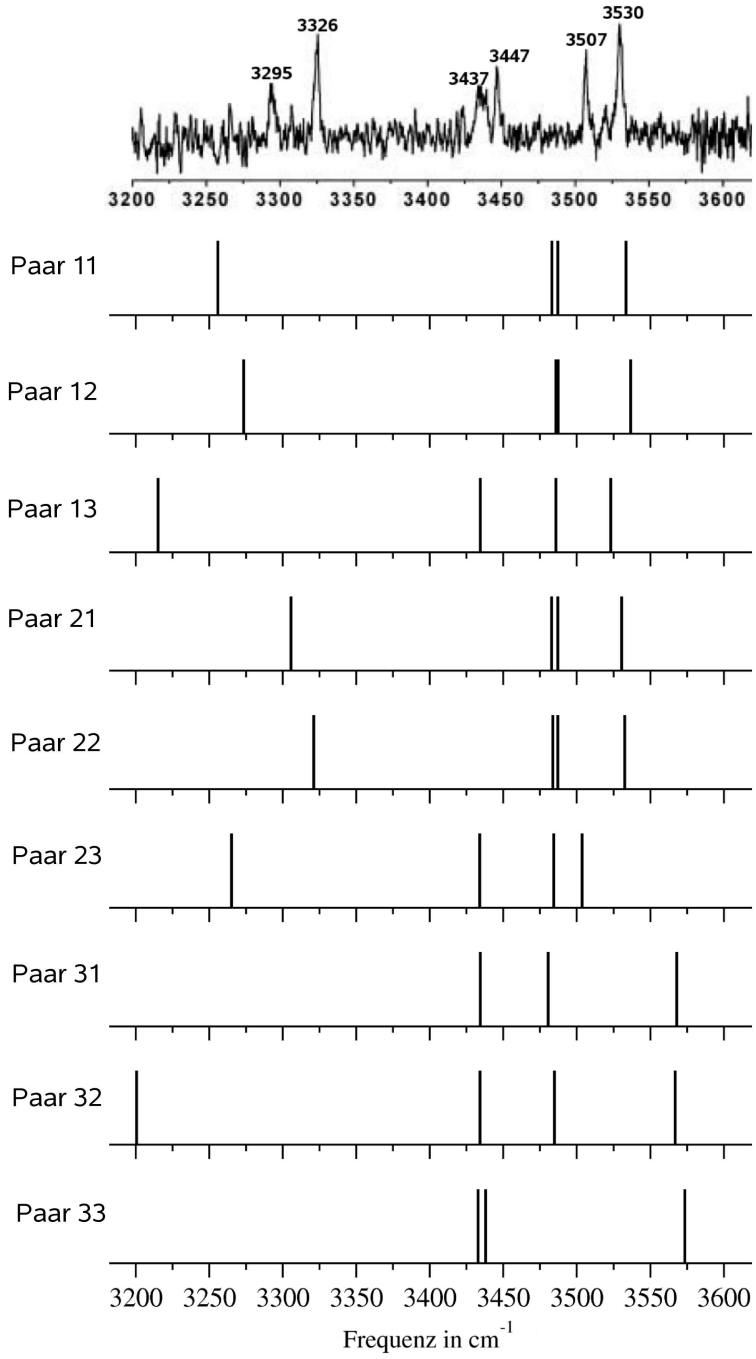


Abbildung 17: IR-Spektren der Paare im Bereich von 3200 cm^{-1} bis 3600 cm^{-1} im Vergleich mit einem gemessenen IR-Spektrum des AT-Basenpaars aus Ref. [28].

im Vergleich mit denen der Monomere für die Messungen in Tabelle 7 und für die Rechnungen aus dieser Arbeit in Tabelle 8 aufgeführt.

Betrachtet man Tab. 7, erkennt man, dass die $\nu_a(NH_2)$-Mode im Experiment durch die Paarbildung um 39 cm^{-1} rotverschoben wird. Dieses Ergebnis passt sehr gut zur berechneten Frequenz von Paar 13, aber evtl. auch zu der von Paar 11, Paar 12, Paar 21, Paar 22 und Paar 23. Bei Paar 31, Paar 32 und Paar 33 wird die $\nu_a(NH_2)$-Mode im Vergleich zum Monomer dagegen leicht blauverschoben (vgl. Tab. 8).

Die Frequenz der $\nu(NH)^a$-Mode verändert sich im Experiment beim Paar gegenüber der Frequenz im Monomer praktisch nicht. Das passt ebenfalls zu den berechneten Frequenzen der Paare 11 bis 13 und 21 bis 23, nicht aber zu denen der Paare 31 bis 33, bei denen die $\nu(NH)^a$-Mode durch die Beteiligung des $H12^a$ an der Wasserstoffbrücken deutlich rotverschoben wird.

Die $\nu_1(NH)^t$-Mode bleibt im Experiment beim Paar praktisch unverändert, wenn man berücksichtigt, dass die IR-Bande bei 3447 cm^{-1} in Ref. [28] als Oberton zur Bande bei 3437 cm^{-1} vorgeschlagen wird. Dieses Ergebnis passt gut zu den berechneten Frequenzen von Paar 13, Paar 23 und Paar 33, bei denen die $\nu_1(NH)^t$-Mode ebenfalls gegenüber dem Monomer unverändert bleibt. Bei den anderen Paaren wird diese Mode durch die Beteiligung des $H9^t$ an der Wasserstoffbrücke stark rotverschoben.

Die $\nu_s(NH_2)$-Mode wird im experimentellen Spektrum um ca. 130 cm^{-1} oder ca. 160 cm^{-1} rotverschoben. Das passt ungefähr zu den berechneten Frequenzen von Paar 11, Paar 21, Paar 21, Paar 22 und Paar 23. Bei Paar 13 wird die $\nu_s(NH_2)$-Mode dagegen knapp 220 cm^{-1} rotverschoben, während sie bei den Paaren 31 bis 33 gegenüber dem Monomer praktisch unverändert bleibt. Die $\nu_2(NH)^t$-Mode wird in den berechneten Spektren bei Paar 13, Paar 23 und Paar 33 so weit rotverschoben, dass sie im experimentellen Spektrum nicht mehr zu sehen wäre.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass keines der betrachteten Paare im harmonischen IR-Spektrum zwei Banden im Bereich zwischen 3250 cm^{-1} und 3350 cm^{-1} aufweist. Daher lässt sich spekulieren, ob die Bande bei 3326 cm^{-1} im gemessenen Spektrum evtl. ein Oberton der Bande bei 3295 cm^{-1} ist. In diesem Fall würde das gemessene Spektrum am besten zum harmonischen IR-Spektrum von Paar 13 oder Paar 23 passen. Betrachtet man Abb. 17, erkennt man, dass bei Paar 13 die IR-Banden der $\nu_a(NH_2)$-, der $\nu(NH)^a$- sowie der $\nu_1(NH)^t$-Mode sehr gut mit dem Experiment übereinstimmen. Die $\nu_s(NH_2)$-Mode ist dagegen bei Paar 13 gegenüber dem experimentellen Spektrum 80 cm^{-1} rotverschoben. Bei Paar 23 ist die $\nu_s(NH_2)$-Mode im berech-

neten Spektrum nur 30 cm^{-1} rotverschoben gegenüber dem experimentellen Spektrum. Dafür ist bei Paar 23 allerdings die $\nu_a(NH_2)$-Mode im harmonischen Spektrum 26 cm^{-1} rotverschoben.

3.3 Vertikale Anregungen der Grundzustandsstrukturen

Für die mit CC2 erhaltenen Gleichgewichtsstrukturen wurden auf CC2-Niveau mit dem TZVPP-Basissatz [27] die Anregungsenergien und Oszillatorstärken der tiefliegenden vertikalen Anregungen berechnet. Die Beschreibung der angeregten Zustände erfolgte dabei im Rahmen der Antworttheorie [19].

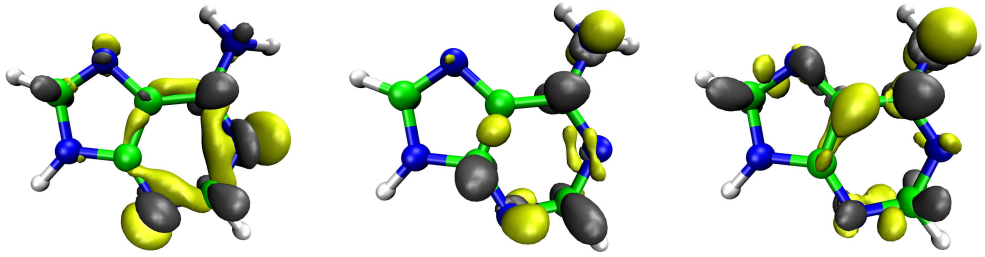
3.3.1 Monomere

C_1			C_s		
ΔE	Übergang[1]	f	ΔE	Übergang[1]	f
5,15	$n\pi^*$	0,0048	5,21	$n\pi^*$	0,0005
5,27	$\pi\pi^*$	—[2]	5,26	$\pi\pi^*$	0,0319
5,33	$\pi\pi^*$	0,2971	5,33	$\pi\pi^*$	0,2612
5,79	$n\pi^*$	0,0015	5,82	$n\pi^*$	0,0012
6,18	$n\pi^*$	0,0008	—[3]	—[3]	—[3]
—[3]	—[3]	—[3]	6,49	$\pi\pi^*$	0,4665

Tabelle 9: Anregungsenergien (ΔE) in eV und Oszillatorstärken (f) der vertikalen Anregungen von Adenin im Grundzustand in C_1- sowie in C_s-Symmetrie. [1]Die Klassifizierung der Übergänge erfolgt anhand der beteiligten Orbitale. [2]Es wurde eine negative Oszillatorstärke erhalten, die im Rahmen der Methode gleich Null ist. [3]Wurde nicht berechnet.

Für das Adeninmonomer in C_1-Symmetrie wurden die ersten fünf vertikalen Anregungen berechnet. Für das Adeninmonomer in C_s-Symmetrie wurden die ersten drei $\pi\pi^*$-Anregungen sowie die ersten beiden $n\pi^*$-Anregungen berechnet. Die Anregungsenergien und Oszillatorstärken der betrachteten vertikalen Anregungen sind Tabelle 9 zu entnehmen.

Man erkennt in Tab. 9, dass bei beiden Strukturen die tiefste Anregung ein $n\pi^*$-Zustand ist. Dieser liegt bei der C_s-Struktur mit einer Anregungsenergie von 5,21 eV um 0,06 eV höher als bei der C_1-Struktur. Die beiden nächsthöheren Anregungen sind zwei $\pi\pi^*$-Anregungen, deren Anregungsenergien bei



(a) $n\pi^*$ (b) 1 $\pi\pi^*$ (c) 2 $\pi\pi^*$

Abbildung 18: Differenzdichten der vertikalen Anregungen von Adenin im Grundzustand in C_1-Symmetrie: (a) Tiefste $n\pi^*$-Anregung (b) Tiefste $\pi\pi^*$-Anregung (c) Zweite $\pi\pi^*$-Anregung. Eine Zunahme der Elektronendichte beim Übergang vom Grundzustand in den angeregten Zustand ist grau dargestellt, eine Abnahme ist gelb dargestellt.

der C_1-Struktur 5,27 eV und 5,33 eV betragen. Bei der C_s-Struktur weichen die Anregungsenergien dieser Zustände 0,01 eV bzw. gar nicht von denen der C_1-Struktur ab. Die darüber liegende Anregung ist ein $n\pi^*$-Zustand, der bei der C_s-Struktur um 0,03 eV höher höher liegt als bei der C_1-Struktur. Die Pyramidalisierung der Aminogruppe bei der C_1-Struktur hat also nur auf die Anregungsenergien der tiefsten $n\pi^*$-Zustände einen leichten Einfluss.

Die ersten drei vertikalen Anregungen des Adenins liegen mit Abständen der Anregungsenergien von maximal 0,12 eV energetisch nah beieinander. Wie man Tab. 9 entnehmen kann, haben die darüber liegenden Anregungen eine mindestens 0,46 eV höhere Anregungsenergie. Bei der Berechnung der vertikalen Anregungen der Paare wurden daher nur die ersten drei Anregungen im Adenin betrachtet.

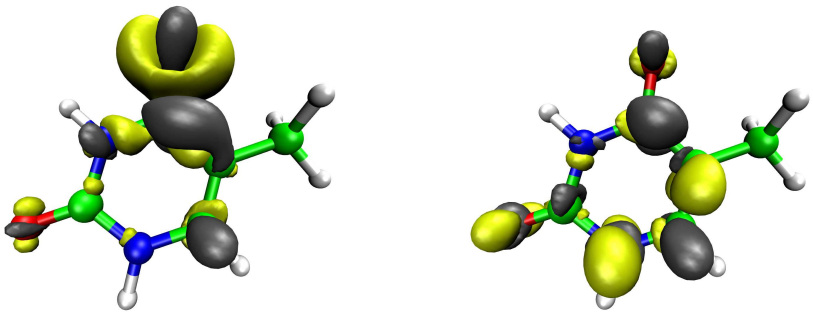
Die Differenzdichten der ersten drei vertikalen Anregungen im Adeninmonomer sind für die C_1-Struktur in Abbildung 18 dargestellt. Da sich die Differenzdichten der C_s-Struktur nicht merklich von denen der C_1-Struktur unterscheiden, sind diese hier nicht gesondert dargestellt.

Beim Thyminmonomer wurden für den Übergangszustand sowie die Gleichgewichtsstruktur im Grundzustand die ersten beiden $n\pi^*$- und die ersten beiden $\pi\pi^*$-Anregungen berechnet. Die Anregungsenergien und Oszillatorstärken der betrachteten Übergänge sind Tabelle 10 zu entnehmen.

Man erkennt in Tab. 10, dass die tiefste Anregung bei beiden Strukturen ein $n\pi^*$-Zustand ist. Dieser liegt bei der Gleichgewichtsstruktur mit einer Anre-

GG			ÜZ		
ΔE	Übergang[1]	f	ΔE	Übergang[1]	f
4,87	$n\pi^*$	—[2]	4,83	$n\pi^*$	—[2]
5,28	$\pi\pi^*$	0,1871	5,18	$\pi\pi^*$	0,1936
6,24	$n\pi^*$	0,0000	6,18	$n\pi^*$	0,0000
6,38	$\pi\pi^*$	0,0667	6,29	$\pi\pi^*$	0,0536

Tabelle 10: Anregungsenergien (ΔE) in eV und Oszillatorstärken (f) der vertikalen Anregungen der Gleichgewichtsstruktur (GG) sowie des Übergangszustandes (ÜZ) von Thymin im Grundzustand. [1]Die Klassifizierung der Übergänge erfolgt anhand der beteiligten Orbitale. [2]Es wurde eine negative Oszillatorstärke erhalten, die im Rahmen der Methode gleich Null ist.



(a) $n\pi^*$ (b) $\pi\pi^*$

Abbildung 19: Differenzdichten der vertikalen Anregungen der Gleichgewichtsstruktur von Thymin im Grundzustand: (a) Tiefste $n\pi^*$-Anregung (b) Tiefste $\pi\pi^*$-Anregung. Eine Zunahme der Elektronendichte beim Übergang vom Grundzustand in den angeregten Zustand ist grau dargestellt, eine Abnahme ist gelb dargestellt.

gungsenergie von 4,87 eV um 0,04 eV höher als beim Übergangszustand. Die nächsthöhere Anregung ist ein $\pi\pi^*$-Zustand, der bei der Gleichgewichtsstruktur mit einer Anregungsenergie von 5,28 eV um 0,10 eV höher liegt als beim Übergangszustand. Die Konformation der Methylgruppe des Thymin hat also auf den niedrigsten $\pi\pi^*$-Zustand einen größeren Einfluss als auf den tiefsten $n\pi^*$-Zustand.

Die darüber liegenden Zustände haben eine Anregungsenergie von mehr als 6 eV, so dass sie energetisch mindestens knapp 1 eV von den beiden niedrigsten Anregungen separiert sind. Daher wurden bei der Berechnung der vertikalen Anregungen der Paare nur die ersten beiden Anregungen im Thymin berücksichtigt. Vergleicht man zudem mit den Anregungsenergien des Adeninmonomers aus Tab. 9, stellt man fest, dass die beiden tiefsten Anregungen im Thymin im gleichen energetischen Bereich liegen wie die drei niedrigsten Anregungen im Adenin. Speziell die $\pi\pi^*$-Zustände liegen im Adenin und Thymin energetisch sehr nah beieinander.

Die Differenzdichten an der Gleichgewichtsstruktur des Thyminmonomers sind für den tiefsten $n\pi^*$-Übergang in Abbildung 19(a) und für den niedrigsten $\pi\pi^*$-Übergangs in Abbildung 19(b) dargestellt. Die Differenzdichten der Anregungen an der Übergangszustandsstruktur entsprechen denen der Gleichgewichtsstruktur, und sind daher an dieser Stelle nicht gesondert dargestellt.

3.3.2 Paare

Für die Gleichgewichtsstrukturen der Paare in C_1-Symmetrie wurden für die ersten fünf vertikalen Anregungen die Anregungsenergien und Oszillatorstärken berechnet. Aufgrund der Entartung zweier vertikaler Anregungen war es bei Paar 31 bis 33 nicht möglich, alle Oszillatorstärken zu erhalten. Für die C_s-Strukturen der Paare wurden die ersten beiden $n\pi^*$-Zustände sowie die ersten drei $\pi\pi^*$-Zustände betrachtet. Es wurden die Anregungsenergien aller Übergänge sowie für einige Anregungen die Oszillatorstärken berechnet. Die Anregungsenergien und Oszillatorstärken der betrachteten Übergänge an den C_1- sowie den C_s-Strukturen sind für Paar 11 bis 13 in Tabelle 11, für Paar 21 bis 23 in Tabelle 12 und für die Paare 31 bis 33 in Tabelle 13 dargestellt.

Es wurde anhand der beteiligten Orbitale bestimmt, an welchem Monomer die Übergänge lokalisiert sind. Dazu wird folgende Nomenklatur verwendet: A steht für Orbitale, die am Adenin lokalisiert sind, T entsprechend für Orbitale, die am Thymin lokalisiert sind. A-T repräsentiert Orbitale, die sowohl am Adenin als auch am Thymin lokalisiert sind. Ist das entsprechende Symbol mit einem * gekennzeichnet, stellt es ein virtuelles Orbital dar.

Bei der folgenden Diskussion muss beachtet werden, dass bei den C_s-Struktur-

	C_1			C_s		
	ΔE	Übergang[1]	f	ΔE	Übergang[1]	f
P 11	4,95	nπ^* (A-T→T*)	0,0000	4,91	nπ^* (A-T→T*)	—[3]
	5,14	$\pi\pi^*$ (T→T*)	0,1747	5,06	$\pi\pi^*$ (T→T*)	0,1516
	5,18	$\pi\pi^*$ (A→A*)	0,0444	5,18	$\pi\pi^*$ (A→A*)	0,0420
	5,25	$\pi\pi^*$ (A→A*)	0,2561	5,25	$\pi\pi^*$ (A→A*)	0,2867
	5,39	nπ^* (A→A*)	0,0005	5,39	nπ^* (A→A*)	—[3]
P 12	4,79	nπ^* (T→T*)	0,0000	4,79	nπ^* (A-T→T*)	—[3]
	5,19	$\pi\pi^*$ (A→A*)	0,0348	5,19	$\pi\pi^*$ (A→A*)	—[3]
	5,24	$\pi\pi^*$ (A→A*)	0,2023	5,24	$\pi\pi^*$ (A→A*)	—[3]
	5,32	$\pi\pi^*$ (T→T*)	0,2476	5,32	$\pi\pi^*$ (T→T*)	—[3]
	5,39	nπ^* (A→A*)	0,0005	5,39	nπ^* (A-T→A*)	—[3]
P 13	4,91	nπ^* (T→T*)	0,0000	4,87	nπ^* (A-T→T*)	—[3]
	5,12	$\pi\pi^*$ (A→A*)	0,3018	5,06	$\pi\pi^*$ (T→T*)	—[3]
	5,18	$\pi\pi^*$ (T→T*)	0,1720	5,14	$\pi\pi^*$ (A→A*)	—[3]
	5,25	$\pi\pi^*$ (A→A*)	0,1605	5,24	$\pi\pi^*$ (A→A*)	—[3]
	5,44	nπ^* (A-T→A*)	0,0041	5,44	nπ^* (A-T→A*)	—[3]

Tabelle 11: Anregungsenergien (ΔE) in eV und Oszillatorstärken (f) der vertikalen Anregungen an den Grundzustandsstrukturen von Paar 11 (P 11), Paar 12 (P 12) und Paar 13 (P 13). [1]Die Klassifizierung der Übergänge erfolgt anhand der beteiligten Orbitale. [3]Wurden aus Zeitgründen nicht berechnet.

	C_1			C_s		
	ΔE	Übergang[1]	f	ΔE	Übergang[1]	f
P 21	4,95	$n\pi^*$ (A-T→T*)	0,0000	4,91	$n\pi^*$ (A-T→T*)	—[3]
	5,10	$\pi\pi^*$ (A→A*)^t	0,0846	5,06	$\pi\pi^*$ (T→T*)^a	0,0494
	5,19	$\pi\pi^*$ (T→T*)^a	0,1349	5,15	$\pi\pi^*$ (A→A*)^t	0,2156
	5,23	$n\pi^*$ (A→A*)	0,0008	5,23	$n\pi^*$ (A→A*)	—[3]
	5,26	$\pi\pi^*$ (A→A*)^t	0,1620	5,25	$\pi\pi^*$ (A→A*)	0,1209
P 22	4,83	$n\pi^*$ (A-T→T*)	0,0000	4,79	$n\pi^*$ (A-T→T*)	—[3]
	5,13	$\pi\pi^*$ (A→A*)	0,0933	5,11	$\pi\pi^*$ (A→A*)^t	0,0345
	5,23	$n\pi^*$ (A→A*)	0,0014	5,20	$\pi\pi^*$ (T→T*)^a	0,1209
	5,24	$\pi\pi^*$ (A→A*)^t	0,0099	5,23	$n\pi^*$ (A-T→A*)	—[3]
	5,32	$\pi\pi^*$ (T→T*)^a	0,2770	5,27	$\pi\pi^*$ (A→A*)^t	0,2313
P 23	4,90	$n\pi^*$ (T→T*)	0,0000	4,86	$n\pi^*$ (T→T*)	—[3]
	5,06	$\pi\pi^*$ (A→A*)	0,1975	5,03	$\pi\pi^*$ (A→A*)	—[3]
	5,14	$n\pi^*$ (A→A*)	0,0176	5,08	$\pi\pi^*$ (T→T*)	—[3]
	5,18	$\pi\pi^*$ (T→T*)	0,2838	5,16	$n\pi^*$ (A→A*)	—[3]
	5,24	$\pi\pi^*$ (A→A*)	0,0357	5,23	$\pi\pi^*$ (A→A*)	—[3]

Tabelle 12: Anregungsenergien (ΔE) in eV und Oszillatorstärken (f) der vertikalen Anregungen an den Grundzustandsstrukturen von Paar 21 (P 21), Paar 22 (P 22) und Paar 23 (P 23). [1]Die Klassifizierung der Übergänge erfolgt anhand der beteiligten Orbitale. [3]Wurden aus Zeitgründen nicht berechnet. ^{t} 20-35 % T→T*-Betrag. ^{a} 15-35 % A→A*-Beitrag.

	C_1				C_s			
	ΔE	Übergang[1]		f	ΔE	Übergang[1]		f
P 31	5,02	nπ^*	(A-T→T*)	0,0000	5,01	nπ^*	(A-T→T*)	—[3]
	5,09	$\pi\pi^*$	(T→T*)	0,1563	5,08	$\pi\pi^*$	(T→T*)	—[3]
	5,26[e]	$\pi\pi^*$	(A→A*)	—[k]	5,26	$\pi\pi^*$	(A→A*)	—[3]
	5,26[e]	$\pi\pi^{*n}$	(A→A*)	—[k]	5,27	$\pi\pi^*$	(A→A*)	—[3]
	5,28	nπ^{*p}	(A-T→A*)	—[k]	5,31	nπ^*	(A-T→A*)	—[3]
P 32	4,77	nπ^*	(A-T→T*)	0,0000	4,73	nπ^*	(A-T→T*)	—[3]
	5,25	nπ^{*p}	(A-T→A*)	0,1303	5,23	$\pi\pi^*$	(T→T*)[a]	—[3]
	5,27[e]	$\pi\pi^{*n}$	(A→A*)	—[k]	5,27	$\pi\pi^*$	(A→A*)[t]	—[3]
	5,27[e]	$\pi\pi^{*n}$	(A→A*)	—[k]	5,27	$\pi\pi^*$	(A→A*)	—[3]
	5,35	$\pi\pi^*$	(T→T*)	—[k]	5,31	nπ^*	(A-T→A*)	—[3]
P 33	4,91	nπ^*	(T→T*)	—[k]	4,88	nπ^*	(T→T*)	—[3]
	5,19	$\pi\pi^*$	(T→T*)[a]	—[k]	5,10	$\pi\pi^*$	(T→T*)	0,3941
	5,25[e]	$\pi\pi^*$	(A→A*)[t]	—[k]	5,22	$\pi\pi^*$	(A→A*)	0,1073
	5,25[e]	$\pi\pi^*$	(A→A*)	—[k]	5,27	$\pi\pi^*$	(A→A*)	0,1128
	5,33	nπ^{*p}	(A→A*)	—[k]	5,36	nπ^*	(A→A*)	—[3]

Tabelle 13: Anregungsenergien (ΔE) in eV und Oszillatorstärken (f) der vertikalen Anregungen an den Grundzustandsstrukturen von Paar 31 (P 31), Paar 32 (P 32) und Paar 33 (P 33). [1]Die Klassifizierung der Übergänge erfolgt anhand der beteiligten Orbitale. [3]Wurden aus Zeitgründen nicht berechnet. [e]Werden als entartetes, komplexes Paar erhalten. [k]Konnten aufgrund der Entartung zweier Zustände nicht berechnet werden. [a] 30 % A→A*-Beitrag. [t] 30-40 % T→T*-Betrag. [n] 25-40 % nπ^*-Beitrag. [p] 25-40 % $\pi\pi^*$-Beitrag.

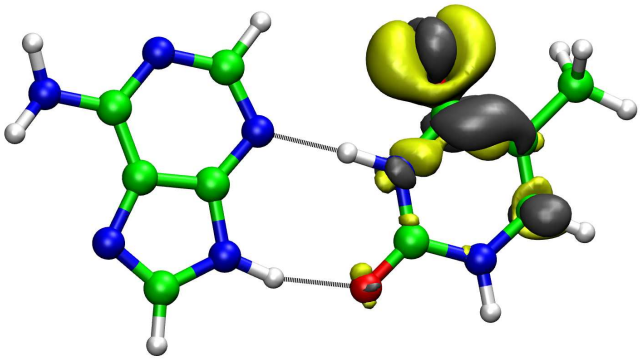


Abbildung 20: Differenzdichte der ersten vertikalen Anregung an der C_1-Struktur von Paar 32 im Grundzustand: Eine Zunahme der Elektronendichte beim Übergang vom Grundzustand in den angeregten Zustand ist grau dargestellt, eine Abnahme ist gelb dargestellt.

en die Geometrie des Thymins nur bei Paar 12 und Paar 31 der Gleichgewichtsstruktur im Grundzustand entspricht. Bei allen Paaren ist die Methylgruppe des Thymins in der C_s-Struktur um 60° gedreht.

nπ^*-Anregungen der Paare

Betrachtet man Tab. 11 bis 13, erkennt man, dass die tiefste Anregung bei allen betrachteten Strukturen der nπ^*-Übergang am Thymin ist. Dabei erfolgt die Anregung entweder aus dem HOMO–6, das ausschließlich am Thymin lokalisiert ist, oder aus dem HOMO–6 und dem HOMO–7, die in diesem Fall beide sowohl am Adenin als auch am Thymin lokalisiert sind. Ein Hinweis darauf, inwieweit letztere Übergänge tatsächlich Charge-Transfer-Charakter haben, ließe sich durch die Berechnung der Differenzdichten bzw. der Dipolmomente der angeregten Zustände klären. Da im Rahmen dieser Arbeit nicht für alle Paare Differenzdichten erhalten werden konnten, soll die Differenzdichte eines nπ^*-Zustandes, der aus dem HOMO–6 und dem HOMO–7 heraus stattfindet, exemplarisch anhand von Paar 32 dargestellt werden. Man erkennt in Abbildung 20, dass die Differenzdichte der tiefsten vertikalen Anregung von Paar 32 ausschließlich am Thymin lokalisiert ist und der Differenzdichte der nπ^*-Anregung des Thyminmonomers aus Abb. 19(a) entspricht. Obwohl die Anregung aus n-Orbitale stattfindet, die beide sowohl am Adenin als auch am Thymin lokalisiert sind, ist der Übergang also ausschließlich am Thymin lokalisiert. Ob das auch für die anderen Paare gilt, lässt sich nur durch weitere

Untersuchungen klären.

Man erkennt in Tab. 11 bis 13, dass die nπ^*-Anregung am Thymin bei den Paaren in C_1-Symmetrie Anregungsenergien zwischen 4,77 eV und 5,02 eV und eine verschwindend geringe Oszillatorstärke hat. Vergleicht man mit der nπ^*-Anregung des Thyminmonomers (vergl. Tab. 10), weichen die Anregungsenergien der Paare bis zu 0,15 eV ab. Vergleicht man weiterhin die Paare in C_1- und C_s-Symmetrie miteinander, stellt man fest, dass die Anregungsenergie der nπ^*-Anregung am Thymin durch die Randbedingungen an die Symmetrie um maximal 0,04 eV verändert wird.

Der nπ^*-Zustand am Adenin hat in den Paaren mit C_1-Symmetrie Anregungsenergien zwischen 5,14 eV und 5,44 eV und erwartungsgemäß ebenfalls eine geringe Oszillatorstärke. Bei Paar 31 bis 33 mischt der nπ^*-Zustand mit dem $\pi\pi^*$-Zustand am Adenin. Tab. 13 kann man entnehmen, dass der $\pi\pi^*$-Übergang bei Paar 31 bis 33 zwischen 17 % und 33 % zu dem nπ^*-Übergang beiträgt. Vergleicht man mit der Anregungsenergie des nπ^*-Zustandes am Adeninmonomer (vgl. Tab. 9), liegen die Anregungsenergien der Paare bis zu 0,29 eV höher. Nur bei Paar 23 entspricht die Anregungsenergie mit 5,14 eV praktisch der im Monomer. Bei den Paaren in C_s-Symmetrie weicht die Anregungsenergie der nπ^*-Anregung am Adenin um maximal 0,003 eV von der am entsprechenden Paar in C_1-Symmetrie ab.

$\pi\pi^*$-Anregungen der Paare

Die $\pi\pi^*$-Anregungen an Adenin und Thymin liegen schon in den Monomeren mit Abständen der Anregungsenergien von maximal 0,08 eV energetisch sehr nah beieinander (vgl. Tab. 9 und 10). Während die Anregungen am Adeninmonomer durch die Randbedingungen an die Symmetrie nur geringfügig beeinflusst werden, liegt die tiefste $\pi\pi^*$-Anregung des Thymins beim Übergangszustand um 0,10 eV tiefer als bei der Gleichgewichtsstruktur. Abhängig davon, ob man die Gleichgewichtsstruktur oder den Übergangszustand im Thymin betrachtet, ist die energetische Reihenfolge der $\pi\pi^*$-Anregungen in Adenin und Thymin daher schon bei den Monomeren unterschiedlich.

Die erste $\pi\pi^*$-Anregung am Adenin hat bei den C_1-Strukturen der Paare Anregungsenergien zwischen 5,06 eV und 5,27 eV. Die zweite $\pi\pi^*$-Anregung am Adenin liegt zwischen 5,24 eV und 5,27 eV. Vergleicht man mit dem Adeninmonomer in C_1-Symmetrie (vgl. Tab. 9), stellt man fest, dass die $\pi\pi^*$-Anregungen am Adenin durch die Paarbildung in jedem Fall abgesenkt werden. Bei Paar 31 bis 33 liegen die beiden Adeninanregungen zwischen 5,25 eV und 5,27 eV und sind jeweils entartet. Zudem mischen bei Paar 32 beide und bei Paar 31 nur der zweite $\pi\pi^*$-Übergang mit dem nπ^*-Übergang am Adenin. Die Anregungsener-

gien der $\pi\pi^*$-Anregungen am Adenin weichen bei den C_s-Strukturen der Paare maximal 0,05 eV von den Anregungsenergien an den C_1-Strukturen ab.

Die $\pi\pi^*$-Anregung am Thymin hat bei den Paaren mit C_1-Symmetrie Anregungsenergien zwischen 5,09 eV und 5,35 eV. Bei der Gleichgewichtsstruktur des Thyminmonomers beträgt die Anregungsenergie dieses Übergangs 5,28 eV (vgl. Tab. 10). Im Vergleich dazu wird die Anregungsenergie bei Paar 12, Paar 22 und Paar 32 erhöht, während sie bei den anderen Paaren abgesenkt wird. Bei Paar 12, Paar 21, Paar 22 und Paar 33 mischt die $\pi\pi^*$-Anregung am Thymin zudem mit einer $\pi\pi^*$-Anregung am Adenin. Insgesamt sind nur bei Paar 13 und Paar 23 die $\pi\pi^*$-Übergänge an Thymin und Adenin klar separiert. Bei allen anderen Paaren mischen entweder die $\pi\pi^*$-Anregungen an Thymin und Adenin oder die $\pi\pi^*$-Anregung und die $n\pi^*$-Anregung am Adenin miteinander.

Vergleicht man die Anregungsenergien der $\pi\pi^*$-Anregungen am Thymin bei den C_1- und den C_s-Strukturen der Paare, stellt man fest, dass sich diese bis zu 0,13 eV unterscheiden. Dabei muss man jedoch beachten, dass die C_s-Strukturen nur bei Paar 12 und Paar 31 die Konfiguration an der Methylgruppe haben, die der Gleichgewichtsstruktur des Thymins im Grundzustand entspricht. Bei allen anderen Paaren wird die Anregungsenergie bei der C_s-Struktur allein aufgrund der Drehung der Methylgruppe um 0,10 eV abgesenkt. Trägt man dem Rechnung, erhält man zwischen C_1- und C_s-Strukturen nur noch eine Differenz von maximal 0,03 eV in den Anregungsenergien.

In Ref. [10] wurden für Paar 11 und Paar 33 auf MP2-Niveau mit dem cc-pVDZ-Basissatz Strukturen erhalten, für die mit CC2 und dem cc-pVDZ-Basissatz vertikale Anregungsspektren berechnet wurden. Vergleicht man mit den hier erhaltenen Ergebnissen, stellt man fest, dass sich die Reihenfolge der vertikalen $\pi\pi^*$-Anregungen voneinander unterscheidet. Bei Paar 11 liegt die Anregung am Thymin in Ref. [10] zwischen den beiden Anregungen am Adenin, während sie in dieser Arbeit darunter liegt. Bei Paar 33 liegt die Anregung am Thymin in Ref. [10] über den Adeninanregungen, während sie in Tab. 11 dazwischen liegt. Das kann entweder ein Effekt des Basissatzes oder durch die in Ref. [10] leicht andere Struktur begründet sein. In jedem Fall bestätigt das die auch schon in Ref. [14] getroffene Vermutung, dass bei den AT-Basenpaaren sowohl geringe Strukturveränderung als auch die Verwendung eines anderen Basissatzes einen Einfluss auf die energetische Reihenfolge der vertikalen Anregungen haben kann.

3.4 Strukturen im angeregten Zustand

Die mit CC2 erhaltenen Grundzustandsstrukturen wurden mit CC2 und dem TZVPP-Basissatz im angeregten Zustand optimiert. Die Beschreibung der an-

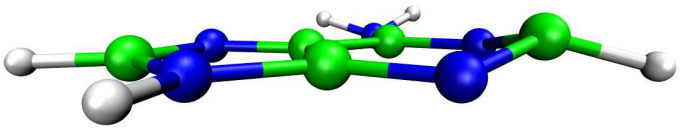
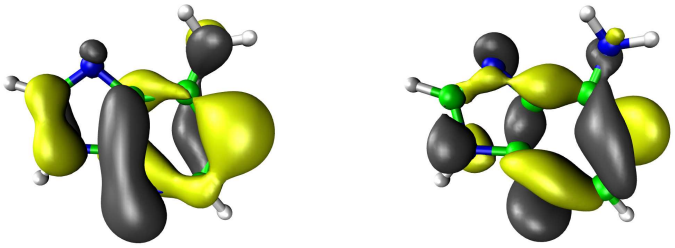


Abbildung 21: Gleichgewichtsstruktur von Adenin im ersten angeregten Zustand: Man erkennt, dass das C2 leicht pyramidalisiert ist und nicht mehr in der Ebene des Ringsystems liegt.



(a) HOMO–1 (b) HOMO–2

Abbildung 22: Besetzte Orbitale der Gleichgewichtsstruktur von Adenin im angeregten Zustand: (a) HOMO–1 (b) HOMO–2.

geregten Zustände erfolgte dabei im Rahmen der Antworttheorie. Bei den C_1-Strukturen wurde jeweils der tiefste angeregte Zustand und bei den Strukturen mit C_s-Symmetrie jeweils der niedrigste $\pi\pi^*$-Zustand optimiert. Die C_1-Strukturen der Monomere konnten durch die Berechnung eines harmonischen Schwingungsspektrums im angeregten Zustand als Gleichgewichtsstrukturen identifiziert werden.

3.4.1 Monomere

Für das Adeninmonomer wurde in C_1-Symmetrie die in Abbildung 21 dargestellte Struktur erhalten. Man erkennt, dass das C2 pyramidalisiert und der Sechsring damit nicht mehr planar ist. Die Struktur hat einen ∠(C2,N3,C4,C5)-Diederwinkel von 14°. Die Aminogruppe ist mit einem ∠(H14,N10,C6,C5)-Diederwinkel von 19° und einem ∠(H15,N10,C6,C5)-Diederwinkel von 156° stärker pyramidalisiert als im Grundzustand (vgl. Tab. 1).

Der Zustand, für den die Struktur des Adeninmonomers optimiert wurde, wird durch einen Übergang erreicht, der zu annähernd gleichen Anteilen aus dem HOMO–1 und dem HOMO–2 heraus stattfindet. Durch die Aufhebung der Symmetrie des Sechsrings haben diese beiden Orbitale nicht mehr eindeutig

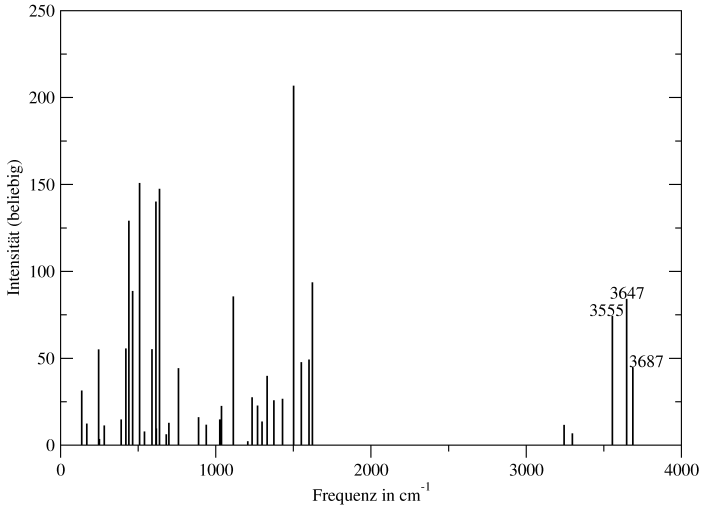


Abbildung 23: IR-Spektrum der Gleichgewichtsstruktur von Adenin im ersten angeregten nπ^*-Zustand.

n- oder π-Charakter, wie man in Abbildung 22 erkennt. In Ref. [12] wird mit DFT/MRCI eine ähnliche Struktur des Adeninmonomers als Gleichgewichtsstruktur eines gemischten n$\pi^*/\pi\pi^*$-Zustands vorgeschlagen. Die Differenzdichte des optimierten Zustands entspricht jedoch der Differenzdichte des tiefsten nπ^*-Zustands bei der Grundzustandsstruktur. Die Gesamtenergie des Systems liegt für die Gleichgewichtsstruktur im angeregten Zustand um 1,19 eV höher als bei der Gleichgewichtsstruktur des Grundzustands. Der optimierte Zustand hat eine vertikale Fluoreszenzenergie von 3,30 eV und wird damit bei der Relaxation um 0,66 eV abgesenkt. Ref. [12] gibt für die mit DFT/MRCI-optimierte Struktur eine vertikale Fluoreszenzenergie von 2,98 eV an.

Die in Abb. 21 dargestellte Struktur konnte durch Berechnung eines harmonischen Schwingungsspektrums im angeregten Zustand als Gleichgewichtsstruktur identifiziert werden. Das erhaltene IR-Spektrum ist in Abbildung 23 dargestellt. Man erkennt bei 3687 cm^{-1} die $\nu_a(NH_2)$-Mode, bei 3647 cm^{-1} die N9H12-Streckschwingung und bei 3555 cm^{-1} die $\nu_s(NH_2)$-Mode.

Für das Thyminmonomer wurde in C_1-Symmetrie die in Abbildung 24 dargestellte Struktur erhalten. Man erkennt, dass die Methylgruppe gegenüber dem Grundzustand um ca. 60° gedreht ist. Man findet $\angle$(H,C11,C5,C4)-Diederwinkel von 110°, 231°und 351°. Der Sechsring ist zudem nicht mehr ganz planar. N3 und C6 sind leicht pyramidalisiert, so dass H9 und H12 leicht aus der Ebe-

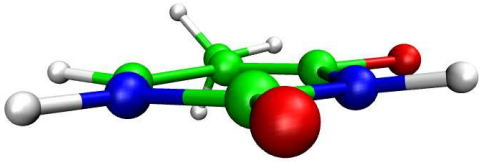


Abbildung 24: Gleichgewichtsstruktur von Thymin im ersten angeregten nπ^*-Zustand: Man erkennt, dass H9 und H12 leicht aus der Ebene des Ringsystems herausstehen und dass die Methylgruppe im Vergleich zur Grundzustandsstruktur um knapp 60° gedreht ist.

ne des Sechsrings heraus stehen: Sowohl der ∠(C2,N3,C4,H9)-Diederwinkel als auch der ∠(C5,C6,N1,H12)-Diederwinkel betragen 167°.

In der Rechnung wurde die Gleichgewichtsstruktur für den tiefsten nπ^*-Zustand erhalten. Dabei wird die Grundzustandsenergie um 1,48 eV erhöht. Mit einer vertikalen Fluoreszenzenergie von 2,34 eV wird der nπ^*-Zustand also bei der Relaxation insgesamt um 1,05 eV abgesenkt.

Die in Abb. 24 dargestellte Struktur konnte durch Berechnung eines harmonischen Schwingungsspektrums im angeregten Zustand als Gleichgewichtsstruktur identifiziert werden. Das erhaltene IR-Spektrum ist in Abbildung 25 dargestellt. Man erkennt bei 1668 cm^{-1} eine Mode, deren Hauptkomponente die C5C6-Streckschwingung ist. Diese Mode ist im Grundzustand kaum sichtbar, gewinnt aber aufgrund der starken Änderung der Elektronendichte über der C5C6-Bindung im angeregten Zustand im IR an Intensität. Bei 1734 cm^{-1} erkennt man die $\nu_2(CO)^t$-Mode an der C2O8-Bindung. Die $\nu_1(CO)^t$-Mode ist dagegen – wahrscheinlich aufgrund der starken Veränderung der Elektronendichte an der C4O10-Bindung – im Spektrum kaum mehr zu erkennen. Bei 3620 cm^{-1} erkennt man die N3H9-Streckschwingung und bei 3623 cm^{-1} die N1H7-Streckschwingung.

3.4.2 Paare – Lokale Anregungen am Adenin

Bei Paar 13 und Paar 22 wurde die Struktur sowohl in C_1- als auch in C_s-Symmetrie jeweils für einen Zustand optimiert, der über einen lokalen Übergang am Adenin erreicht wird.

Bei Paar 22 wurde in C_1-Symmetrie die Struktur für einen lokal angeregten nπ^*-Zustand am Adenin optimiert. Die Klassifizierung ergab sich dabei aus der Differenzdichte. Die vertikale Fluoreszenzenergie des optimierten Zustands beträgt 3,06 eV. Die Grundzustandsenergie wird bei der Optimierung um 1,42 eV

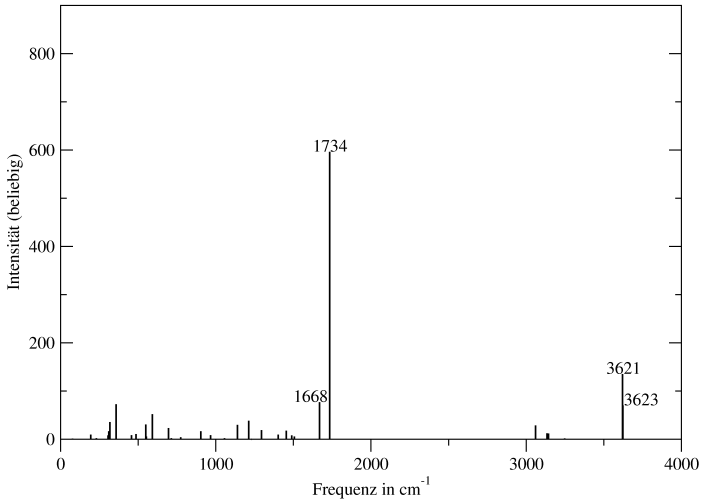


Abbildung 25: IR-Spektrum der Gleichgewichtsstruktur von Thymin im ersten angeregten $n\pi^*$-Zustand.

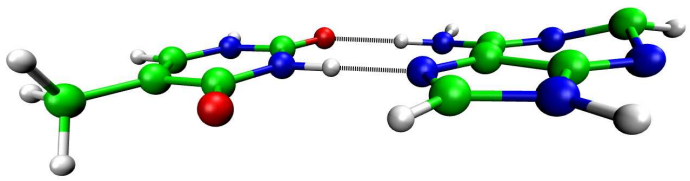


Abbildung 26: Gleichgewichtsstruktur von Paar 22 im ersten angeregten Zustand: Man erkennt, dass das $C2^a$ aus der Ebene des Ringsystems heraussteht.

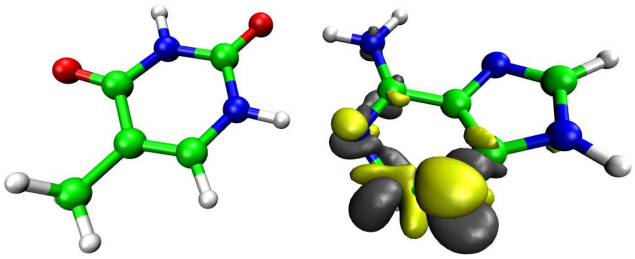


Abbildung 27: Differenzdichte der tiefsten Anregung an der C_1-Struktur von Paar 13, die bei der (nicht konvergierten) Geometrieoptimierung im angeregten Zustand erhalten wurde: Eine Zunahme der Elektronendichte beim Übergang vom Grundzustand in den angeregten Zustand ist grau dargestellt, eine Abnahme ist gelb dargestellt.

erhöht, so dass der optimierte Zustand insgesamt um 0,75 eV abgesenkt wird.

Bei der Optimierung wird die in Abbildung 26 dargestellte Struktur erhalten. Man erkennt, dass sich die Geometrie des Thymins gegenüber dem Grundzustand nicht merklich verändert. Der Sechsring des Thymins und der Fünfring des Adenins liegen zudem praktisch in einer Ebene: Man findet einen $\angle(C2^t,N^t3,N7^a,C5^a)$-Diederwinkel von unter 1°. Die Geometrie am Sechsring des Adenins entspricht in etwa der Struktur des Sechsrings beim Adeninmonomer im S_1. Mit einem $\angle(C2^a,N3^a,C4^a,C5^a)$-Diederwinkel von 17° ist das $C2^a$ bei Paar 22 etwas stärker pyramidalisiert als beim Adeninmonomer. Die Aminogruppe von Paar 22 weicht mit einem $\angle(H14^a,N10^a,C6^a,C5^a)$-Diederwinkel von 10° und einem $\angle(H15^a,N10^a,C6^a,C5^a)$-Diederwinkel von 169° im S_1 ungefähr doppelt so stark von der Planarität ab wie im Grundzustand (vgl. Tab. 1).

Bei Paar 13 wurde die Struktur in C_1-Symmetrie für einen Zustand optimiert, der hauptsächlich $\pi\pi^*$-Charakter am Adenin hat. In Abbildung 27 ist die Differenzdichte des optimierten Zustands dargestellt. Man erkennt, dass sich die Elektronendichte hauptsächlich im Bereich von $N1^a$, $C2^a$ und $N3^a$ ändert. Vergleicht man mit den Differenzdichten der vertikalen Anregungen am Adeninmonomer aus Abb. 18, erkennt man, dass sich der optimierte Zustand von Paar 13 keiner der Übergänge am Monomer zuordnen lässt. Offensichtlich mischen bei der Relaxation von Paar 13 im angeregten Zustand verschiedene Anregungen am Adenin miteinander.

Die Geometrieoptimierung von Paar 13 lief in Richtung einer Struktur, die in Ref. [12] für das Adeninmonomer als konische Durchschneidung (CI) mit

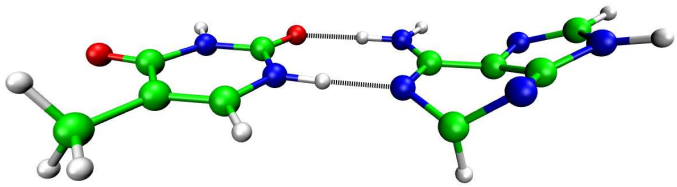


Abbildung 28: Struktur von Paar 13 im ersten angeregten Zustand, die bei der (nicht konvergierten) Geometrieoptimierung in C_1-Symmetrie erhalten wird: Man erkennt, dass der Sechsring des Adenins an $N1^a$ und $N3^a$ abknickt und die $C2^aH11^a$-Bindung annähernd orthogonal zur Ebene des Fünfrings verläuft. Die Struktur liegt in der Nähe einer CI mit dem Grundzustand.

dem Grundzustand vorgeschlagen wird. In der Umgebung einer CI hat die Wellenfunktion des Systems Multireferenzcharakter und kann mit CC2 nicht mehr adäquat beschrieben werden. Daher konnte die Geometrieoptimierung der C_1-Struktur nicht zur Konvergenz gebracht werden. Die (nicht konvergierte) Struktur, die bei der Geometrieoptimierung erhalten wurde, ist in Abbildung 28 abgebildet. Man erkennt, dass der Sechsring des Adenins an $N1^a$ und $N3^a$ stark abknickt und die $C2^aH11^a$-Bindung annähernd orthogonal zur Ebene des Fünfrings verläuft. Der Fünfring des Adenins behält zwar annähernd seine planare Struktur, doch liegt er durch die starke Verzerrung des Adenin-Sechsrings nicht mehr in der Ebene des Thyminrings. Die Struktur aus Abb. 28 hat eine um 3,89 eV höhere Gesamtenergie als die Gleichgewichtsstruktur im Grundzustand und man findet für den optimierten Zustand eine vertikale Fluoreszenzenergie von nur 0,25 eV.

3.4.3 Paare – Lokale Anregungen am Thymin

In C_1-Symmetrie wurde nur bei Paar 13 und Paar 22 die Struktur für einen lokal angeregten Zustand am Adenin optimiert. Die Strukturen aller anderen Paare relaxieren in C_1-Symmetrie in einem Zustand, der über einen lokalen Übergang am Thymin erreicht wird. Dabei hat der S_1 bei fünf Paaren $n\pi^*$- und bei Paar 31 gemischten $\pi\pi^*/n\pi^*$-Charakter. Paar 32 relaxiert im S_2, der $\pi\pi^*$-Charakter am Thymin hat. In C_s-Symmetrie wurde nicht nur bei Paar 13 und Paar 22, sondern auch bei Paar 12 die Struktur für einen $\pi\pi^*$-Zustand am Adenin optimiert. Alle anderen Paare relaxieren in C_s-Symmetrie in einem $\pi\pi^*$-Zustand am Thymin.

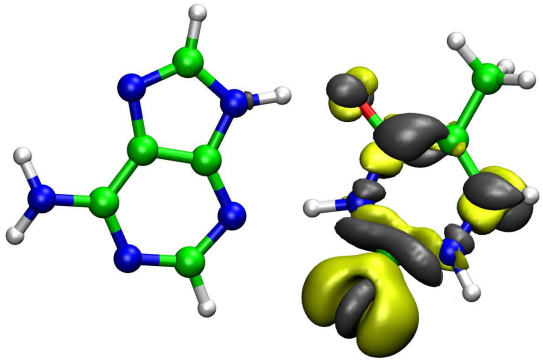
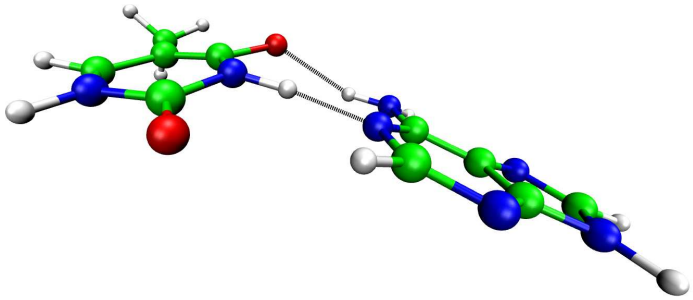


Abbildung 29: Differenzdichte der tiefsten Anregung an der Gleichgewichtsstruktur mit C_1-Symmetrie von Paar 31 im angeregten Zustand: Eine Zunahme der Elektronendichte beim Übergang vom Grundzustand in den angeregten Zustand ist grau dargestellt, eine Abnahme ist gelb dargestellt.

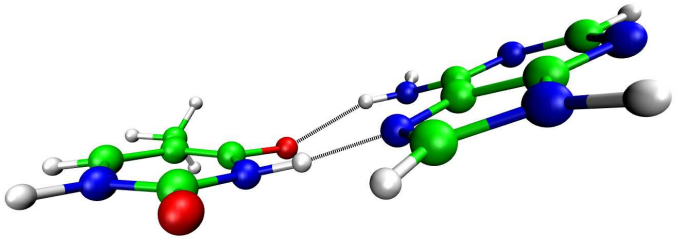
Bei Paar 11, Paar 21 und Paar 31 wird die Bindungsstelle 1 am Thymin besetzt. Die Differenzdichte des nπ^*-Zustands, der bei Paar 11 und Paar 21 in C_1-Symmetrie optimiert wurde, entspricht der Differenzdichte des tiefsten nπ^*-Zustands beim Thyminmonomer aus Abb. 19(a). Betrachtet man dagegen die Differenzdichte des tiefsten nπ^*-Zustands von Paar 31 im angeregten Zustand in Abbildung 29, erkennt man, dass die Änderung der Elektronendichte bei Paar 31 nicht hauptsächlich an $O10^t$, sondern an $O8^t$ stattfindet. Die Anregung bei Paar 31 findet aus Orbitalen heraus statt, die weder eindeutigen n- noch π-Charakter haben, so dass man in Abb. 29 im Ringsystem eine Änderung der Elektronendichte findet, die Beiträge mit $\pi\pi^*$-Charakter hat. Bei Paar 31 liegen schon im Grundzustand ein nπ^*- und ein $\pi\pi^*$-Zustand mit einer Differenz von nur 0,07 eV deutlich näher beieinander als bei allen anderen Paaren (vgl. Tab. 11 sowie Tab. 12 und Tab. 13), so dass diese beiden Zustände bei der Optimierung im angeregten Zustand leicht mischen können.

Bei der Relaxation im angeregten Zustand wird die Grundzustandsenergie von Paar 11 um 1,58 eV, die von Paar 21 um 1,50 eV und die von Paar 31 um 1,77 eV angehoben. Die vertikalen Fluoreszenzenergien des tiefsten nπ^*-Zustands betragen 2,33 eV bei Paar 11 und 2,41 eV bei Paar 21. Bei der Optimierung wird dieser Zustand also sowohl bei Paar 11 als auch bei Paar 21 insgesamt um 1,04 eV abgesenkt. Bei Paar 31 beträgt die vertikale Fluoreszenzenergie des optimierten Zustandes 2,58 eV.

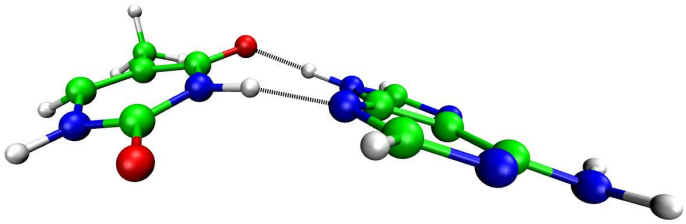
Bei allen Paaren ist bei der Grundzustandsstruktur die tiefste vertikale Anre-



(a) Paar 11



(b) Paar 21



(c) Paar 31

Abbildung 30: Gleichgewichtsstrukturen von Paar 11, Paar 21 und Paar 31 im ersten angeregten Zustand: Man erkennt, dass die Paare an der Wasserstoffbrücke stark abknicken und dass H9 und H12 nicht mehr in der Ebene des Thyminrings liegen.

gung der $n\pi^*$-Übergang am Thymin. Dabei findet an $O10^t$ eine starke Verschiebung der Elektronendichte statt (vgl. Abb. 19(a)). Bei Paar 11, Paar 21 und Paar 31 bildet das $O10^t$ die OH-Brücke aus. Daher ist bei diesen drei Paaren die Strukturänderung bei Optimierung einer Thyminanregung größer als bei den anderen Paaren. Die Strukturen von Paar 11, Paar 21 und Paar 31, die bei den Geometrieoptimierungen erhalten wurden, sind in Abbildung 30 dargestellt. Man erkennt, dass die Strukturen aller drei Paare an den Wasserstoffbrücken stark abknicken. Die Struktur des Adenins verändert sich im Vergleich zur Grundzustandsstruktur nur geringfügig. Das Ringsystem des Adenins ist weiterhin planar, während die Aminogruppe leicht pyramidalisiert ist.

Die Strukturen des Thymins zeigen bei den drei Paaren im angeregten Zustand weitere Gemeinsamkeiten: Wie bei der Gleichgewichtsstruktur des Thyminmonomers im S_1 sind $N3^t$ und $C6^t$ pyramidalisiert, so dass $H9^t$ und $H12^t$ nicht mehr in der Ebene des Thyminrings liegen. Dabei stehen die Protonen jedoch jeweils zu unterschiedlichen Seiten aus der Ebene heraus: Paar 11 hat an $N3^t$ einen Diederwinkel von 201° und an $C6^t$ einen Diederwinkel von 163°.[1] Paar 21 hat einen $N3^t$-Diederwinkel von 157° und einen $C6^t$-Diederwinkel von 192°. Während die Protonen im Monomer auf der gleichen Seite des Ringsystems stehen, befinden sie sich bei Paar 11 und Paar 21 jeweils auf unterschiedlichen Seiten. Paar 31 hat an $N3^t$ einen Diederwinkel von 188° und an $C6^t$ einen Diederwinkel von 211°. Damit stehen $H9^t$ und $H12^t$ bei Paar 31 im Vergleich zum Monomer beide jeweils auf der anderen Seite des Rings. Zudem ist der Thyminring bei Paar 31 aufgrund der stärkeren Elektronendichteänderung im Ringsystem deutlich weniger planar als bei Paar 11 und Paar 21.

Die Methylgruppe von Paar 11 ist im Vergleich zum Grundzustand um knapp 60° gedreht. Das entspricht der Gleichgewichtsstruktur des Thyminmonomers im angeregten Zustand. Die Geometrie der Methylgruppe von Paar 21 hat sich im Vergleich zum Grundzustand jedoch kaum verändert. Bei Paar 31 hat sich die Methylgruppe teilweise gedreht, so dass ein Proton fast senkrecht zur Ringebene des Thymins steht.

Bei Paar 23 und Paar 33 relaxieren die Strukturen in C_1-Symmetrie im tiefsten $n\pi^*$-Zustand am Thymin. Die Charakterisierung erfolgte dabei anhand der Differenzdichte. Man erhält eine vertikale Fluoreszenzenergie von 2,32 eV bei Paar 23 und von 2,34 eV bei Paar 33. Das entspricht nahezu der vertikalen Fluoreszenzenergie des Thyminmonomers im S_1 von 2,34 eV. Die Grundzustandsenergie wird bei Paar 23 um 1,52 eV und bei Paar 33 um 1,50 eV erhöht,

[1] Angegeben wird an $N3^t$ jeweils der $\angle(C2^t,N3^t,C4^t,H9^t)$-Diederwinkel und an $C6^t$ der $\angle(C5^t,C6^t,N1^t,H12^t)$-Diederwinkel.

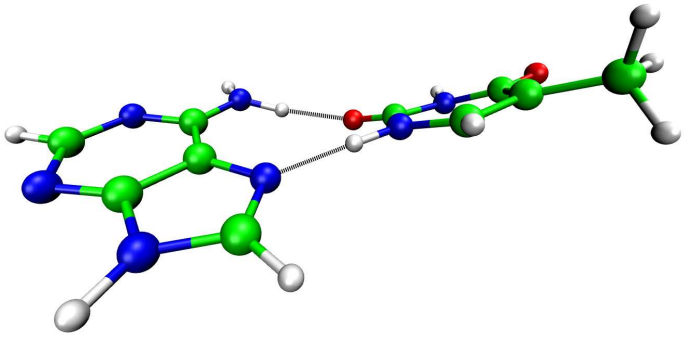


Abbildung 31: Gleichgewichtsstruktur von Paar 23 im ersten angeregten Zustand: Man erkennt, dass sich die Struktur durch eine gedrehte Methylgruppe von der Grundzustandsstruktur in Abb. 3 unterscheidet und dass H9 und H12 nicht mehr ganz in der Ebene des Thyminrings liegen.

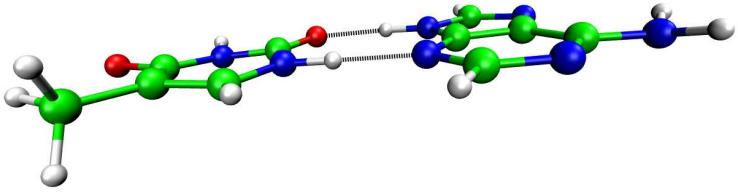


Abbildung 32: Gleichgewichtsstruktur von Paar 33 im ersten angeregten Zustand: Man erkennt, dass sich die Struktur durch eine gedrehte Methylgruppe von der planaren Grundzustandsstruktur unterscheidet und dass H9 und H12 nicht mehr ganz in der Ebene des Thyminrings liegen.

so dass der optimierte Zustand bei Paar 23 um 1,06 eV und bei Paar 33 um 1,07 eV abgesenkt wird.

Die Gleichgewichtsstrukturen von Paar 23 und Paar 33 im angeregten Zustand sind in Abbildung 31 und Abbildung 32 dargestellt. Man erkennt, dass sich die Strukturen durch eine gedrehte Methylgruppe von den Grundzustandsstrukturen unterscheiden und dass $H9^t$ und $H12^t$ nicht mehr ganz in der Ebene des Thyminrings liegen. Das entspricht genau den Strukturveränderungen des Thyminmonomers bei der Relaxation im tiefsten $n\pi^*$-Zustand. Darüber hinaus entsprechen die Strukturen der beiden Paare weitgehend den Strukturen im Grundzustand. Paar 23 ist schon im Grundzustand mit einem $\angle(C6^aC5^aC2^tN1^t)$-Diederwinkel von 155° deutlich verdreht. Im angeregten Zustand beträgt der $\angle(C6^aC5^aC2^tN1^t)$-Diederwinkel 157° und weicht damit nur unwesentlich von dem Diederwinkel im Grundzustand ab. Bei Paar 33 liegen die Ringsysteme von Adenin und Thymin im angeregten Zustand wie im Grundzustand praktisch in einer Ebene.

Bei Paar 12 relaxiert die C_1-Struktur ebenfalls im tiefsten $n\pi^*$-Zustand am Thymin. Man erhält eine vertikale Fluoreszenzenergie von 2,37 eV – ähnlich der im Thyminmonomer. Die Grundzustandsenergie von Paar 21 wird bei der Optimierung um 1,58 eV erhöht. Die Strukturveränderung bei der Relaxation von Paar 21 im angeregten Zustand ist gering. Im angeregten Zustand ist die Methylgruppe gegenüber dem Grundzustand *nicht* verdreht und die Monomerringsysteme liegen weiterhin in einer Ebene. Die Gleichgewichtsstruktur von Paar 12 im S_1 ist hier daher nicht dargestellt. Paar 12 besetzt die Bindungsstelle 2 im Thymin, so dass das $H9^t$ die NH-Brücke ausbildet. Offensichtlich wird durch den Einfluss der Wasserstoffbrücke die Pyramidalisierung von $N3^t$ und $C6^t$ bei der Relaxation im angeregten Zustand verhindert.

Bei Paar 32 relaxiert die C_1-Struktur im zweiten angeregten Zustand, der $\pi\pi^*$-Charakter am Thymin hat. Die Differenzdichte dieser Anregung entspricht der am Thyminmonomer aus Abb. 19(b). Man erhält eine vertikale Fluoreszenzenergie des S_2 von 4,03 eV. Die Grundzustandsenergie wird bei der Optimierung um 0,46 eV erhöht, so dass der optimierte $\pi\pi^*$-Zustand bei der Relaxation nur um 0,42 eV abgesenkt wird. Die Struktur von Paar 32 verändert sich bei der Relaxation im S_2 nur geringfügig. Wie bei Paar 21 ist die Methylgruppe gegenüber dem Grundzustand *nicht* verdreht und die Monomerringsysteme liegen weiterhin in einer Ebene. Aufgrund der geringen Strukturveränderung bei der Relaxation im angeregten Zustand und der verhältnismäßig geringen Absenkung der Energie des optimierten Zustandes lässt sich nicht ausschließen, dass

die erhaltene Struktur von Paar 32 ein Übergangszustand im S_2 ist.

3.4.4 Wasserstoffbrücken

	C_1		C_s	
	N···H	O···H	N···H	O···H
Paar 11	1,76	2,09	1,72	1,74
Paar 12	1,74	1,83	1,73	1,72
Paar 13	—[1]	—[1]	1,72	1,67
Paar 21	1,74	2,15	1,79	1,73
Paar 22	1,73	1,88	1,69	1,76
Paar 23	1,81	1,84	1,72	1,85
Paar 31	1,73	1,58	1,72	1,61
Paar 32	1,76	1,85	1,75	1,83
Paar 33	1,81	1,73	1,69	1,77

Tabelle 14: Mit CC2 berechnete Bindungslängen (in Å) der H-Brücken im angeregten Zustand. [1]Bei Paar 13 konnte in C_1-Symmetrie keine konvergierte Struktur erhalten werden.

Tabelle 14 sind die Längen der Wasserstoffbrücken für die Gleichgewichtsstrukturen im angeregten Zustand zu entnehmen. Dabei wurden in C_s-Symmetrie die Gleichgewichtsstrukturen für den tiefsten $\pi\pi^*$-Zustand ermittelt. In C_1-Symmetrie wurde bei sieben Paaren die Gleichgewichtsstruktur des S_1, bei Paar 32 dagegen die des S_2 erhalten. Die Längen der Wasserstoffbrücken im angeregten Zustand sollen im Folgenden mit den Längen der Wasserstoffbrücken im Grundzustand aus Tab. 3 verglichen werden.

In C_s-Symmetrie wurde bei Paar 12, Paar 13 und Paar 22 eine $\pi\pi^*$-Anregung am Adenin als S_1 erhalten. Alle H-Brücken werden in diesem Fall bei der Relaxation im angeregten Zustand kürzer. Die OH-Brücke wird 0,16–0,18 Å kürzer, während die Länge der NH-Brücke um maximal 0,08 Å abnimmt.

Bei Paar 22 wurde in C_1-Symmetrie die $n\pi^*$-Anregung am Adenin als S_1 erhalten. Bei der Relaxation im $n\pi^*$-Zustand am Adenin werden die Längen der H-Brücken weniger stark beeinflusst als bei der Relaxation im $\pi\pi^*$-Zustand am Adenin: Die OH-Brücke wird nur um 0,08 Å und die NH-Brücke nur um 0,02 Å kürzer. Die Optimierung des $\pi\pi^*$-Zustands am Adenin bei der C_1-Struktur von Paar 13 konnte nicht zur Konvergenz gebracht werden.

Paar 11, Paar 21 und Paar 31 besetzen die Bindungsstelle 1 im Thymin. Entsprechend bildet das $O10^t$ die OH-Brücke aus. Bei Paar 11 und Paar 21 wird die C_1-Struktur für einen $n\pi^*$-Zustand am Thymin optimiert, bei dem an $O10^t$ Elektronendichte aus einem n-Orbital abgezogen wird (vgl. Abb. 19(a)). Dadurch wird die OH-Bindung deutlich destabilisiert: Die OH-Bindung ist im angeregten Zustand 0,22 Å bzw. 0,23 Å länger als im Grundzustand. Die Länge der NH-Brücke verändert sich dagegen nur um 0,01 Å.

Bei Paar 31 wird die C_1-Struktur für einen gemischten $n\pi^*/\pi\pi^*$-Zustand am Thymin optimiert, bei dem hauptsächlich an $O8^t$ Elektronendichte abgezogen wird (vgl. Abb. 29). An $O10^t$ nimmt die Elektronendichte im angeregten Zustand eher zu. Daher wird die OH-Bindung bei Paar 31 im angeregten Zustand um 0,20 Å verkürzt. Die Länge der NH-Brücke nimmt leicht um 0,05 Å ab.

In C_s-Symmetrie wird bei Paar 11, Paar 21 und Paar 31 jeweils der $\pi\pi^*$-Zustand am Thymin optimiert, bei dem an $O10^t$ die Elektronendichte zunimmt (vgl. Abb. 19(b)). Daher wird die OH-Brücke in diesem Fall 0,13-0,19 Å verkürzt. Die Länge der NH-Brücke ändert sich um maximal 0,08 Å.

Paar 23 und Paar 33 binden im Thymin an $O8^t$ und $H7^t$. In C_1-Symmetrie wird bei diesen beiden Paaren ein $n\pi^*$-Zustand am Thymin optimiert. Bei der zugehörigen Anregung ändert sich die Elektronendichte an $O8^t$ und $H7^t$ kaum (vgl. Abb. 19(a)). Entsprechend verändert sich auch die Länge der H-Brücken um maximal 0,02 Å.

In C_s-Symmetrie wird bei Paar 23 und Paar 33 ein lokal angeregter $\pi\pi^*$-Zustand am Thymin optimiert. Die Länge der OH-Brücke verändert sich dabei praktisch nicht, während die NH-Brücke bei beiden Paaren ca. 0,10 Å kürzer wird. Das ist darin begründet, dass an der $H7^tN1^t$-Bindung bei der $\pi\pi^*$-Anregung Elektronendichte abgezogen wird (vgl. Abb. 19(b)) und das $H7^t$ damit eine größere positive Partialladung besitzt.

Bei Paar 12 wird in C_s-Symmetrie ein lokal angeregter $\pi\pi^*$-Zustand am Adenin als S_1 erhalten (s. o.), in C_1-Symmetrie dagegen ein $n\pi^*$-Zustand am Thymin. Die Struktur bleibt in C_1-Symmetrie weitgehend planar. Auch die Länge der Wasserstoffbrücken ändert sich eher geringfügig: Die OH-Brücke wird um 0,06 Å und die NH-Brücke um 0,01 Å kürzer.

Bei Paar 32 wird sowohl in C_s- als auch in C_1-Symmetrie ein $\pi\pi^*$-Zustand am Thymin optimiert. Die Änderung der Wasserstoffbrückenlängen ist dementsprechend ähnlich: In C_1-Symmetrie wird die NH-Brücke 0,02 Å kürzer, die OH-Brücke 0,05 Å länger. In C_s-Symmetrie wird die NH-Brücke 0,03 Å kürzer und die OH-Brücke 0,03 Å länger.

3.5 Vertikale Anregungen der Strukturen im angeregten Zustand

Für die Strukturen der Paare sowie der Monomere im angeregten Zustand wurden – ebenfalls mit CC2 und dem TZVPP-Basissatz im Rahmen der Antworttheorie – die Anregungsenergien der tiefliegenden elektronischen Übergänge berechnet. Für alle betrachteten Übergänge an den Strukturen im angeregten Zustand wurden aus Zeitgründen keine Oszillatorstärken berechnet.

3.5.1 Monomere

GZ				EX			
C_1		C_s		C_1		C_s	
ΔE	Übergang[1]	ΔE	Übergang[1]	ΔE	Übergang[1]	ΔE	Übergang[1]
5,15	$n\pi^*$	5,21	$n\pi^*$	3,30	$\pi\pi^*/n\pi^{*2}$	4,55	$\pi\pi^*$
5,27	$\pi\pi^*$	5,26	$\pi\pi^*$	4,51	$\pi\pi^*/n\pi^{*2}$	4,67	$n\pi^*$
5,33	$\pi\pi^*$	5,33	$\pi\pi^*$	4,69	$\pi\pi^*/n\pi^{*2}$	4,99	$\pi\pi^*$
5,79	$n\pi^*$	5,82	$n\pi^*$	5,05	$\pi\pi^*/n\pi^{*2}$	5,64	$n\pi^*$
6,18	$n\pi^*$	—[3]	—[3]	5,21	$n\pi^*$	6,03	$n\pi^*$
—[3]	—[3]	6,49	$\pi\pi^*$	—[3]	—[3]	6,10	$\pi\pi^*$

Tabelle 15: Anregungsenergien (ΔE) in eV der vertikalen Anregungen von Adenin im angeregten Zustand (EX) im Vergleich mit denen der Grundzustandsstruktur (GZ) in C_1- sowie in C_s-Symmetrie. [1]Die Klassifizierung der Übergänge erfolgt anhand der beteiligten Orbitale. [2]Die Anregung erfolgt aus zwei Orbitalen, die beide gemischten Charakter haben. [3]Wurde nicht berechnet.

Beim Adeninmonomer liegen bei der Gleichgewichtsstruktur des Grundzustands die ersten beiden $\pi\pi^*$-Zustände und der tiefste $n\pi^*$-Zustand energetisch nah beieinander, während die darüber liegenden Anregungen deutlich höher liegen (vgl. Abschnitt 3.3.1). Im Folgenden soll untersucht werden, ob sich die energetischen Abstände der tiefliegenden Anregungen bei der Relaxation im angeregten Zustand verändern. Dazu wurden für die Strukturen des Adeninmonomers im angeregten Zustand in C_1-Symmetrie die ersten fünf elektronischen Übergänge und in C_s-Symmetrie die ersten drei $\pi\pi^*$- und $n\pi^*$-Anregungen berechnet.

Die Anregungsenergien der berechneten Übergänge sind in Tabelle 15 im Vergleich mit den Anregungsenergien der Übergänge an den Grundzustands-

strukturen aufgeführt. Die Klassifizierung der Übergänge erfolgte dabei anhand der beteiligten Orbitale. Die ersten vier Übergänge an der C_1-Struktur im angeregten Zustand erfolgen aus dem HOMO–1 und dem HOMO–2 heraus, die in Abb. 22 dargestellt sind. Diese Orbitale haben beide weder eindeutigen n- noch π-Charakter, so dass die daraus erfolgenden Anregungen als gemischte $\pi\pi^*/n\pi^*$-Übergänge klassifiziert wurden.

Im Folgenden werden die Anregungsenergien an den Adeninstrukturen des angeregten Zustands mit denen an den Grundzustandsstrukturen verglichen. Man erkennt in Tab. 15, dass bei der C_1-Struktur die Anregungsenergie des tiefsten angeregten Zustands durch die Relaxation um 1,85 eV rotverschoben wird. Die vertikalen Anregungsenergien der darüber liegenden vier Anregungen werden um 0,6 eV bis 1,0 eV rotverschoben. Da die Grundzustandsenergie bei der Relaxation der C_1-Struktur um 1,19 eV angehoben wird, wird insgesamt nur der tiefste Zustand energetisch abgesenkt, während die darüber liegenden Zustände energetisch angehoben werden. Die Energie des zweiten angeregten Zustands wird um 0,43 eV und damit weniger stark angehoben als die des dritten angeregten Zustand (0,55 eV), so dass die zweite und dritte Anregung bei der C_1-Struktur des angeregten Zustands energetisch weiter auseinander liegen als bei der Grundzustandsstruktur.

Bei der C_s-Struktur wurde der erste $\pi\pi^*$-Zustand mit einer vertikalen Fluoreszenzenergie von 4,55 eV als S_1 erhalten, während der S_1 bei der Grundzustandsstruktur ein $n\pi^*$-Zustand ist. Die Grundzustandsenergie wird bei der Relaxation der C_s-Struktur nur um 0,39 eV und damit deutlich weniger angehoben als bei der C_1-Struktur. Die vertikale Anregungsenergie der tiefsten $n\pi^*$-Anregung wird bei der C_s-Struktur um 0,54 eV rotverschoben, die des zweiten $\pi\pi^*$-Zustandes um 0,34 eV. Bei der Relaxation der C_s-Struktur im $\pi\pi^*$-Zustand wird also auch der tiefste $n\pi^*$-Zustand insgesamt energetisch abgesenkt. Die Energiedifferenzen zwischen den ersten drei Anregungen sind auch bei der C_s-Struktur im angeregten Zustand größer als im Grundzustand.

Beim Thyminmonomer liegen bei der Gleichgewichtsstruktur des Grundzustands der erste $\pi\pi^*$-Zustand und der tiefste $n\pi^*$-Zustand energetisch nah beieinander (vgl. Abschnitt 3.3.1). Um zu untersuchen, ob sich die energetischen Abstände der tiefliegenden Anregungen bei der Relaxation im angeregten Zustand verändern, wurden in C_1-Symmetrie die ersten vier Übergänge und in C_s-Symmetrie die ersten beiden $\pi\pi^*$- und $n\pi^*$-Übergänge für die Strukturen des Thyminmonomers im angeregten Zustand berechnet.

Die Anregungsenergien der berechneten Übergänge sind in Tabelle 16 im Vergleich mit den Anregungsenergien an der Gleichgewichtsstruktur im Grund-

		EX			
GZ		C_1		C_s	
ΔE	Übergang[1]	ΔE	Übergang[1]	ΔE	Übergang[1]
4,87	nπ^*	2,34	nπ^*	4,14	nπ^*
5,28	$\pi\pi^*$	3,61	$\pi\pi^*$	4,30	$\pi\pi^*$
6,24	nπ^*	4,64	$\pi\pi^*$	5,52	nπ^*
6,38	$\pi\pi^*$	4,94	nπ^*	5,53	$\pi\pi^*$

Tabelle 16: Anregungsenergien (ΔE) in eV der vertikalen Anregungen von Thymin im angeregten Zustand (EX) in C_1- sowie in C_s-Symmetrie im Vergleich mit denen der Gleichgewichtsstruktur im Grundzustandsstruktur (GZ). In C_s-Symmetrie wurde im angeregten Zustand die Gleichgewichtsstruktur für tiefsten $\pi\pi^*$-Zustand (S_2) erhalten. [1]Die Klassifizierung der Übergänge erfolgt anhand der beteiligten Orbitale.

zustand aufgeführt. Da im angeregten Zustand in C_1-Symmetrie die Gleichgewichtsstruktur für den tiefsten nπ^*-Zustand und in C_s-Symmetrie die Gleichgewichtsstruktur für den tiefsten $\pi\pi^*$-Zustand erhalten wurde, kann man die Anregungsenergien dieser beiden Strukturen nicht direkt miteinander vergleichen.

Bei der Relaxation der C_1-Struktur im nπ^*-Zustand wird die Grundzustandsenergie um 1,48 eV erhöht. Die Energie des tiefsten nπ^*-Zustands wird insgesamt um 1,05 eV, die des tiefsten $\pi\pi^*$-Zustands um 0,19 eV abgesenkt. Die Energie des zweiten nπ^*-Zustands wird um 0,19 eV angehoben, während die des zweiten $\pi\pi^*$-Zustands um 0,26 eV abgesenkt wird, so dass diese beiden Anregungen ihre energetische Reihenfolge tauschen. Die energetische Lücke zwischen zweiter und dritter Anregung ist bei der C_1-Struktur mit ca. 1 eV im angeregten Zustand ähnlich groß wie im Grundzustand.

Bei der Relaxation der C_s-Struktur im $\pi\pi^*$-Zustand steigt die Grundzustandsenergie nur um 0,53 eV. Der tiefste nπ^*-Zustand wird dabei um 0,20 eV, der tiefste $\pi\pi^*$-Zustand um 0,45 eV abgesenkt. Die darüber liegenden Anregungen werden ebenfalls um ca. 0,2–0,3 eV abgesenkt. Die energetische Lücke zwischen zweiter und dritter Anregung ist mit ca. 1,2 eV bei der C_s-Struktur im angeregten Zustand sogar größer als im Grundzustand.

3.5.2 Paare

Für die Strukturen der Paare im angeregten Zustand wurden in C_1-Symmetrie jeweils die Anregungsenergien der ersten fünf Übergänge aus dem Grundzustand und in C_s-Symmetrie die Anregungsenergien der ersten drei $\pi\pi^*$- und der ersten beiden $n\pi^*$-Übergänge berechnet.

Relaxation in lokal am Adenin angeregtem Zustand

Bei Paar 22 und Paar 31 relaxiert sowohl die C_1- als auch die C_s-Struktur in einem lokal am Adenin angeregten Zustand. Die Anregungsenergien der tiefsten Übergänge an den Strukturen dieser beiden Paare im angeregten Zustand sind Tabelle 17 zu entnehmen. Weiterhin relaxiert die C_s-Struktur von Paar 12 in einem Zustand mit $\pi\pi^*$-Charakter am Adenin. Die Anregungsenergien dieses Paares im angeregten Zustand sind in Tabelle 19 aufgeführt.

	C_1			C_s		
	ΔE	Übergang[1]		ΔE	Übergang[1]	
Paar 22	3,06	$\pi\pi^{*n}$	(A→A*)	4,42	$\pi\pi^*$	(A→A*)
	4,17	$\pi\pi^{*n}$	(A→A*)	4,70	$n\pi^*$	(A→A*)
	4,59	$\pi\pi^{*n}$	(A→A*)	4,80	$n\pi^*$	(T→T*)
	4,83	$n\pi^*$	(A-T→T*)	4,91	$\pi\pi^*$	(A→A*)
	4,95	$n\pi^*$	(A-T→A*)	5,20	$\pi\pi^*$	(T→T*)
Paar 13[c]	0,25	$\pi\pi^*$	(A→A*)	4,25	$\pi\pi^*$	(A→A*)
	2,03	$\pi\pi^*$	(A→A*)	4,80	$n\pi^*$	(A→A*)
	2,83	$\pi\pi^{*n}$	(A→A*)	4,85	$n\pi^*$	(T→T*)
	3,32	$\pi\pi^*$	(A→A*)	4,90	$\pi\pi^*$	(A→A*)
	3,90	$\pi\pi^*$	(T→A*)	5,06	$\pi\pi^*$	(T→T*)

Tabelle 17: Anregungsenergien (ΔE) in eV der vertikalen Anregungen an den Strukturen von Paar 22 und Paar 13, die bei den Geometrieoptimierungen im angeregten Zustand erhalten wurden. [1]Die Klassifizierung der Übergänge erfolgt anhand der beteiligten Orbitale. [c] Die C_1-Struktur liegt in der Nähe einer CI mit dem Grundzustand und konnte nicht zur Konvergenz gebracht werden. [n] 20-30 % $n\pi^*$-Beitrag.

Die ersten drei Anregungen an der C_1-Struktur von Paar 22 im S_1 erfolgen aus dem HOMO, dem HOMO–1 und dem HOMO–3. Das HOMO–1 hat dabei überwiegend π-Charakter und das HOMO–3 überwiegend n-Charakter.

Wie beim Adeninmonomer mischen diese beiden Orbitale bei Paar 22 leicht. Entsprechend der Charakterisierung aus Tab. 17 haben die ersten drei Anregungen von Paar 22 daher gemischten $\pi\pi^*/n\pi^*$-Charakter. Darüber liegen zwei $n\pi^*$-Anregungen, bei denen Übergänge am Adenin und Thymin mischen. Charakterisiert man die tiefste Anregung von Paar 22 jedoch anhand der Differenzdichte, stellt man fest, dass Paar 22 im tiefsten $n\pi^*$-Zustand am Adenin relaxiert (vgl. Abschnitt 3.4.2). Bei der Relaxation wird die Grundzustandsenergie von Paar 22 um 1,42 eV angehoben. Die Anregungsenergie des $n\pi^*$-Zustands am Adenin wird bei der Relaxation von Paar 22 also insgesamt um 0,75 eV und damit etwas stärker abgesenkt als beim Adeninmonomer (0,66 eV).

Bei der C_1-Struktur von Paar 13 läuft die Optimierung des tiefsten $\pi\pi^*$-Zustands am Adenin in Richtung einer CI mit dem Grundzustand. Das lässt sich auch an der sehr geringen vertikalen Fluoreszenzenergie von nur 0,25 eV erkennen. Die Grundzustandsenergie wird bei der Optimierung von Paar 13 um 3,89 eV angehoben. Bei der (nicht konvergierten) Struktur von Paar 13 findet man weitere tiefliegende $\pi\pi^*$-Anregungen mit Anregungsenergien von unter 4 eV, darunter auch eine $\pi\pi^*$-Anregung mit Charge-Transfer-Charakter mit einer Anregungsenergie von 3,90 eV.

In C_s-Symmetrie wurde bei Paar 22, Paar 13 und Paar 12 der tiefste $\pi\pi^*$-Zustand am Adenin optimiert. Dabei wird die Gesamtenergie von Paar 22 um 0,36 eV, die von Paar 13 um 0,47 eV und die von Paar 12 um 0,45 eV angehoben. Die vertikale Fluoreszenzenergie des $\pi\pi^*$-Zustands am Adenin liegt bei diesen drei Paaren zwischen 4,25 eV und 4,42 eV, so dass dieser Zustand insgesamt um 0,42 eV bis 0,49 eV abgesenkt wird. Die energetische Reihenfolge der darüber liegenden Anregungen ist bei den drei Paaren jeweils gleich. Zwischen 4,70 eV und 4,80 eV findet man die $n\pi^*$-Anregung am Adenin, zwischen 4,80 eV und 4,85 eV die $n\pi^*$-Anregung am Thymin. Darüber liegt jeweils eine $\pi\pi^*$-Anregung am Adenin bei ca. 4,9 eV und eine $\pi\pi^*$-Anregung am Thymin bei über 5 eV.

Relaxation in lokal am Thymin angeregtem Zustand

Tabelle 18 bis 20 sind die tiefliegenden Anregungen der Paare zu entnehmen, bei denen die C_1-Struktur für einen lokal am Thymin angeregten Zustand optimiert wurde. Dabei sind in Tab. 18 die Paare aufgeführt, die über Bindungsstelle 1 am Thymin binden, in Tab. 19 die Paare, die über Bindungsstelle 2 am Thymin binden, und in Tab. 20 die Paare, die über Bindungsstelle 3 am Thymin binden. Wie schon in Abschnitt 3.4.3 ausführlich diskutiert, knicken die C_1-Strukturen der Paare, die in Tab. 18 aufgeführt sind, bei der Relaxation im angeregten Zustand stark ab, während sich bei den Paaren aus Tab. 19 nur die Thyminstruktur verändert und die Paare aus Tab. 20 komplett planar bleiben.

	C_1			C_s		
	ΔE	Übergang[1]		ΔE	Übergang[1]	
Paar 11	2,33	$n\pi^*$	(A-T→T*)	4,21	$\pi\pi^*$	(T→T*)
	3,47	$\pi\pi^*$	(T→T*)	4,27	$n\pi^*$	(A-T→T*)
	4,41	$\pi\pi^*$	(T→T*)	5,00	$\pi\pi^*$	(A→T*)
	4,75	$\pi\pi^*$	(A→T*)	5,08	$n\pi^*$	(A-T→T*)
	4,82	$n\pi^*$	(T→T*)	5,16	$\pi\pi^*$	(A→A*)
Paar 21	2,41	$n\pi^*$	(T→T*)	4,23	$\pi\pi^*$	(T→T*)
	3,60	$\pi\pi^*$	(T→T*)	4,26	$n\pi^*$	(A-T→T*)
	4,57	$\pi\pi^*$	(T→T*)	4,96	$\pi\pi^*$	(A→T*)
	4,70	$\pi\pi^*$	(A→T*)	5,09	$n\pi^*$	(A→A*)
	4,90	$n\pi^*$	(T→T*)	5,22	$\pi\pi^*$	(A→A*)
Paar 31	2,58	$\pi\pi^*/n\pi^*$	(A-T→T*)	4,19	$\pi\pi^*$	(T→T*)
	2,99	$\pi\pi^*$	(T→T*)	4,32	$n\pi^*$	(A-T→T*)
	4,02	$n\pi^*$	(A-T→T*)	4,85	$n\pi^*$	(A-T→T*)
	4,13	$\pi\pi^*$	(A→T*)	5,00	$\pi\pi^*$	(A→T*)
	4,56	$n\pi^*$	(T→T*)	5,24	$\pi\pi^*$	(A→A*)^t

Tabelle 18: Anregungsenergien (ΔE) in eV der vertikalen Anregungen an den Strukturen von Paar 11, Paar 21 und Paar 31, die bei den Geometrieoptimierungen im angeregten Zustand erhalten wurden. [1]Die Klassifizierung der Übergänge erfolgt anhand der beteiligten Orbitale. ^{t} 30 % T→T*-Beitrag.

	C_1			C_s		
	ΔE	Übergang[1]		ΔE	Übergang[1]	
Paar 12	2,37	nπ^*	(T→T*)	4,36	$\pi\pi^*$	(A→A*)
	3,65	$\pi\pi^*$	(T→T*)	4,80	nπ^*	(A→A*)
	4,67	nπ^*	(T→T*)	4,81	nπ^*	(T→T*)
	4,74	$\pi\pi^*$	(T→T*)	4,90	$\pi\pi^*$	(A→A*)
	4,99	nπ^*	(A→T*)	5,31	$\pi\pi^*$	(T→T*)
Paar 32^R	4,03	nπ^*	(T→T*)	3,84	nπ^*	(T→T*)
	4,47	$\pi\pi^*$	(T→T*)	4,28	$\pi\pi^*$	(T→T*)
	5,25	nπ^{*p}	(A→A*)	5,24	$\pi\pi^*$	(A→A*)
	5,27	nπ^{*p}	(A→A*)	5,28	$\pi\pi^*$	(A→A*)
	5,27	nπ^{*p}	(A→A*)	5,31	nπ^*	(A→A*)

Tabelle 19: Anregungsenergien (ΔE) in eV der vertikalen Anregungen an den Strukturen von Paar 12 und Paar 32, die bei den Geometrieoptimierungen im angeregten Zustand erhalten wurden. [1]Die Klassifizierung der Übergänge erfolgt anhand der beteiligten Orbitale. ^{p} 20-30 % $\pi\pi^*$-Beitrag. ^{R}Die C_1-Struktur von Paar 32 relaxiert im S_2.

	C_1			C_s		
	ΔE	Übergang[1]		ΔE	Übergang[1]	
Paar 23	2,32	nπ^*	(T→T*)	4,09	nπ^*	(T→T*)
	3,49	$\pi\pi^*$	(T→T*)	4,18	$\pi\pi^*$	(T→T*)
	4,65	nπ^*	(T→T*)	5,00	$\pi\pi^*$	(A→A*)
	4,79	nπ^*	(T→T*)	5,15	nπ^*	(A→A*)
	5,03	$\pi\pi^*$	(A→A*)	5,22	$\pi\pi^*$	(A→A*)
Paar 33	2,34	nπ^*	(T→T*)	4,87	nπ^*	(T→T*)
	3,51	$\pi\pi^*$	(T→T*)	5,06	$\pi\pi^*$	(T→T*)
	4,71	nπ^*	(T→T*)	5,14	$\pi\pi^*$	(A→A*)
	4,77	nπ^*	(T→T*)	5,24	$\pi\pi^*$	(A→A*)
	5,21	$\pi\pi^*$	(A→A*)	5,44	nπ^*	(A→A*)

Tabelle 20: Anregungsenergien (ΔE) in eV der vertikalen Anregungen an den Strukturen von Paar 23 und Paar 33, die bei den Geometrieoptimierungen im angeregten Zustand erhalten wurden. [1]Die Klassifizierung der Übergänge erfolgt anhand der beteiligten Orbitale.

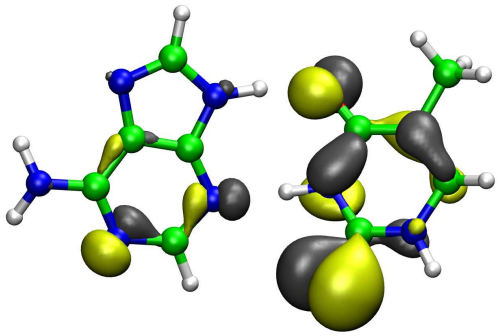


Abbildung 33: HOMO–5 der Gleichgewichtsstruktur von Paar 31 im angeregten Zustand in C_1-Symmetrie: Man erkennt, dass das Orbital an Adenin n-Charakter und an Thymin hauptsächlich π-Charakter hat.

In C_1-Symmetrie wurde bei Paar 11 und Paar 21, Paar 12, Paar 23 und Paar 33 jeweils der $n\pi^*$-Zustand am Thymin als S_1 erhalten. Die vertikale Fluoreszenzenergie dieser Paare liegt zwischen 2,32 eV und 2,41 eV und damit nahe an der vertikalen Fluoreszenzenergie des $n\pi^*$-Zustands beim Thyminmonomer (2,34 eV). Darüber liegt in allen Fällen ein $\pi\pi^*$-Übergang am Thymin mit Anregungsenergien zwischen 3,47 eV und 3,65 eV. Die energetische Reihenfolge der darüber liegenden Anregungen ist bei den fünf Paaren unterschiedlich. Bei Paar 11 und Paar 21 findet sich bei ca. 4,5 eV ein weiterer $\pi\pi^*$-Übergang am Thymin, der bei Paar 12 mit einer Anregungsenergie von 4,74 eV etwas höher liegt und bei Paar 23 und Paar 33 gar nicht mehr berechnet wurde. Bei Paar 12, Paar 23 und Paar 33 findet sich zwischen 4,65 eV und 4,71 eV ein $n\pi^*$-Übergang am Thymin, der bei Paar 11 und Paar 21 mit Anregungsenergien von 4,82 eV und 4,90 eV etwas höher liegt. Bei Paar 11 und Paar 21 sinkt durch die Relaxation im angeregten Zustand zudem ein Charge-Transfer-Zustand mit $\pi\pi^*$-Charakter energetisch ab, für den man bei Paar 11 eine Anregungsenergie von 4,75 eV und bei Paar 21 eine Anregungsenergie von 4,70 eV findet. Bei Paar 12 liegt bei 4,99 eV ein Charge-Transfer-Zustand mit $n\pi^*$-Charakter. Bei Paar 23 und Paar 33 findet man keinen solchen Zustand.

Bei Paar 31 in C_1-Symmetrie mischen bei der Relaxation im angeregten Zustand ein $\pi\pi^*$- und ein $n\pi^*$-Zustand am Thymin. Die Hauptkomponente des optimierten Zustands von Paar 31 ist der HOMO–5→LUMO-Übergang. Das HOMO–5 der Struktur von Paar 31 im angeregten Zustand ist in Abbildung 33 dargestellt. Man erkennt, dass es hauptsächlich am Thymin lokalisiert ist. Da-

bei hat es am Thymin überwiegend π-Charakter und am Adenin n-Charakter. Weiterhin spielen bei der tiefsten Anregung von Paar 31 das HOMO–6, das HOMO–3 und das HOMO–4 eine Rolle. Das HOMO–3 hat an beiden Basen n-Charakter, das HOMO–4 hat am Adenin π- und am Thymin n-Charakter und das HOMO–6 hat an beiden Basen sowohl n- als auch π-Charakter. Anhand der Differenzdichte aus Abb. 29 kann man sehen, dass der Übergang hauptsächlich am Thymin lokalisiert ist und gemischten $\pi\pi^*/n\pi^*$-Charakter hat.

Der S_2 von Paar 31 ist – wie bei den Paaren, bei denen ein reiner $n\pi^*$-Zustand optimiert wurde – ein $\pi\pi^*$-Zustand am Thymin, der aber mit einer Anregungsenergie von 2,99 eV ca. ein halbes Elektronenvolt tiefer liegt als bei den anderen Paaren. Darüber findet man bei 4,02 eV einen $n\pi^*$-Übergang mit A-T$\rightarrow$T*-Charakter. Die vierte Anregung ist ein $\pi\pi^*$-Zustand mit Charge-Transfer-Charakter, der aber bei Paar 31 mit einer Anregungsenergie von 4,13 eV ca. 0,6 eV tiefer liegt als bei Paar 11 und bei Paar 21.

Bei Paar 32 wurde in C_1-Symmetrie der zweite angeregte Zustand optimiert, der $\pi\pi^*$-Charakter am Thymin hat. Man erhält für den S_2 eine vertikale Fluoreszenzenergie von 4,47 eV. Die Grundzustandsenergie wird bei der Relaxation um 0,46 eV angehoben, so dass der S_2 insgesamt um 0,42 eV abgesenkt wird. Damit wird der S_2 bei der Relaxation von Paar 32 ähnlich stark abgesenkt wie bei der Relaxation des Thyminmonomers im S_2 mit Randbedingungen an die Symmetrie (0,45 eV). Der S_1 der Gleichgewichtsstruktur von Paar 32 im S_2 ist ein $n\pi^*$-Zustand, der im Vergleich zur Grundzustandsstruktur um 0,28 eV abgesenkt wird. Die darüber liegenden Anregungen sind gemischte $\pi\pi^*/n\pi^*$-Zustände am Adenin. Aufgrund der – im Vergleich zu den anderen Paaren – hohen vertikalen Fluoreszenzenergie und der bei der Optimierung planar gebliebenen Struktur von Paar 32 lässt sich vermuten, dass die erhaltene Struktur in C_1-Symmetrie ein Übergangszustand ist.

In C_s-Symmetrie relaxieren Paar 11, Paar 21, Paar 31, Paar 32, Paar 23 und Paar 33 bei den Geometrieoptimierungen im jeweils tiefsten $\pi\pi^*$-Zustand in einem lokal am Thymin angeregten Zustand.

Bei Paar 11, Paar 21 und Paar 31 wird der optimierte $\pi\pi^*$-Zustand mit vertikalen Fluoreszenzenergien von ca. 4,2 eV als S_1 erhalten. Die Grundzustandsenergie wird dabei bei Paar 11 und Paar 21 um 0,44 eV und bei Paar 31 um 0,47 eV angehoben. Die Anregungsenergien der darüber liegenden Anregungen sind bei diesen drei Paaren sehr ähnlich: Zwischen 4,26 eV und 4,32 eV liegt ein $n\pi^*$-Übergang mit A-T$\rightarrow$T*-Charakter. Zudem findet man bei den drei Paaren zwischen 4,96 eV und 5,00 eV einen $\pi\pi^*$-Zustand mit Charge-

Transfer-Charakter. Die fünfte Anregung ist jeweils ein $\pi\pi^*$-Übergang am Adenin. Nur die Anregungsenergie des zweiten $n\pi^*$-Übergangs unterscheidet sich bei Paar 11, Paar 21 und Paar 31 merklich voneinander. Während dieser Übergang bei Paar 11 und Paar 21 bei ca. 5,1 eV liegt, hat er bei Paar 31 eine Anregungsenergie von nur 4,85 eV.

Bei Paar 32, Paar 23 und Paar 33 wird der lokal am Thymin angeregte $\pi\pi^*$-Zustand mit vertikalen Fluoreszenzenergien zwischen 4,18 eV und 5,06 eV als S_2 erhalten. Die Grundzustandsenergie wird bei der Relaxation im S_2 bei Paar 32 um 0,53 eV, bei Paar 23 um 0,48 eV und bei Paar 33 um 0,52 eV angehoben. Der S_1 ist in diesen Fällen ein $n\pi^*$-Zustand am Thymin mit Anregungsenergien zwischen 3,84 eV und 4,87 eV. Zwischen 5 eV und 5,5 eV liegen bei den drei Paaren jeweils zwei $\pi\pi^*$- und ein $n\pi^*$-Übergang am Adenin. Man findet unter den ersten fünf Anregungen keinen Übergang mit Charge-Transfer-Charakter.

4 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurden die neun wasserstoffverbrückten Konformere des Adenin-Thymin(AT)-Basenpaares aus Abb. 2 sowie die zugehörigen Monomere untersucht. Um den Einfluss der Planarität auf das Verhalten der Basenpaare zu studieren, wurden die Rechnungen sowohl in C_s-Symmetrie als auch ohne Randbedingungen an die Symmetrie durchgeführt. Im Grundzustand wurden Gleichgewichtsstrukturen mit MP2 und CC2 berechnet und auf MP2-Niveau harmonische Schwingungsspektren erhalten. Weiterhin wurden mit CC2 im Rahmen der Antworttheorie Gleichgewichtsstrukturen im angeregten Zustand berechnet und vertikale Anregungsspektren sowohl für die Strukturen im Grundzustand als auch für die Strukturen im angeregten Zustand erhalten.

Im Grundzustand erhält man eine Gleichgewichtsstruktur des Adeninmonomers, die an der Aminogruppe deutlich pyramidalisiert ist. Bei fünf der sechs betrachteten Paare, bei denen die Aminogruppe an der Ausbildung der OH-Brücke beteiligt ist, wird diese dadurch im Grundzustand in eine annähernd planare Konfiguration gezwungen. Bei Paar 23 ist die Aminogruppe dagegen im Grundzustand stark pyramidalisiert und die Ringssysteme der Monomere sind ca. 25° gegeneinander verdreht. Dieses Verhalten ist vermutlich in einer repulsiven Wechselwirkung zwischen einem Proton des Adenins und einem Proton des Thymins sowie ungünstigen Winkeln an den Wasserstoffbrücken begründet, die bei der C_s-Struktur von Paar 23 auftreten. Bei den Paaren, bei denen die Aminogruppe ungebunden vorliegt, ist diese im Grundzustand erwartungsgemäß ähnlich stark pyramidalisiert wie beim Adeninmonomer.

In den harmonischen Schwingungsspektren der Basenpaare findet man jeweils drei NH-Streckschwingungen, deren Atome nicht an der Ausbildung der Wasserstoffbrücken beteiligt sind. Die Frequenzen dieser Moden liegen zwischen 3400 cm^{-1} und 3600 cm^{-1}. Zwei der NH-Streckschwingungen werden durch den Einfluss der Wasserstoffbrücken stark rotverschoben und gewinnen an Intensität. Diese Moden liegen im Frequenzbereich zwischen 2800 cm^{-1} und 3350 cm^{-1}. Vergleicht man mit einem experimentell bestimmten IR-Spektrum des AT-Basenpaars aus Ref. [28], findet man ebenfalls drei NH-Moden im Bereich zwischen 3430 cm^{-1} und 3530 cm^{-1}. Die NH-Streckschwingungen, die durch die Wasserstoffbrückenbindung rotverschoben werden, liegen entsprechend Ref. [28] jedoch bei 3295 cm^{-1} und 3326 cm^{-1}. In diesem Bereich hat keines der berechneten Schwingungsspektren zwei Banden, so dass man vermuten kann, dass es sich bei einer der experimentellen Banden um einen Oberton handelt. Zwar lässt sich keines der harmonischen Schwingungsspektren eindeutig dem experimentellen Spektrum zuordnen, doch stimmen die berechneten Spektren von Paar 13 und Paar 23 am besten mit dem experimentell bestimm-

ten überein.

In den vertikalen Anregungsspektren der Paare liegen die beiden tiefsten Anregungen am Thymin und die drei tiefsten Anregungen am Adenin nah beieinander, so dass deren energetische Reihenfolge in den Paaren jeweils unterschiedlich ist. Die tiefste Anregung ist aber in allen Fällen ein $n\pi^*$-Zustand am Thymin mit Anregungsenergien zwischen 4,73 eV und 5,02 eV. Ist in C_s-Symmetrie die Methylgruppe des Thymins gegenüber den Gleichgewichtsstrukturen im Grundzustand um 60° gedreht, erhält man ca. 0,1 eV geringere Anregungsenergien des tiefsten $\pi\pi^*$-Zustandes am Thymin. Auf die Anregungsenergien der anderen tiefliegenden Anregungen haben die Randbedingungen an die Symmetrie nur geringen Einfluss.

Ohne Randbedingungen an die Symmetrie relaxiert Paar 22 im S_1 in den tiefsten $n\pi^*$-Zustand und Paar 13 in den tiefsten $\pi\pi^*$-Zustand am Adenin. Die Optimierung von Paar 13 läuft dabei in Richtung einer konischen Durchschneidung (CI) mit dem Grundzustand und konnte nicht zur Konvergenz gebracht werden. Das wirft die Frage auf, ob die Energiebarriere zwischen der Struktur des Franck-Condon-Punktes und der Struktur der CI bei Paar 13 signifikant geringer ist als beim Adeninmonomer. Das könnte man durch die lineare Interpolation der kartesischen Koordinaten zwischen diesen Strukturen und die anschließende Berechnung der vertikalen Anregungen klären.

Paar 32 relaxiert ohne Randbedingungen an die Symmetrie in ein Minimum des S_2, der dort den Charakter einer $\pi\pi^*$-Anregung am Thymin hat. Paar 31 relaxiert wiederum im S_1 in einen gemischten $\pi\pi^*/n\pi^*$-Zustand am Thymin, während bei allen anderen Paare der tiefste $n\pi^*$-Zustand am Thymin als S_1 erhalten wird. Man erhält bei Paar 11, Paar 21 und Paar 31 Gleichgewichtsstrukturen für den S_1, die an der Wasserstoffbrücke stark abgeknickt sind. Bei Paar 23 und Paar 33 unterscheiden sich die Strukturen im S_1 nur durch eine gedrehte Methylgruppe und einen leichten Knick des Thyminrings von den Strukturen im Grundzustand. Die Gleichgewichtsstruktur von Paar 12 im S_1 sowie die Struktur von Paar 32 im S_2 bleiben dagegen vollständig planar.

Bei praktisch keinem der Paare bleibt die energetische Reihenfolge der fünf tiefsten vertikalen Anregungen bei den Strukturen im Grund- und angeregten Zustand gleich. Daher wäre es interessant zu untersuchen, wie sich die vertikalen Anregungen zwischen den Strukturen von Grund- und angeregtem Zustand verhalten. Dies könnte man durch die lineare Interpolation der kartesischen Koordinaten und die Berechnung der vertikalen Anregungen für die Zwischenstrukturen realisieren.

Bei einigen Paaren wird bei der Relaxation im angeregten Zustand zudem ein Charge-Transfer(CT)-Zustand energetisch abgesenkt. Für das Guanin-Cytosin-Basenpaar konnte gezeigt werden, dass durch einen Protonentransfer zwischen

den Monomeren ein CT-Zustand stabilisiert wird, der die Relaxation des Systems in den Grundzustand entscheidend begünstigt. [5] Um zu untersuchen, wie sich die vertikalen Anregungen des AT-Paares bei einem Protonentransfer verhalten, könnte man wiederum durch eine lineare Interpolation Zwischenstrukturen generieren und für diese anschließend die vertikalen Anregungen berechnen.

In Ref. [14] konnte für die Grundzustandsstrukturen des AT-Basenpaares gezeigt werden, dass sie mit einem TZVPP-Basissatz hinreichend gut beschrieben werden. Ob das ebenfalls für die Strukturen im angeregten Zustand und die vertikalen Anregungen gilt, sollte man durch Testrechnungen mit größeren Basissätzen wie z. B. einem QZVPP-Basissatz [34,35] oder einem aug-cc-pVTZ-Basissatz [36,37] überprüfen.

Schließlich könnte man durch die Berechnung von harmonischen Schwingungsspektren im angeregten Zustand verifizieren, dass es sich bei den erhaltenen Strukturen um Gleichgewichtsstrukturen handelt und zudem eine weitere Datengrundlage für den Vergleich mit dem Experiment schaffen.

A Anhang

	C_1			C_s		
C	1.2084477	0.6527745	-0.0024503	1.2078075	0.6554944	0.0000000
C	-0.1906018	0.5251016	0.0010936	-0.1917255	0.5244890	0.0000000
C	-0.6861198	-0.7802598	0.0058869	-0.6841833	-0.7810790	0.0000000
N	0.0265495	-1.9100957	0.0059664	0.0302939	-1.9104217	0.0000000
C	1.3338045	-1.6498084	-0.0052068	1.3369822	-1.6468700	0.0000000
N	1.9538738	-0.4540817	-0.0120763	1.9559612	-0.4510074	0.0000000
N	-1.2035933	1.4562474	-0.0077410	-1.2058087	1.4543321	0.0000000
C	-2.2994311	0.7177021	-0.0052365	-2.3007774	0.7142952	0.0000000
N	-2.0511830	-0.6270762	0.0037020	-2.0497349	-0.6299948	0.0000000
N	1.8169331	1.8649559	0.0426758	1.8091844	1.8632198	0.0000000
H	1.9899793	-2.5099276	-0.0113402	1.9940832	-2.5064222	0.0000000
H	-3.3035536	1.1075171	-0.0104838	-3.3058868	1.1014850	0.0000000
H	-2.7289567	-1.3710032	0.0065089	-2.7258188	-1.3754273	0.0000000
H	1.2609676	2.6711719	-0.1817401	1.2544106	2.6979625	0.0000000
H	2.7955697	1.8863531	-0.1844747	2.8106364	1.9098558	0.0000000

Tabelle 21: Kartesische Koordinaten (in Å) der Grundzustandsstrukturen von Adenin, erhalten mit MP2.

	C_1			C_s		
C	1.2072807	0.6575372	-0.0024891	1.2068591	0.6600162	0.0000000
C	-0.1915194	0.5267440	0.0015295	-0.1926192	0.5260938	0.0000000
C	-0.6845525	-0.7823082	0.0060885	-0.6828784	-0.7830623	0.0000000
N	0.0273487	-1.9168828	0.0060478	0.0309833	-1.9171309	0.0000000
C	1.3410233	-1.6484990	-0.0051015	1.3439934	-1.6457894	0.0000000
N	1.9632648	-0.4522986	-0.0123110	1.9654223	-0.4492403	0.0000000
N	-1.2122157	1.4598454	-0.0074129	-1.2143616	1.4579849	0.0000000
C	-2.3058361	0.7165979	-0.0056387	-2.3071706	0.7132947	0.0000000
N	-2.0526201	-0.6339352	0.0035259	-2.0513591	-0.6367234	0.0000000
N	1.8165776	1.8699467	0.0424554	1.8091061	1.8681392	0.0000000
H	1.9980156	-2.5089643	-0.0116716	2.0025726	-2.5051085	0.0000000
H	-3.3129294	1.1003671	-0.0109024	-3.3150833	1.0955707	0.0000000
H	-2.7271322	-1.3828115	0.0058468	-2.7244420	-1.3867730	0.0000000
H	1.2588777	2.6770739	-0.1807468	1.2527708	2.7035540	0.0000000
H	2.7967655	1.8895850	-0.1845731	2.8121020	1.9129395	0.0000000

Tabelle 22: Kartesische Koordinaten (in Å) der Grundzustandsstrukturen von Adenin, erhalten mit CC2.

	C_1			C_s		
C	0.7148998	-1.1795101	-0.0261747	1.2090608	0.6625997	0.0000000
C	0.5440501	0.2460948	-0.0049969	-0.2141761	0.5373907	0.0000000
C	-0.8125902	0.6558207	-0.0279485	-0.6839839	-0.8260207	0.0000000
N	-1.8608359	-0.1469202	-0.0849514	0.0229092	-1.9108593	0.0000000
C	-1.6740282	-1.5300016	0.1782892	1.4405934	-1.6434409	0.0000000
N	-0.3711453	-1.9200659	-0.0471231	2.0279800	-0.4021246	0.0000000
N	1.3995069	1.2952808	0.0303407	-1.2114692	1.4428847	0.0000000
C	0.6199853	2.3692892	0.0305074	-2.3387134	0.6930578	0.0000000
N	-0.7374515	2.0228477	-0.0095564	-2.0773384	-0.6645919	0.0000000
N	1.9692171	-1.7371977	-0.0522513	1.7497867	1.8950080	0.0000000
H	-2.4644450	-2.2040834	-0.1099907	2.0846045	-2.5066096	0.0000000
H	0.9443513	3.3946306	0.0441908	-3.3399266	1.0886203	0.0000000
H	-1.5237582	2.6530858	-0.0027111	-2.7534452	-1.4120083	0.0000000
H	2.6972323	-1.1059675	0.2494706	1.1383919	2.6993267	0.0000000
H	2.0393497	-2.6766994	0.3080343	2.7548895	1.9923716	0.0000000

Tabelle 23: Kartesische Koordinaten (in Å) der Strukturen von Adenin im angeregten Zustand, erhalten mit CC2.

	Minimum			Übergangszustand		
C	-1.6207100	-0.0450356	0.0000000	-1.6214278	-0.0390661	0.0000000
N	-1.1102605	1.2369052	0.0000000	-1.1054247	1.2405379	0.0000000
C	0.2336140	1.5243664	0.0000000	0.2392255	1.5196224	0.0000000
C	1.1837240	0.5646327	0.0000000	1.1895739	0.5587652	0.0000000
C	0.7541463	-0.8291039	0.0000000	0.7521061	-0.8345284	0.0000000
N	-0.6323819	-1.0085098	0.0000000	-0.6362122	-1.0045697	0.0000000
C	2.6491037	0.8485492	0.0000000	2.6596783	0.8544136	0.0000000
O	1.5057513	-1.7913467	0.0000000	1.4896365	-1.8076704	0.0000000
O	-2.8112210	-0.2925717	0.0000000	-2.8129114	-0.2817201	0.0000000
H	0.4820440	2.5762675	0.0000000	0.4900364	2.5713554	0.0000000
H	-0.9588165	-1.9650969	0.0000000	-0.9655521	-1.9601103	0.0000000
H	3.1229025	0.4065701	-0.8748516	3.2062349	-0.0843676	0.0000000
H	2.8357655	1.9203544	0.0000000	2.9519512	1.4209181	-0.8822479
H	3.1229025	0.4065701	0.8748516	2.9519512	1.4209181	0.8822479
H	-1.7978661	1.9714303	0.0000000	-1.7887608	1.9790820	0.0000000

Tabelle 24: Kartesische Koordinaten (in Å) der Grundzustandsstrukturen von Thymin, erhalten mit MP2.

	Minimum			Übergangszustand		
C	-1.1140216	-1.2378963	-0.0000000	-1.6263988	-0.0431679	0.0000000
N	-1.6257483	0.0488911	0.0000000	-1.1092769	1.2414885	0.0000000
C	-0.6307905	1.0103302	0.0000000	0.2359483	1.5234961	0.0000000
C	0.7613928	0.8268683	-0.0000000	1.1911300	0.5610537	0.0000000
C	1.1853158	-0.5668427	0.0000000	0.7595444	-0.8320278	0.0000000
N	0.2304811	-1.5280037	-0.0000000	-0.6344082	-1.0064796	0.0000000
C	-2.8242616	0.2974981	0.0000000	2.6605622	0.8619870	0.0000000
O	1.5194680	1.7961328	-0.0000000	1.5034776	-1.8124685	0.0000000
O	2.6503375	-0.8559151	0.0000000	-2.8258801	-0.2868373	0.0000000
H	-1.8038131	-1.9726022	-0.0000000	0.4835724	2.5766547	0.0000000
H	-0.9534505	1.9700833	0.0000000	-0.9594253	-1.9653899	0.0000000
H	0.4759451	-2.5812899	-0.0000000	3.2087434	-0.0768865	0.0000000
H	3.1259387	-0.4152924	-0.8753151	2.9515754	1.4297228	-0.8827541
H	3.1259387	-0.4152924	0.8753151	2.9515754	1.4297228	0.8827541
H	2.8331319	-1.9292435	0.0000000	-1.7949882	1.9800918	0.0000000

Tabelle 25: Kartesische Koordinaten (in Å) der Grundzustandsstrukturen von Thymin, erhalten mit CC2.

	C_1			C_s		
C	-0.0334700	1.6164282	0.0003305	-1.5952396	-0.1035303	0.0000000
N	1.2422743	1.1128522	-0.0039441	-1.1084470	1.2227908	0.0000000
C	1.5989913	-0.2300639	-0.0449842	0.1930407	1.6143131	0.0000000
C	0.5473596	-1.2092751	0.0088350	1.1848938	0.5376363	0.0000000
C	-0.6964412	-0.7243313	-0.0032516	0.7968139	-0.8151767	0.0000000
N	-1.0118364	0.6203002	-0.0610781	-0.6334748	-1.0531321	0.0000000
C	0.8459955	-2.6765162	0.0251698	2.6134313	0.9128717	0.0000000
O	-1.9253032	-1.4752231	0.0102502	1.5357268	-1.8403433	0.0000000
O	-0.3146779	2.8119069	0.0413725	-2.8217472	-0.2733911	0.0000000
H	2.6423107	-0.4661583	0.0958818	0.4192247	2.6679133	0.0000000
H	-1.9663494	0.9302799	0.0519624	-0.9263376	-2.0209000	0.0000000
H	1.2857910	-3.0022555	-0.9178990	3.2304885	0.0186185	0.0000000
H	1.5425643	-2.9237046	0.8263311	2.8549297	1.5257846	-0.8769386
H	-0.0670521	-3.2507775	0.1858645	2.8549297	1.5257846	0.8769386
H	1.9559834	1.8266574	0.0076440	-1.8623564	1.9028334	0.0000000

Tabelle 26: Kartesische Koordinaten (in Å) der Strukturen von Thymin im angeregten Zustand, erhalten mit CC2.

	C_1			C_s		
C	0.7043617	-3.5427856	0.0158654	0.3510026	4.5895717	0.0000000
C	-0.6023445	-3.0553231	-0.0056937	-0.8583237	3.9827866	0.0000000
C	-0.7848658	-5.1645753	0.0390707	-0.8790198	2.5259509	0.0000000
C	1.5783542	-1.5263947	-0.0159201	1.5928852	2.5076177	0.0000000
C	-0.7488837	-1.6549588	-0.0357045	-2.1547961	4.7363206	0.0000000
C	-0.8757022	2.5211533	-0.0011421	-0.7488066	-1.6580207	0.0000000
C	-0.8583335	3.9758838	0.0234374	-0.6037986	-3.0588460	0.0000000
C	0.3459894	4.5901824	0.0294240	0.7025289	-3.5477162	0.0000000
C	1.5928982	2.5090476	-0.0098701	1.5783179	-1.5316979	0.0000000
C	-2.1607419	4.7048900	0.0403954	-0.7880613	-5.1684218	0.0000000
N	0.5582525	-4.9075708	0.0441124	1.5278007	3.8890951	0.0000000
N	-1.5280701	-4.0718647	0.0093188	0.3564320	1.9066777	0.0000000
N	1.8375710	-2.8295555	0.0117932	1.8363537	-2.8354406	0.0000000
N	0.3737491	-0.9179447	-0.0396217	0.3743737	-0.9218168	0.0000000
N	-1.9443657	-1.0517168	-0.0699881	-1.5304289	-4.0747187	0.0000000
N	0.3587409	1.9022073	-0.0169717	0.5553321	-4.9127220	0.0000000
N	1.5242563	3.8902618	0.0138593	-1.9431581	-1.0521168	0.0000000
O	-1.9162748	1.8581119	-0.0082052	2.6482471	1.8979691	0.0000000
O	2.6502981	1.9028327	-0.0226234	-1.9142617	1.8545967	0.0000000
H	0.4421279	5.6667936	0.0472956	0.4521501	5.6662387	0.0000000
H	0.3684502	0.8563300	-0.0331616	0.3644772	0.8617452	0.0000000
H	-2.7452853	4.4222315	0.9143722	-2.9752208	4.0243732	0.0000000
H	-2.0013540	5.7811662	0.0550946	-2.2492929	5.3671348	0.8821537
H	-2.7540867	4.4472320	-0.8353004	-2.2492929	5.3671348	-0.8821537
H	2.4116557	4.3647348	0.0191627	2.4158490	4.3625343	0.0000000
H	2.4267297	-0.8536298	-0.0200173	2.4274118	-0.8597896	0.0000000
H	-1.1694263	-6.1704602	0.0578228	-1.1734764	-6.1741569	0.0000000
H	1.3071513	-5.5796275	0.0647706	1.3037241	-5.5856536	0.0000000
H	-2.7679913	-1.6233038	-0.0262869	-2.7689885	-1.6221048	0.0000000
H	-2.0085649	-0.0369744	-0.0460427	-2.0039451	-0.0368839	0.0000000

Tabelle 27: Kartesische Koordinaten (in Å) der Grundzustandsstrukturen von Paar 11, erhalten mit MP2.

	C_1			C_s		
C	0.3493386	4.5879566	0.0097988	0.3575641	4.5844611	0.0000000
C	0.7028658	-3.5397619	0.0147040	0.7020119	-3.5405392	0.0000000
C	1.5844003	-1.5221174	0.0047927	1.5810235	-1.5216760	0.0000000
C	1.5961483	2.4988409	-0.0122060	1.5954768	2.4926401	0.0000000
C	-0.6051955	-3.0483512	-0.0076413	-0.6068187	-3.0506067	0.0000000
C	-0.7490374	-1.6472411	-0.0250314	-0.7522558	-1.6497462	0.0000000
C	-0.7950321	-5.1625836	0.0153217	-0.7939338	-5.1652128	0.0000000
C	-0.8593288	3.9723504	0.0154366	-0.8572654	3.9782994	0.0000000
C	-0.8793308	2.5193084	0.0070026	-0.8828040	2.5235370	0.0000000
C	-2.1605900	4.7046204	0.0303030	-2.1515144	4.7361919	0.0000000
N	0.3575376	1.8942101	-0.0068629	0.3541091	1.8959420	0.0000000
N	0.3815144	-0.9065266	-0.0171036	0.3773042	-0.9074613	0.0000000
N	0.5550372	-4.9071749	0.0288534	0.5558877	-4.9082702	0.0000000
N	1.5278812	3.8856139	-0.0038647	1.5333747	3.8796933	0.0000000
N	1.8444921	-2.8330944	0.0215888	1.8428332	-2.8325529	0.0000000
N	-1.5374762	-4.0683430	-0.0069003	-1.5378620	-4.0717852	0.0000000
N	-1.9412264	-1.0350059	-0.0568803	-1.9446749	-1.0375401	0.0000000
O	2.6612893	1.8891957	-0.0227725	2.6579453	1.8782200	0.0000000
O	-1.9300945	1.8519624	0.0120533	-1.9292024	1.8491286	0.0000000
H	0.3657448	0.8424983	-0.0136326	0.3585064	0.8445988	0.0000000
H	0.4478327	5.6651770	0.0155627	0.4630291	5.6613835	0.0000000
H	1.3055918	-5.5797724	0.0463056	1.3073586	-5.5800036	0.0000000
H	2.4174132	4.3598283	-0.0067056	2.4243585	4.3513046	0.0000000
H	2.4355544	-0.8514573	0.0086094	2.4310960	-0.8496423	0.0000000
H	-1.1785316	-6.1696589	0.0226816	-1.1761202	-6.1728262	0.0000000
H	-1.9985198	5.7814850	0.0344562	-2.0003893	-0.0186566	0.0000000
H	-1.9997364	-0.0164340	-0.0298099	-2.2446348	5.3677941	0.8826514
H	-2.7431617	4.4312152	0.9092922	-2.2446348	5.3677941	-0.8826514
H	-2.7580340	4.4401869	-0.8414063	-2.7728064	-1.6069563	0.0000000
H	-2.7684422	-1.6052616	-0.0284861	-2.9731500	4.0242669	0.0000000

Tabelle 28: Kartesische Koordinaten (in Å) der Grundzustandsstrukturen von Paar 11, erhalten mit CC2.

	C_1			C_s		
C	0.3934867	4.5603668	0.4866333	0.3538801	4.6654059	0.0000000
C	-0.6072595	-3.0599047	0.0795664	-0.5960736	-3.0399735	0.0000000
C	-0.6510109	-5.1676768	0.3176240	0.7016382	-3.5565487	0.0000000
C	0.7269927	-3.4722220	-0.0013647	-0.7178019	-1.6346199	0.0000000
C	-0.7851930	2.6656467	-0.2293870	-0.8260670	-5.1509675	0.0000000
C	-0.8403597	-1.6803664	-0.0438414	-0.8943598	3.9224081	0.0000000
C	-0.8621591	3.9434646	0.1509009	-0.9099990	2.5135385	0.0000000
C	1.4663160	-1.4153232	-0.2808225	1.5439453	2.5061843	0.0000000
C	1.6010675	2.4669124	-0.0146407	1.6200156	-1.5566251	0.0000000
C	-2.1528411	4.6970821	0.2363688	-2.1611429	4.6861311	0.0000000
N	0.2242805	-0.8762322	-0.2277876	0.3690315	1.8601009	0.0000000
N	0.3684169	1.9219393	-0.3542841	0.4316404	-0.9161338	0.0000000
N	0.6725849	-4.8373480	0.1532715	0.5286095	-4.9210505	0.0000000
N	-1.4639358	-4.1251232	0.2809419	1.4939705	3.9094674	0.0000000
N	1.5478160	3.7995942	0.3214360	-1.5471545	-4.0421559	0.0000000
N	1.8099753	-2.7024150	-0.1800078	1.8580483	-2.8716088	0.0000000
N	-2.0824543	-1.1514226	-0.0156764	-1.8927555	-0.9989313	0.0000000
O	-1.8928950	1.8161365	-0.6098545	-1.9508620	1.7709014	0.0000000
O	2.6418652	1.8048904	-0.0257390	2.6785060	1.9806490	0.0000000
H	0.3049981	0.8795612	-0.3785772	0.3974155	0.8039843	0.0000000
H	0.5195414	5.6283566	0.5852574	0.4415297	5.7393069	0.0000000
H	-0.9632341	-6.1891709	0.4604020	-1.2287044	-6.1505419	0.0000000
H	1.4637977	-5.4621679	0.1483950	1.2664667	-5.6076143	0.0000000
H	-2.0616479	5.6758705	-0.2349332	-1.9354904	0.0318186	0.0000000
H	-2.1892784	-0.1490971	0.0498649	-2.2184883	5.3400606	0.8774518
H	2.2661212	-0.6960246	-0.4140624	-2.2184883	5.3400606	-0.8774518
H	2.4475217	4.1884003	0.5635946	2.4158710	4.3330549	0.0000000
H	-2.4597767	4.8498628	1.2716503	2.4861399	-0.9050062	0.0000000
H	-2.8407270	-1.7499948	0.2651063	-2.7284308	-1.5584748	0.0000000
H	-2.9490708	4.1537559	-0.2744841	-3.0044374	4.0014215	0.0000000

Tabelle 29: Kartesische Koordinaten (in Å) der Strukturen von Paar 11 im angeregten Zustand, erhalten mit CC2.

	C_1			C_s		
C	2.2935528	1.4781033	-0.0070073	2.2936349	1.4782441	0.0000000
C	2.7106532	-0.9555906	-0.0061626	2.7105185	-0.9555839	0.0000000
C	4.1453675	-0.6861935	0.0170434	4.1453904	-0.6862868	0.0000000
C	4.5498495	0.6020157	0.0260383	4.5500978	0.6019434	0.0000000
C	5.0812237	-1.8483152	0.0290264	5.0814251	-1.8483359	0.0000000
C	-1.3189106	-1.5230343	-0.0297293	-1.3195150	-1.5239533	0.0000000
C	-1.7892752	0.7596624	-0.0147090	-1.7887920	0.7590455	0.0000000
C	-3.1528138	0.4083022	0.0026452	-3.1526108	0.4084337	0.0000000
C	-3.4423760	-0.9561679	0.0025454	-3.4428597	-0.9559032	0.0000000
C	-5.2660857	0.2774952	0.0343092	-5.2661647	0.2787185	0.0000000
N	1.8941469	0.1731811	-0.0161354	1.8940966	0.1733603	0.0000000
N	3.6585505	1.6487162	0.0133733	3.6588037	1.6487489	0.0000000
N	-0.8949210	-0.2415705	-0.0302239	-0.8949135	-0.2427819	0.0000000
N	-1.3690553	2.0316864	-0.0183301	-1.3674926	2.0307297	0.0000000
N	-2.5697941	-1.9715665	-0.0141349	-2.5707650	-1.9718821	0.0000000
N	-4.2946991	1.1739089	0.0226641	-4.2943039	1.1747283	0.0000000
N	-4.8139114	-1.0131216	0.0227972	-4.8146340	-1.0120410	0.0000000
O	1.5217064	2.4350153	-0.0168289	1.5217374	2.4351887	0.0000000
O	2.2234332	-2.0786756	-0.0165315	2.2228266	-2.0785009	0.0000000
H	0.8612739	0.0091855	-0.0279134	0.8611917	0.0096218	0.0000000
H	3.9752352	2.6036171	0.0217807	3.9758415	2.6035882	0.0000000
H	4.8953621	-2.4767357	0.8983941	4.9103623	-2.4739834	0.8744240
H	4.9247763	-2.4710005	-0.8502329	4.9103623	-2.4739834	-0.8744240
H	5.5940709	0.8804063	0.0429581	5.5945887	0.8798336	0.0000000
H	6.1164865	-1.5138505	0.0474846	6.1168537	-1.5138265	0.0000000
H	-0.3757668	2.2455581	-0.0145232	-0.3738928	2.2436795	0.0000000
H	-0.5276114	-2.2621365	-0.0424517	-0.5286442	-2.2635968	0.0000000
H	-2.0562258	2.7623020	0.0087651	-2.0542984	2.7621677	0.0000000
H	-5.3682731	-1.8531250	0.0285852	-5.3695949	-1.8516641	0.0000000
H	-6.3176726	0.5096165	0.0509863	-6.3178514	0.5111097	0.0000000

Tabelle 30: Kartesische Koordinaten (in Å) der Grundzustandsstrukturen von Paar 12, erhalten mit MP2.

	C_1			C_s		
C	2.2898801	1.4836743	-0.0073327	2.2894428	1.4833508	0.0000000
C	2.7048574	-0.9581245	-0.0016451	2.7052126	-0.9582423	0.0000000
C	4.1387511	-0.6917590	0.0135863	4.1391291	-0.6912278	0.0000000
C	4.5490555	0.5992256	0.0163960	4.5490107	0.5999216	0.0000000
C	5.0730815	-1.8559447	0.0259946	5.0739255	-1.8551237	0.0000000
C	-1.3081458	-1.5231569	-0.0283589	-1.3075832	-1.5229206	0.0000000
C	-1.7857436	0.7641309	-0.0098141	-1.7858720	0.7643495	0.0000000
C	-3.1484081	0.4101734	0.0045435	-3.1487035	0.4101691	0.0000000
C	-3.4361636	-0.9575133	-0.0011591	-3.4358409	-0.9576699	0.0000000
C	-5.2668921	0.2772831	0.0293898	-5.2672627	0.2765617	0.0000000
N	1.8876398	0.1767814	-0.0114147	1.8875805	0.1763442	0.0000000
N	3.6605240	1.6499879	0.0053550	3.6600508	1.6503669	0.0000000
N	-0.8826234	-0.2404279	-0.0256699	-0.8824018	-0.2399747	0.0000000
N	-1.3608248	2.0362592	-0.0115624	-1.3614029	2.0366316	0.0000000
N	-2.5648427	-1.9788002	-0.0176381	-2.5642062	-1.9787257	0.0000000
N	-4.2978453	1.1771772	0.0238364	-4.2984544	1.1768260	0.0000000
N	-4.8101388	-1.0185878	0.0148653	-4.8099854	-1.0191204	0.0000000
O	1.5181454	2.4517815	-0.0141063	1.5170959	2.4510280	0.0000000
O	2.2084424	-2.0882739	-0.0056678	2.2091728	-2.0885831	0.0000000
H	0.8493903	0.0126049	-0.0198900	0.8492897	0.0122507	0.0000000
H	3.9812276	2.6053285	0.0087701	3.9802496	2.6059080	0.0000000
H	4.8904742	-2.4803372	0.8997761	4.9017582	-2.4809158	0.8749051
H	4.9108636	-2.4829691	-0.8499163	4.9017582	-2.4809158	-0.8749051
H	5.5945974	0.8757682	0.0272333	5.5946589	0.8762825	0.0000000
H	6.1097393	-1.5226737	0.0375955	6.1105731	-1.5215523	0.0000000
H	-0.3641931	2.2469527	-0.0099949	-0.3648503	2.2477537	0.0000000
H	-0.5148650	-2.2615100	-0.0399924	-0.5139967	-2.2610288	0.0000000
H	-2.0483486	2.7687425	0.0136676	-2.0495660	2.7689666	0.0000000
H	-5.3611943	-1.8625674	0.0159211	-5.3609166	-1.8631857	0.0000000
H	-6.3204573	0.5034277	0.0438701	-6.3209526	0.5025974	0.0000000

Tabelle 31: Kartesische Koordinaten (in Å) der Grundzustandsstrukturen von Paar 12, erhalten mit CC2.

	C_1			C_s		
C	-1.3429989	-1.5685097	-0.0384410	-1.3320412	-1.6301732	0.0000000
C	-1.7449241	0.7328535	-0.0040756	-1.7555521	0.6765732	0.0000000
C	2.3100160	1.4908485	-0.0208711	2.2371565	1.4463293	0.0000000
C	2.7785456	-0.8579234	-0.0034675	2.7815683	-0.9644849	0.0000000
C	-3.1182916	0.4176136	0.0102639	-3.1482727	0.4207020	0.0000000
C	-3.4506890	-0.9385204	-0.0030859	-3.5111716	-0.9853180	0.0000000
C	4.1124744	-0.7343379	0.0224158	4.1993291	-0.6168688	0.0000000
C	4.6041395	0.6114681	0.0322139	4.5391241	0.6935992	0.0000000
C	5.0297665	-1.9196550	0.0442527	5.1950095	-1.7288418	0.0000000
C	-5.2397302	0.3534861	0.0361945	-5.2745800	0.4008367	0.0000000
N	-0.8713852	-0.3021216	-0.0288002	-0.8490937	-0.3269541	0.0000000
N	-1.2897062	1.9911688	0.0079026	-1.3051099	1.9417872	0.0000000
N	1.8763577	0.1805354	-0.0266615	1.8998201	0.1269201	0.0000000
N	-2.6099230	-1.9866563	-0.0270604	-2.7218857	-2.0047182	0.0000000
N	3.6680803	1.6418807	0.0050930	3.5909829	1.6931183	0.0000000
N	-4.2414365	1.2212462	0.0345215	-4.2286992	1.2403193	0.0000000
N	-4.8251954	-0.9562274	0.0144540	-4.9143898	-0.9322401	0.0000000
O	1.5241631	2.4556913	-0.0369036	1.4153776	2.3820376	0.0000000
O	2.0393128	-2.0996343	-0.0116261	2.3513951	-2.1182052	0.0000000
H	-0.2875157	2.1923340	-0.0116209	-0.2864873	2.1384422	0.0000000
H	-0.5810507	-2.3393174	-0.0585292	-0.6057254	-2.4263672	0.0000000
H	0.8405300	-0.0014233	-0.0354168	0.8663967	-0.0880406	0.0000000
H	-1.9658239	2.7354109	0.0197085	-1.9979442	2.6799846	0.0000000
H	3.9703525	2.6048365	0.0116096	3.8558700	2.6654936	0.0000000
H	4.8668529	-2.5341453	0.9310915	5.0552071	-2.3626924	0.8748026
H	4.8809725	-2.5545015	-0.8307031	5.0552071	-2.3626924	-0.8748026
H	-5.4037611	-1.7817011	0.0109497	-5.5334013	-1.7269890	0.0000000
H	5.6468676	0.8833419	0.0187250	5.5672600	1.0287578	0.0000000
H	6.0676715	-1.5915113	0.0490394	6.2124354	-1.3407778	0.0000000
H	-6.2853470	0.6135771	0.0525501	-6.3058985	0.7127040	0.0000000

Tabelle 32: Kartesische Koordinaten (in Å) der Strukturen von Paar 12 im angeregten Zustand, erhalten mit CC2.

	C_1			C_s		
C	0.9256215	-3.7579643	0.0094761	1.1813768	2.5245762	0.0000000
C	-0.4044541	-3.3414511	-0.0101279	1.0840995	3.8754301	0.0000000
C	-0.4719750	-5.4574532	-0.0145195	-0.2502177	4.4583774	0.0000000
C	1.6782588	-1.6959185	0.0258323	-1.1835937	2.1438298	0.0000000
C	-0.6343449	-1.9508256	-0.0105720	2.2740252	4.7876927	0.0000000
C	1.1860345	2.5288836	-0.0124406	-0.6361180	-1.9481717	0.0000000
C	1.0815960	3.8780717	-0.0148779	-0.4044672	-3.3385325	0.0000000
C	-0.2515680	4.4592418	0.0009270	0.9263490	-3.7532309	0.0000000
C	-1.1805951	2.1457470	0.0181869	1.6765661	-1.6901364	0.0000000
C	2.2535738	4.8022487	-0.0323888	-0.4691901	-5.4546350	0.0000000
N	0.8554368	-5.1280053	0.0060170	0.1006499	1.6834240	0.0000000
N	-1.2729032	-4.4060115	-0.0249185	-1.2845714	3.5144243	0.0000000
N	2.0160636	-2.9794931	0.0279782	2.0159425	-2.9732352	0.0000000
N	0.4454137	-1.1461267	0.0077894	0.4427938	-1.1420037	0.0000000
N	-1.8647700	-1.4304468	-0.0325323	-1.2715375	-4.4041952	0.0000000
N	0.1043062	1.6876734	0.0038266	0.8579381	-5.1233384	0.0000000
N	-1.2861693	3.5165880	0.0160787	-1.8672007	-1.4291618	0.0000000
O	-0.5021416	5.6552737	0.0014263	-2.1726941	1.4119395	0.0000000
O	-2.1680581	1.4119641	0.0317995	-0.5110780	5.6523590	0.0000000
H	2.1478666	2.0342307	-0.0236599	2.1417396	2.0262231	0.0000000
H	-2.2274872	3.8845587	0.0268386	-2.2248956	3.8850512	0.0000000
H	2.2404693	5.4525099	0.8408510	1.9285209	5.8177038	0.0000000
H	3.1865734	4.2427142	-0.0426255	2.8932018	4.6340488	0.8820684
H	2.2183022	5.4475111	-0.9087152	2.8932018	4.6340488	-0.8820684
H	0.2368606	0.6582438	0.0053993	0.2340353	0.6529608	0.0000000
H	2.4980697	-0.9883324	0.0406290	2.4955950	-0.9814943	0.0000000
H	-0.8013149	-6.4828407	-0.0213343	-0.7973069	-6.4804159	0.0000000
H	1.6392756	-5.7594568	0.0170603	1.6427159	-5.7537566	0.0000000
H	-2.6442685	-2.0634437	-0.0293214	-2.6462960	-2.0626804	0.0000000
H	-2.0133791	-0.4222835	-0.0087605	-2.0161687	-0.4205900	0.0000000

Tabelle 33: Kartesische Koordinaten (in Å) der Grundzustandsstrukturen von Paar 13, erhalten mit MP2.

	C_1			C_s		
C	0.9281938	-3.7564087	0.0068215	1.1819378	2.5235820	0.0000000
C	-0.4049687	-3.3419543	-0.0132393	1.0849879	3.8793151	0.0000000
C	-0.4701851	-5.4629784	-0.0388083	-0.2459513	4.4648721	0.0000000
C	1.6782252	-1.6894951	0.0455469	-1.1883015	2.1441473	0.0000000
C	-0.6383742	-1.9522181	-0.0003227	2.2771937	4.7894064	0.0000000
C	1.1851364	2.5229471	-0.0041010	-0.6363918	-1.9496774	0.0000000
C	1.0836003	3.8770016	-0.0197502	-0.4053462	-3.3399234	0.0000000
C	-0.2453990	4.4631991	-0.0103367	0.9272135	-3.7567275	0.0000000
C	-1.1872266	2.1451292	0.0267057	1.6813944	-1.6909181	0.0000000
C	2.2600989	4.7963584	-0.0442233	-0.4745211	-5.4610280	0.0000000
N	0.8627392	-5.1292441	-0.0104806	0.1006415	1.6819057	0.0000000
N	-1.2752479	-4.4138077	-0.0416197	-1.2863125	3.5176031	0.0000000
N	2.0234197	-2.9787810	0.0361941	2.0241973	-2.9808778	0.0000000
N	0.4441900	-1.1372408	0.0300324	0.4481705	-1.1368242	0.0000000
N	-1.8698519	-1.4296374	-0.0196256	-1.2777230	-4.4104447	0.0000000
N	0.1015377	1.6828277	0.0189202	0.8593009	-5.1295360	0.0000000
N	-1.2874843	3.5194802	0.0123181	-1.8671386	-1.4252505	0.0000000
O	-0.4967250	5.6688829	-0.0209728	-2.1832121	1.4062203	0.0000000
O	-2.1820428	1.4074401	0.0455336	-0.5104718	5.6679475	0.0000000
H	2.1461274	2.0247754	-0.0101471	2.1424744	2.0236695	0.0000000
H	-2.2290490	3.8919103	0.0182805	-2.2270489	3.8920646	0.0000000
H	2.2488388	5.4550049	0.8235215	1.9311201	5.8201838	0.0000000
H	3.1912579	4.2319382	-0.0482243	2.8968009	4.6349849	0.8825455
H	2.2288051	5.4342256	-0.9268897	2.8968009	4.6349849	-0.8825455
H	0.2339143	0.6491559	0.0276127	0.2345341	0.6481727	0.0000000
H	2.4977260	-0.9806305	0.0699549	2.5026288	-0.9836354	0.0000000
H	-0.7941423	-6.4905868	-0.0566814	-0.8001246	-6.4882562	0.0000000
H	1.6509707	-5.7576395	-0.0032140	1.6465079	-5.7592530	0.0000000
H	-2.6497572	-2.0645354	-0.0313087	-2.6479018	-2.0592333	0.0000000
H	-2.0173270	-0.4191030	0.0057352	-2.0134214	-0.4138382	0.0000000

Tabelle 34: Kartesische Koordinaten (in Å) der Grundzustandsstrukturen von Paar 13, erhalten mit CC2.

	C_1			C_s		
C	-0.2672356	4.4172438	-0.1539130	-0.2840283	4.4467278	0.0000000
C	-0.3018033	-3.3261516	0.3160965	-0.4217818	-3.3105575	0.0000000
C	-0.5422898	-1.8776862	0.2710483	-0.5687253	-1.9056566	0.0000000
C	-0.5746382	-5.3091299	-0.3846503	-0.5766521	-5.4299033	0.0000000
C	0.9891459	-3.7588962	-0.1209254	0.9503248	-3.7906433	0.0000000
C	1.0655966	3.8665870	-0.0301456	1.0628493	3.9016328	0.0000000
C	-1.1694940	2.0881215	-0.0050810	-1.1485774	2.1016284	0.0000000
C	1.1887543	2.5226640	0.0943385	1.2018328	2.5488302	0.0000000
C	1.6087671	-1.8809311	0.6595664	1.7624625	-1.6746948	0.0000000
C	2.2210720	4.8067110	-0.0436928	2.2269562	4.8472706	0.0000000
N	0.1230423	1.6656325	0.1032699	0.1456222	1.6751305	0.0000000
N	0.5178344	-1.0682444	0.3349884	0.5033740	-1.0772137	0.0000000
N	0.7501807	-5.0398363	-0.6025439	0.7806684	-5.1822531	0.0000000
N	-1.2478825	-4.2856416	0.1407939	-1.2964636	3.4657713	0.0000000
N	-1.2901316	3.4554786	-0.1268021	-1.3280223	-4.3229730	0.0000000
N	-1.7858429	-1.4270251	0.1497819	-1.7983492	-1.3632647	0.0000000
N	1.9936106	-2.9012260	-0.2643073	2.0293095	-3.0883422	0.0000000
O	-0.5400961	5.6103203	-0.2799681	-0.5893640	5.6397042	0.0000000
O	-2.1467438	1.3156227	0.0344861	-2.1293019	1.3316130	0.0000000
H	0.2984841	0.6387424	0.2060136	0.3087144	0.6355772	0.0000000
H	-1.0001305	-6.2673341	-0.6248719	-0.9711322	-6.4327903	0.0000000
H	1.4477274	-5.6798932	-0.9455875	1.5205383	-5.8661712	0.0000000
H	1.7303392	-2.1519195	1.7109689	1.8510492	5.8674901	0.0000000
H	-1.9743739	-0.4157253	0.1199068	-1.9360244	-0.3282759	0.0000000
H	2.1422868	5.5250095	0.7685185	2.1754853	2.0755250	0.0000000
H	2.1530494	2.0450205	0.1954805	-2.2485120	3.8107396	0.0000000
H	-2.2345188	3.8009804	-0.2240626	-2.5813117	-2.0067715	0.0000000
H	2.2443917	5.3735020	-0.9717847	2.6232557	-1.0262398	0.0000000
H	-2.5261462	-2.1075799	0.1023059	2.8506553	4.7101865	0.8824123
H	3.1567852	4.2649543	0.0583517	2.8506553	4.7101865	-0.8824123

Tabelle 35: Kartesische Koordinaten (in Å) der Strukturen von Paar 13 im angeregten Zustand, erhalten mit CC2. Die Optimierung in C_1-Symmetrie konnte nicht zur Konvergenz gebracht werden. Die erhaltene Struktur liegt in der Nähe einer CI.

	C_1			C_s		
C	0.0184141	-2.1490631	0.0084895	0.0159448	-2.1501849	0.0000000
C	0.1818595	4.4381523	-0.0106339	0.1897175	4.4345353	0.0000000
C	0.8291728	-3.2839130	-0.0109769	0.8285633	-3.2838398	0.0000000
C	1.5783497	2.4561400	0.0078609	1.5784210	2.4497675	0.0000000
C	2.0327607	-1.4345313	0.0046493	2.0287037	-1.4318885	0.0000000
C	-0.8849505	2.2847066	-0.0033220	-0.8884458	2.2875121	0.0000000
C	-0.9012333	-4.6346871	-0.0202391	-0.8996282	-4.6374883	0.0000000
C	-0.9744580	3.7373669	-0.0119765	-0.9729772	3.7423923	0.0000000
C	-1.3746004	-2.3691390	0.0159838	-1.3766207	-2.3725040	0.0000000
C	-2.3265338	4.3693113	-0.0218979	-2.3203709	4.4002849	0.0000000
N	0.3935872	1.7625915	0.0065663	0.3905067	1.7634080	0.0000000
N	0.4307881	-4.5587197	-0.0258940	0.4324305	-4.5593753	0.0000000
N	0.7804922	-1.0046417	0.0182078	0.7756259	-1.0041041	0.0000000
N	1.4102230	3.8270693	-0.0012142	1.4158711	3.8213062	0.0000000
N	2.1152567	-2.7933154	-0.0126169	2.1137409	-2.7906007	0.0000000
N	-1.8040028	-3.6392530	-0.0005894	-1.8040847	-3.6434015	0.0000000
N	-2.2716265	-1.3719657	0.0461490	-2.2749551	-1.3761936	0.0000000
O	2.6778387	1.9245315	0.0155692	2.6757411	1.9134932	0.0000000
O	-1.8678128	1.5410651	-0.0048203	-1.8663413	1.5373801	0.0000000
H	0.1988654	5.5189557	-0.0172017	0.2131524	5.5156181	0.0000000
H	0.4835519	0.7237429	0.0141217	0.4773146	0.7242604	0.0000000
H	2.2593935	4.3670339	-0.0014080	2.2664895	4.3590712	0.0000000
H	2.8934846	-0.7856246	0.0063370	2.8880920	-0.7811999	0.0000000
H	2.9553193	-3.3475826	-0.0254913	2.9548289	-3.3434416	0.0000000
H	-1.3179363	-5.6333653	-0.0328155	-1.3147242	-5.6369047	0.0000000
H	-2.0070666	-0.3934440	0.0212694	-2.0102275	-0.3975483	0.0000000
H	-2.2472896	5.4544133	-0.0337179	-2.4599878	5.0225005	0.8821973
H	-2.8917927	4.0466403	-0.8946407	-2.4599878	5.0225005	-0.8821973
H	-2.8958203	4.0661536	0.8552427	-3.0870691	3.6307721	0.0000000
H	-3.2424976	-1.6259357	0.0135784	-3.2460957	-1.6307727	0.0000000

Tabelle 36: Kartesische Koordinaten (in Å) der Grundzustandsstrukturen von Paar 21, erhalten mit MP2.

	C_1			C_s		
C	0.0200456	-2.1480891	0.0097336	0.0163023	-2.1443747	0.0000000
C	0.1751956	4.4425899	-0.0124994	0.1877465	4.4338409	0.0000000
C	0.8285276	-3.2869173	-0.0123181	0.8280170	-3.2812394	0.0000000
C	1.5834606	2.4609989	0.0085974	1.5825743	2.4453866	0.0000000
C	2.0417359	-1.4357306	0.0049941	2.0362516	-1.4267275	0.0000000
C	-0.8871842	2.2835050	-0.0022996	-0.8914509	2.2838368	0.0000000
C	-0.9087616	-4.6352062	-0.0207261	-0.9060958	-4.6339620	0.0000000
C	-0.9815262	3.7340157	-0.0131698	-0.9773174	3.7366462	0.0000000
C	-1.3741322	-2.3639900	0.0166421	-1.3770004	-2.3632739	0.0000000
C	-2.3361367	4.3619059	-0.0246939	-2.3257960	4.3931021	0.0000000
N	0.3974679	1.7631371	0.0088043	0.3920546	1.7575751	0.0000000
N	0.4319950	-4.5660680	-0.0282903	0.4345350	-4.5613054	0.0000000
N	0.7903006	-1.0001285	0.0202291	0.7834184	-0.9946729	0.0000000
N	1.4074709	3.8362258	-0.0019680	1.4159906	3.8220315	0.0000000
N	2.1196682	-2.8007581	-0.0146806	2.1178525	-2.7914337	0.0000000
N	-1.8139067	-3.6395404	-0.0002128	-1.8132476	-3.6403178	0.0000000
N	-2.2706182	-1.3649299	0.0467482	-2.2760257	-1.3663065	0.0000000
O	2.6935632	1.9326493	0.0167358	2.6895816	1.9101288	0.0000000
O	-1.8753555	1.5293603	-0.0029874	-1.8766189	1.5254350	0.0000000
H	0.1887491	5.5241504	-0.0202664	0.2104378	5.5156148	0.0000000
H	0.4917188	0.7217064	0.0168100	0.4803366	0.7137517	0.0000000
H	2.2556672	4.3808666	-0.0019645	2.2670932	4.3622387	0.0000000
H	2.9068814	-0.7915029	0.0072915	2.8990697	-0.7794644	0.0000000
H	2.9576285	-3.3609062	-0.0283999	2.9574117	-3.3492090	0.0000000
H	-1.3269125	-5.6340758	-0.0333434	-1.3214030	-5.6341065	0.0000000
H	-2.0041554	-0.3841536	0.0228441	-2.0111875	-0.3845873	0.0000000
H	-2.2597811	5.4481390	-0.0341634	-2.4669430	5.0155788	0.8826880
H	-2.8990152	4.0390774	-0.8997523	-2.4669430	5.0155788	-0.8826880
H	-2.9068003	4.0549918	0.8510378	-3.0903334	3.6201576	0.0000000
H	-3.2428704	-1.6211174	0.0210866	-3.2478692	-1.6250094	0.0000000

Tabelle 37: Kartesische Koordinaten (in Å) der Grundzustandsstrukturen von Paar 21, erhalten mit CC2.

	C_1			C_s		
C	-0.0220974	-2.1430768	0.0642000	0.0371245	-2.1478037	0.0000000
C	0.1914872	4.4245838	-0.4751089	0.1786973	4.5208608	0.0000000
C	-0.7461542	-4.6746122	-0.2947079	0.8255587	-3.3015420	0.0000000
C	-0.8259996	2.4384034	0.2281430	-0.9100213	2.2756518	0.0000000
C	0.8776595	-3.2051495	-0.0715953	-0.9337751	-4.6201635	0.0000000
C	-1.0077247	3.7046070	-0.1673929	-1.0116463	3.6792081	0.0000000
C	-1.3878798	-2.4690018	-0.0122204	-1.3627021	-2.3385247	0.0000000
C	1.5686086	2.4498910	0.0553800	1.5399767	2.4628255	0.0000000
C	1.9360549	-1.2796585	0.1926940	2.0729833	-1.4740056	0.0000000
C	-2.3642459	4.3340611	-0.2732717	-2.3327183	4.3425699	0.0000000
N	0.3858758	1.8062801	0.3940135	0.4093536	-4.5744230	0.0000000
N	0.5829258	-4.4977925	-0.2503726	0.4159365	1.7297241	0.0000000
N	0.6514665	-0.9479205	0.2315934	0.8296198	-1.0146015	0.0000000
N	1.4075620	3.7667780	-0.2976475	1.3719323	3.8613221	0.0000000
N	-1.7277424	-3.7574144	-0.1929651	-1.8205019	-3.6109249	0.0000000
N	2.1238909	-2.6213667	0.0156746	2.1257443	-2.8400404	0.0000000
N	-2.3715180	-1.5482036	0.1202460	-2.2426958	-1.3294076	0.0000000
O	-1.8678286	1.4968670	0.5869372	-1.8814798	1.4455596	0.0000000
O	2.6626290	1.8749402	0.0820651	2.7101861	2.0298353	0.0000000
H	0.2251414	5.4912819	-0.6337696	0.1784894	5.5984593	0.0000000
H	0.4216578	0.7634541	0.4205005	0.5255181	0.6868518	0.0000000
H	-1.0816839	-5.6941033	-0.4360694	-1.3672665	-5.6127527	0.0000000
H	-2.1576047	-0.5651127	0.0420296	-1.9719242	-0.3411886	0.0000000
H	2.2717299	4.2304420	-0.5364906	2.2555565	4.3601382	0.0000000
H	-2.2758740	5.3570029	-0.6343913	-2.4403323	4.9905047	0.8775068
H	2.7420578	-0.5669031	0.2810935	-2.4403323	4.9905047	-0.8775068
H	-2.8692650	4.3584549	0.6936445	2.9523992	-3.4166874	0.0000000
H	-3.0041350	3.7885501	-0.9687434	2.9532509	-0.8511268	0.0000000
H	3.0060119	-3.1056432	-0.0474218	-3.1209336	3.5948957	0.0000000
H	-3.3044868	-1.8548468	-0.1014666	-3.2171818	-1.5805969	0.0000000

Tabelle 38: Kartesische Koordinaten (in Å) der Strukturen von Paar 21 im angeregten Zustand, erhalten mit CC2.

	C_1			C_s		
C	0.1247008	-2.1834347	0.0145018	0.1245892	-2.1832070	0.0000000
C	0.4836016	4.0611421	-0.0063976	0.4879474	4.0613819	0.0000000
C	0.8890348	2.6599396	0.0118822	0.8916481	2.6574501	0.0000000
C	1.1201623	-3.1601877	-0.0149555	1.1206181	-3.1598741	0.0000000
C	1.5477194	5.1072959	-0.0022619	1.5455762	5.1239991	0.0000000
C	1.9841987	-1.1298141	0.0126792	1.9834190	-1.1286728	0.0000000
C	-0.3503403	-4.7903229	-0.0335393	-0.3493125	-4.7903250	0.0000000
C	-0.8388170	4.3375416	-0.0257603	-0.8363478	4.3343465	0.0000000
C	-1.2085974	-2.6418268	0.0237660	-1.2087022	-2.6418286	0.0000000
C	-1.4932048	2.0075585	-0.0133436	-1.4941884	2.0073029	0.0000000
N	0.6763550	-0.9243338	0.0318606	0.6754109	-0.9235555	0.0000000
N	0.9482824	-4.4845261	-0.0397171	0.9493618	-4.4845416	0.0000000
N	2.3013790	-2.4535681	-0.0148208	2.3013809	-2.4525459	0.0000000
N	-0.1542589	1.7417483	0.0079047	-0.1555389	1.7425673	0.0000000
N	-1.4121347	-3.9665319	-0.0038572	-1.4118150	-3.9670829	0.0000000
N	-1.7951436	3.3503703	-0.0295221	-1.7946482	3.3504335	0.0000000
N	-2.2651251	-1.8148621	0.0705574	-2.2658049	-1.8151624	0.0000000
O	2.0548691	2.2791193	0.0293827	2.0535237	2.2638267	0.0000000
O	-2.3630936	1.1412946	-0.0180295	-2.3647224	1.1417540	0.0000000
H	0.1112896	0.7336182	0.0222104	0.1100432	0.7343360	0.0000000
H	1.1128637	6.1045934	-0.0131126	1.4740084	5.7576848	0.8821741
H	2.1779072	5.0049767	0.8796349	1.4740084	5.7576848	-0.8821741
H	2.1958522	4.9941062	-0.8696819	2.5212261	4.6462672	0.0000000
H	2.7181715	-0.3401946	0.0174348	2.7170056	-0.3387239	0.0000000
H	3.2250145	-2.8531077	-0.0341197	3.2254197	-2.8515603	0.0000000
H	-0.5876719	-5.8459541	-0.0546380	-0.5860783	-5.8463180	0.0000000
H	-1.2160302	5.3503202	-0.0395548	-1.2149425	5.3470900	0.0000000
H	-2.1725128	-0.8068321	0.0289863	-2.1748792	-0.8062898	0.0000000
H	-2.7757706	3.5754230	-0.0442227	-2.7748806	3.5778623	0.0000000
H	-3.1768002	-2.2317329	0.0138560	-3.1783076	-2.2337171	0.0000000

Tabelle 39: Kartesische Koordinaten (in Å) der Grundzustandsstrukturen von Paar 22, erhalten mit MP2.

	C_1			C_s		
C	0.1249682	-2.1847913	0.0171341	0.1240531	-2.1778161	0.0000000
C	0.4831120	4.0660585	-0.0078979	0.4889767	4.0582724	0.0000000
C	0.8922387	2.6673775	0.0135431	0.8933282	2.6562600	0.0000000
C	1.1210594	-3.1637984	-0.0166131	1.1222195	-3.1553016	0.0000000
C	1.5446719	5.1155107	-0.0041524	1.5467045	5.1212865	0.0000000
C	1.9897412	-1.1281930	0.0145782	1.9869994	-1.1174678	0.0000000
C	-0.3540824	-4.7953479	-0.0356896	-0.3489974	-4.7903873	0.0000000
C	-0.8438335	4.3416535	-0.0297680	-0.8395228	4.3330922	0.0000000
C	-1.2086495	-2.6411856	0.0245845	-1.2089553	-2.6374870	0.0000000
C	-1.4961979	2.0048035	-0.0125781	-1.4984772	2.0004362	0.0000000
N	0.6812074	-0.9200573	0.0365994	0.6777823	-0.9119221	0.0000000
N	0.9540472	-4.4922288	-0.0439470	0.9580733	-4.4843576	0.0000000
N	2.3062890	-2.4578502	-0.0173113	2.3061922	-2.4468570	0.0000000
N	-0.1534891	1.7432801	0.0109369	-0.1572278	1.7366134	0.0000000
N	-1.4188543	-3.9733425	-0.0046078	-1.4161238	-3.9704683	0.0000000
N	-1.8001016	3.3525313	-0.0327922	-1.7992218	3.3488641	0.0000000
N	-2.2668940	-1.8141832	0.0725726	-2.2685533	-1.8118558	0.0000000
O	2.0674845	2.2835142	0.0321370	2.0641121	2.2572460	0.0000000
O	-2.3733159	1.1339757	-0.0167818	-2.3785303	1.1321784	0.0000000
H	0.1167009	0.7335823	0.0268620	0.1127542	0.7245420	0.0000000
H	1.1067646	6.1122661	-0.0260685	1.4757890	5.7556073	0.8826896
H	2.1695905	5.0222894	0.8832859	1.4757890	5.7556073	-0.8826896
H	2.1999215	4.9970171	-0.8663388	2.5219356	4.6405541	0.0000000
H	2.7266507	-0.3402638	0.0203905	2.7214556	-0.3272911	0.0000000
H	3.2297287	-2.8614257	-0.0383414	3.2306331	-2.8486297	0.0000000
H	-0.5903019	-5.8519718	-0.0578180	-0.5829971	-5.8477337	0.0000000
H	-1.2236645	5.3541769	-0.0470240	-1.2190551	5.3462490	0.0000000
H	-2.1745569	-0.8040001	0.0302954	-2.1795154	-0.8004477	0.0000000
H	-2.7825228	3.5769075	-0.0499231	-2.7810135	3.5769312	0.0000000
H	-3.1788822	-2.2351058	0.0220934	-3.1807098	-2.2351643	0.0000000

Tabelle 40: Kartesische Koordinaten (in Å) der Grundzustandsstrukturen von Paar 22, erhalten mit CC2.

	C_1			C_s		
C	0.1501522	-2.1434385	0.0064654	0.0371245	-2.1478037	0.0000000
C	-0.4260111	-4.8819787	-0.3501930	0.1786973	4.5208608	0.0000000
C	0.4427317	4.0798705	-0.0145866	0.8255587	-3.3015420	0.0000000
C	-0.8902674	4.3189639	-0.0552031	-0.9100213	2.2756518	0.0000000
C	0.8914819	2.6928772	0.0163642	-0.9337751	-4.6201635	0.0000000
C	1.1236666	-3.1645724	-0.0104894	-1.0116463	3.6792081	0.0000000
C	-1.1965147	-2.6236982	0.0978207	-1.3627021	-2.3385247	0.0000000
C	-1.4748277	1.9654329	-0.0405641	1.5399767	2.4628255	0.0000000
C	1.4752502	5.1579678	-0.0009186	2.0729833	-1.4740056	0.0000000
C	2.0335140	-1.1237111	0.0286266	-2.3327183	4.3425699	0.0000000
N	-0.1287341	1.7378072	0.0022843	0.4093536	-4.5744230	0.0000000
N	0.7254475	-0.9059095	0.0346005	0.4159365	1.7297241	0.0000000
N	0.8908669	-4.4688931	-0.0009870	0.8296198	-1.0146015	0.0000000
N	-1.3659335	-3.9411460	0.0867564	1.3719323	3.8613221	0.0000000
N	-1.8176679	3.3020865	-0.0672571	-1.8205019	-3.6109249	0.0000000
N	-2.2528999	-1.7944938	0.2194351	2.1257443	-2.8400404	0.0000000
N	2.3187129	-2.4842573	0.0121323	-2.2426958	-1.3294076	0.0000000
O	2.0758673	2.3446088	0.0515930	-1.8814798	1.4455596	0.0000000
O	-2.3325120	1.0720287	-0.0553260	2.7101861	2.0298353	0.0000000
H	0.1684740	0.7324624	0.0228076	0.1784894	5.5984593	0.0000000
H	-0.6665354	-5.9169346	-0.1552755	0.5255181	0.6868518	0.0000000
H	1.0104037	6.1423483	-0.0267155	-1.3672665	-5.6127527	0.0000000
H	-1.2988348	5.3200521	-0.0795185	-1.9719242	-0.3411886	0.0000000
H	2.0937744	5.0805748	0.8924688	2.2555565	4.3601382	0.0000000
H	-2.1394428	-0.7884764	0.0924763	-2.4403323	4.9905047	0.8775068
H	2.1415564	5.0571742	-0.8568257	-2.4403323	4.9905047	-0.8775068
H	2.7898336	-0.3568226	0.0385623	2.9523992	-3.4166874	0.0000000
H	-2.8059295	3.4972335	-0.0985258	2.9532509	-0.8511268	0.0000000
H	-3.1715464	-2.1910235	0.1041107	-3.1209336	3.5948957	0.0000000
H	3.2335946	-2.9053530	-0.0168654	-3.2171818	-1.5805969	0.0000000

Tabelle 41: Kartesische Koordinaten (in Å) der Strukturen von Paar 22 im angeregten Zustand, erhalten mit CC2.

	C_1			C_s		
C	0.1710918	-2.3769239	-0.0403001	0.1739144	-2.4063894	0.0000000
C	0.9655321	3.7585856	0.3295182	0.9901210	3.8148628	0.0000000
C	0.9670398	-3.5231957	-0.0854018	1.0305535	-3.5088698	0.0000000
C	1.1880171	2.4261480	0.2554883	1.1924552	2.4762473	0.0000000
C	2.0065691	4.7554074	0.7172179	2.1044077	4.8181266	0.0000000
C	2.1423791	-1.7146992	-0.5279298	2.1598559	-1.6191256	0.0000000
C	-0.3684628	4.2464209	0.0135164	-0.3865423	4.2916189	0.0000000
C	-0.7112831	-4.8391480	0.4259589	-0.6302348	-4.9401155	0.0000000
C	-1.0555505	1.8862160	-0.4026934	-1.1368833	1.9109791	0.0000000
C	-1.1950529	-2.5792958	0.2573760	-1.2103033	-2.6957698	0.0000000
N	0.2236909	1.5193502	-0.0991112	0.1804725	1.5537032	0.0000000
N	0.5895690	-4.7836998	0.1368865	0.6962299	-4.8009676	0.0000000
N	0.9192501	-1.2507626	-0.3157594	0.8933717	-1.2280735	0.0000000
N	2.2246707	-3.0657698	-0.4032530	2.2964622	-2.9711282	0.0000000
N	-1.2795787	3.2411495	-0.3304082	-1.3438834	3.2699250	0.0000000
N	-1.6000434	-3.8352537	0.4940774	-1.5748152	-3.9874022	0.0000000
N	-2.0896611	-1.5804792	0.3449954	-2.1649155	-1.7580228	0.0000000
O	-0.7149188	5.4179176	0.0338214	-0.7384039	5.4616033	0.0000000
O	-1.9358657	1.0866172	-0.7119456	-2.0617397	1.1028034	0.0000000
H	0.4504781	0.5143740	-0.1730351	0.3936648	0.5431168	0.0000000
H	1.6940081	5.3105878	1.6001482	1.6783651	5.8175163	0.0000000
H	2.1534910	5.4832853	-0.0790937	2.1892869	2.0553695	0.0000000
H	2.1559864	1.9984764	0.4796244	2.7335989	4.7145017	0.8822834
H	2.9539893	4.2631667	0.9264809	2.7335989	4.7145017	-0.8822834
H	2.9969568	-1.1082559	-0.7768082	3.0104375	-0.9584079	0.0000000
H	3.0447907	-3.6378645	-0.5204412	3.1558192	-3.4956067	0.0000000
H	-1.1105715	-5.8242931	0.6283014	-1.0001897	-5.9570841	0.0000000
H	-1.9109087	-0.6652600	-0.0596842	-1.9768038	-0.7606353	0.0000000
H	-2.2188333	3.5431367	-0.5501282	-2.3102579	3.5661405	0.0000000
H	-3.0484703	-1.8649147	0.4525001	-3.1166311	-2.0796658	0.0000000

Tabelle 42: Kartesische Koordinaten (in Å) der Grundzustandsstrukturen von Paar 23, erhalten mit MP2.

	C_1			C_s		
C	0.1686592	-2.3690836	-0.0511452	0.1739209	-2.4009862	0.0000000
C	0.9629019	-3.5199672	-0.0770394	0.9912474	3.8109930	0.0000000
C	0.9688409	3.7454829	0.3428204	1.0324439	-3.5050810	0.0000000
C	1.1906086	2.4095067	0.2468550	1.1915426	2.4670719	0.0000000
C	2.0121200	4.7325280	0.7514794	2.1091961	4.8107657	0.0000000
C	2.1438153	-1.7189785	-0.5663827	2.1650381	-1.6095642	0.0000000
C	-0.3609962	4.2421021	0.0316407	-0.3815690	4.2922571	0.0000000
C	-0.7177411	-4.8234597	0.4743838	-0.6308139	-4.9399138	0.0000000
C	-1.0561945	1.8823075	-0.4280896	-1.1435592	1.9056971	0.0000000
C	-1.1964589	-2.5620795	0.2572770	-1.2103138	-2.6907759	0.0000000
N	0.2267063	1.5085279	-0.1268934	0.1779198	1.5450679	0.0000000
N	0.5896151	-4.7799418	0.1733621	0.7042895	-4.8021301	0.0000000
N	0.9229916	-1.2453219	-0.3565326	0.8979657	-1.2167181	0.0000000
N	2.2233318	-3.0729805	-0.4119113	2.3016799	-2.9672779	0.0000000
N	-1.2767586	3.2396227	-0.3336414	-1.3459489	3.2682809	0.0000000
N	-1.6082834	-3.8185004	0.5269841	-1.5800658	-3.9898194	0.0000000
N	-2.0934827	-1.5623426	0.3258679	-2.1693673	-1.7555259	0.0000000
O	-0.7104918	5.4222130	0.0707711	-0.7362716	5.4716515	0.0000000
O	-1.9418282	1.0822429	-0.7540378	-2.0752849	1.0925295	0.0000000
H	0.4555260	0.5010246	-0.2135932	0.3931090	0.5305655	0.0000000
H	1.6987119	5.2730441	1.6439691	1.6838080	5.8114080	0.0000000
H	2.1575185	1.9753465	0.4669082	2.1877968	2.0427824	0.0000000
H	2.1638431	5.4747583	-0.0314631	2.7387975	4.7056041	0.8827399
H	2.9581687	4.2331050	0.9545152	2.7387975	4.7056041	-0.8827399
H	3.0011158	-1.1228541	-0.8329131	3.0180200	-0.9509329	0.0000000
H	3.0403137	-3.6530171	-0.5242666	3.1609966	-3.4945958	0.0000000
H	-1.1155284	-5.8046243	0.7014234	-0.9983065	-5.9585354	0.0000000
H	-1.9168406	-0.6526488	-0.0980239	-1.9841235	-0.7549977	0.0000000
H	-2.2161256	3.5494742	-0.5503071	-2.3123880	3.5703446	0.0000000
H	-3.0517821	-1.8486613	0.4474808	-3.1204558	-2.0842083	0.0000000

Tabelle 43: Kartesische Koordinaten (in Å) der Grundzustandsstrukturen von Paar 23, erhalten mit CC2.

	C_1			C_s		
C	0.1615959	-2.3776117	-0.0443340	0.1523361	-2.3733919	0.0000000
C	-0.2859448	4.1416236	0.0368855	-0.3519924	4.2731810	0.0000000
C	-0.7095099	-4.8454545	0.4368266	-0.5663639	-4.9368954	0.0000000
C	0.9678816	-3.5198082	-0.0713234	0.9670148	3.8061102	0.0000000
C	0.9683817	3.7996633	0.3281174	1.0478152	-3.4469953	0.0000000
C	-1.0273270	1.8784198	-0.4019576	-1.1620314	1.9203062	0.0000000
C	-1.2053696	-2.5855276	0.2451537	-1.2211330	-2.7092516	0.0000000
C	1.2800229	2.3980194	0.1755150	1.2445991	2.3596102	0.0000000
C	2.0097678	4.7901830	0.7455848	2.1140449	4.7369816	0.0000000
C	2.1347428	-1.7001857	-0.5281276	2.1200167	-1.5160871	0.0000000
N	0.2535464	1.5228400	-0.1345376	0.1801866	1.5262160	0.0000000
N	0.6024348	-4.7864507	0.1599745	0.7634524	-4.7536111	0.0000000
N	0.9059500	-1.2437871	-0.3304759	0.8385714	-1.1664411	0.0000000
N	-1.2584548	3.2553882	-0.3942514	-1.3792198	3.2585130	0.0000000
N	-1.6107085	-3.8498207	0.4901171	-1.5470676	-4.0189757	0.0000000
N	-2.1090419	-1.5936646	0.3158355	-2.2073908	-1.8026848	0.0000000
N	2.2270687	-3.0560823	-0.3874157	2.2991026	-2.8665797	0.0000000
O	-0.8638127	5.4605538	0.0694287	-0.7605835	5.4749041	0.0000000
O	-1.9488188	1.0829205	-0.6541537	-2.0544474	1.0479435	0.0000000
H	0.4557059	0.5078007	-0.2093965	0.3423806	0.4799327	0.0000000
H	-1.1019148	-5.8333634	0.6437079	-0.8992214	-5.9672101	0.0000000
H	1.6037575	5.8023214	0.7366695	1.7592761	5.7642178	0.0000000
H	-1.9238092	-0.6630541	-0.0585477	-2.0396595	-0.8002713	0.0000000
H	2.2063704	1.9580013	0.5139622	2.2328038	1.9275933	0.0000000
H	-2.2289189	3.5363861	-0.4146644	-2.3353490	3.5865029	0.0000000
H	2.3714823	4.5820141	1.7530337	2.7515274	4.5715450	0.8773448
H	2.8642433	4.7658421	0.0686055	2.7515274	4.5715450	-0.8773448
H	2.9872788	-1.0899346	-0.7775390	2.9497835	-0.8285378	0.0000000
H	3.0527769	-3.6252195	-0.4900398	-3.1501020	-2.1546280	0.0000000
H	-3.0673734	-1.8831857	0.4260489	3.1758093	-3.3650636	0.0000000

Tabelle 44: Kartesische Koordinaten (in Å) der Strukturen von Paar 23 im angeregten Zustand, erhalten mit CC2.

	C_1			C_s		
C	-1.7343663	0.3968353	0.0064677	-1.7338655	0.3958270	0.0000000
C	-1.8428072	-1.8182401	0.0064328	-1.8438827	-1.8191104	0.0000000
C	2.2879547	0.7746501	0.0060652	2.2863748	0.7742957	0.0000000
C	-2.3518742	2.4901374	-0.0168889	-2.3496084	2.4900798	0.0000000
C	2.5218885	-1.6826681	-0.0056644	2.5220457	-1.6826569	0.0000000
C	-3.1246975	0.5197478	-0.0014206	-3.1233885	0.5199316	0.0000000
C	3.7355517	0.9028302	0.0022696	3.7338871	0.9035658	0.0000000
C	-3.8513295	-0.6826193	-0.0004896	-3.8517527	-0.6822245	0.0000000
C	4.3312817	2.2716087	0.0074630	4.3283837	2.2728444	0.0000000
C	4.4681328	-0.2337767	-0.0055873	4.4673676	-0.2324407	0.0000000
N	-1.0422434	-0.7511419	0.0133369	-1.0420818	-0.7529759	0.0000000
N	-1.2569770	1.6769053	-0.0017177	-1.2554574	1.6756604	0.0000000
N	1.7919616	-0.5120685	0.0018983	1.7908710	-0.5127474	0.0000000
N	-3.1858835	-1.8425943	-0.0021606	-3.1866950	-1.8435889	0.0000000
N	-3.5074972	1.8385423	-0.0176475	-3.5056222	1.8390064	0.0000000
N	3.8896590	-1.4745113	-0.0107139	3.8898411	-1.4735439	0.0000000
N	-5.2053978	-0.6991571	0.0384267	-5.1996743	-0.6964815	0.0000000
O	1.5330652	1.7542225	0.0127791	1.5310769	1.7536428	0.0000000
O	2.0243078	-2.7929208	-0.0081743	2.0258041	-2.7934548	0.0000000
H	-0.2588268	1.9098289	0.0010103	-0.2566479	1.9065588	0.0000000
H	0.7569942	-0.6416617	0.0073606	0.7556703	-0.6439814	0.0000000
H	-1.3488655	-2.7808813	0.0057601	-1.3505837	-2.7821675	0.0000000
H	-2.2575109	3.5630439	-0.0272150	-2.2545153	3.5629633	0.0000000
H	4.0032328	2.8350895	-0.8644105	4.0016576	2.8318647	0.8752341
H	4.0069098	2.8267589	0.8860020	4.0016576	2.8318647	-0.8752341
H	4.4501862	-2.3105312	-0.0149528	4.4509093	-2.3091816	0.0000000
H	5.4180780	2.2194766	0.0048786	5.4152503	2.2216277	0.0000000
H	5.5490403	-0.2208682	-0.0088188	5.5482720	-0.2187169	0.0000000
H	-5.6574997	-1.5715463	-0.1709436	-5.6791428	-1.5770748	0.0000000
H	-5.6890458	0.1554945	-0.1733271	-5.7073409	0.1679483	0.0000000

Tabelle 45: Kartesische Koordinaten (in Å) der Grundzustandsstrukturen von Paar 31, erhalten mit MP2.

	C_1			C_s		
C	-1.7289324	0.3980872	0.0095838	-1.7288382	0.3977310	0.0000000
C	-1.8411271	-1.8224520	0.0099739	-1.8409487	-1.8226925	0.0000000
C	2.2896487	0.7798344	0.0062848	2.2887839	0.7796974	0.0000000
C	-2.3443751	2.4973355	-0.0165488	-2.3434944	2.4977608	0.0000000
C	2.5059402	-1.6864391	-0.0060096	2.5050291	-1.6863435	0.0000000
C	-3.1213847	0.5228291	-0.0026309	-3.1203872	0.5231388	0.0000000
C	3.7362741	0.8986827	0.0011319	3.7355598	0.8987759	0.0000000
C	-3.8494823	-0.6783172	-0.0023888	-3.8495336	-0.6786005	0.0000000
C	4.3412171	2.2641516	0.0066506	4.3402106	2.2642916	0.0000000
C	4.4659712	-0.2450511	-0.0083915	4.4652036	-0.2449511	0.0000000
N	-1.0320754	-0.7513428	0.0185542	-1.0313435	-0.7520552	0.0000000
N	-1.2453459	1.6783259	0.0023033	-1.2449618	1.6781368	0.0000000
N	1.7824855	-0.5085640	0.0018674	1.7814590	-0.5085414	0.0000000
N	-3.1851287	-1.8489625	-0.0018264	-3.1848534	-1.8500329	0.0000000
N	-3.5031129	1.8496701	-0.0207344	-3.5023737	1.8499924	0.0000000
N	3.8800017	-1.4840275	-0.0135043	3.8791594	-1.4838427	0.0000000
N	-5.2044686	-0.6971366	0.0337473	-5.1981965	-0.6959905	0.0000000
O	1.5348053	1.7728001	0.0139620	1.5341461	1.7729083	0.0000000
O	2.0015688	-2.8028221	-0.0072286	2.0009707	-2.8029351	0.0000000
H	-0.2423030	1.9056198	0.0088420	-0.2414970	1.9039991	0.0000000
H	0.7416697	-0.6338843	0.0094564	0.7402445	-0.6342922	0.0000000
H	-1.3452504	-2.7850104	0.0105335	-1.3453587	-2.7854471	0.0000000
H	-2.2441189	3.5703612	-0.0272737	-2.2432515	3.5708100	0.0000000
H	4.0150851	2.8307634	-0.8647096	4.0172665	2.8260912	0.8756504
H	4.0215253	2.8208787	0.8866910	4.0172665	2.8260912	-0.8756504
H	4.4369305	-2.3244716	-0.0182269	4.4360318	-2.3243128	0.0000000
H	5.4284795	2.2042284	0.0022907	5.4275199	2.2047922	0.0000000
H	5.5476087	-0.2388530	-0.0126546	5.5468617	-0.2388730	0.0000000
H	-5.6537951	-1.5721754	-0.1775501	-5.6752083	-1.5795694	0.0000000
H	-5.6881989	0.1587107	-0.1799127	-5.7072845	0.1693151	0.0000000

Tabelle 46: Kartesische Koordinaten (in Å) der Grundzustandsstrukturen von Paar 31, erhalten mit CC2.

	C_1			C_s		
C	-1.6239720	0.3668930	-0.1425558	-1.6979346	0.3647988	0.0000000
C	-1.9777429	-1.8087880	-0.4786098	-1.8903703	-1.8540363	0.0000000
C	-2.0091202	2.4664269	0.2883913	-2.2342459	2.4764621	0.0000000
C	2.3327071	0.8015906	-0.2723949	2.2793922	0.8155581	0.0000000
C	2.3564768	-1.5905112	0.1369663	2.4713163	-1.6254304	0.0000000
C	-2.9775399	0.5881409	0.1378054	-3.0860557	0.5351319	0.0000000
C	3.6750576	0.8021597	0.0458162	3.6882555	0.8876991	0.0000000
C	-3.8192009	-0.5334039	0.0814723	-3.8561277	-0.6394473	0.0000000
C	4.4082894	-0.3901991	0.2968776	4.3186148	2.2322027	0.0000000
C	4.4092167	2.1095649	0.0311544	4.5143197	-0.2781899	0.0000000
N	-1.0147165	1.5843270	-0.0372817	-1.0431936	-0.8131859	0.0000000
N	-1.0654670	-0.8234227	-0.4509434	-1.1650737	1.6222340	0.0000000
N	1.6856589	-0.5419926	-0.2597998	1.7199619	-0.5235896	0.0000000
N	-3.2157866	1.9181703	0.4087730	-3.2334287	-1.8351009	0.0000000
N	-3.2949815	-1.7339623	-0.2390318	-3.4204272	1.8732453	0.0000000
N	3.6242277	-1.5878008	0.4617017	3.8450911	-1.4939198	0.0000000
N	-5.1391326	-0.4569970	0.3736050	-5.2049872	-0.6099958	0.0000000
O	1.5535053	1.7610476	-0.5909609	1.4833042	1.8187638	0.0000000
O	1.6560889	-2.7825423	0.1976771	2.0139459	-2.8100542	0.0000000
H	0.0105860	1.7549488	-0.2314720	-0.1307861	1.8089934	0.0000000
H	0.6548862	-0.6554198	-0.4526113	0.6723462	-0.6735194	0.0000000
H	-1.6031085	-2.7943772	-0.7275396	-1.4314150	-2.8350276	0.0000000
H	-1.8012885	3.5149163	0.4266418	-2.0964215	3.5454533	0.0000000
H	3.7382733	2.9181219	0.3154881	3.9873883	2.7999498	0.8718112
H	4.0691806	-2.4644898	0.6906072	3.9873883	2.7999498	-0.8718112
H	4.7970200	2.3358955	-0.9637523	4.3354996	-2.3808966	0.0000000
H	5.2522043	2.0858419	0.7222842	5.4051405	2.1663526	0.0000000
H	5.3224111	-0.3921719	0.8744741	5.5909053	-0.2879248	0.0000000
H	-5.5553557	0.4583176	0.4122598	-5.6820224	0.2734493	0.0000000
H	-5.7135949	-1.2416179	0.1159883	-5.7135167	-1.4756667	0.0000000

Tabelle 47: Kartesische Koordinaten (in Å) der Strukturen von Paar 31 im angeregten Zustand, erhalten mit CC2.

	C_1			C_s		
C	-1.5891189	1.8396024	0.0059994	-1.5872249	1.8388366	0.0000000
C	-1.8499566	-0.3626860	-0.0037820	-1.8504497	-0.3629319	0.0000000
C	2.0286874	-1.3700786	-0.0006903	2.0273524	-1.3705255	0.0000000
C	2.7333242	0.9965354	0.0011783	2.7310547	0.9985444	0.0000000
C	-2.8076857	-2.3245339	0.0068945	-2.8099097	-2.3244601	0.0000000
C	-3.2413334	-0.2528602	-0.0018120	-3.2409566	-0.2522092	0.0000000
C	-3.7583204	1.0534533	0.0003586	-3.7573475	1.0552800	0.0000000
C	4.1256120	0.5568017	-0.0012432	4.1260720	0.5599900	0.0000000
C	4.3734234	-0.7699033	-0.0026898	4.3696177	-0.7684280	0.0000000
C	5.1927795	1.5995038	-0.0009494	5.2103148	1.5952593	0.0000000
N	-0.9769993	0.6543587	-0.0027047	-0.9758438	0.6533897	0.0000000
N	-1.5925471	-1.7047061	-0.0000549	-1.5943979	-1.7053573	0.0000000
N	1.7837062	-0.0293697	0.0006291	1.7839318	-0.0301747	0.0000000
N	-2.9094998	2.0867271	0.0100424	-2.9070034	2.0884315	0.0000000
N	3.3612342	-1.7013850	-0.0024768	3.3599248	-1.7012787	0.0000000
N	-3.8384699	-1.4897017	0.0064570	-3.8396417	-1.4883076	0.0000000
N	-5.0906835	1.2946213	-0.0433865	-5.0837252	1.2945803	0.0000000
O	1.1551520	-2.2398388	-0.0002458	1.1539531	-2.2403401	0.0000000
O	2.3830134	2.1673146	0.0035307	2.3688312	2.1657616	0.0000000
H	-0.6493919	-2.1028643	0.0002830	-0.6515227	-2.1038339	0.0000000
H	0.7848530	0.2703613	0.0003172	0.7850174	0.2696090	0.0000000
H	-0.9417535	2.7065689	0.0125345	-0.9389108	2.7051920	0.0000000
H	-2.8932105	-3.3982266	0.0122482	-2.8964027	-3.3980455	0.0000000
H	3.5605508	-2.6876080	-0.0038083	3.5608754	-2.6871989	0.0000000
H	5.0918913	2.2451076	-0.8716620	4.7527983	2.5804834	0.0000000
H	5.1008031	2.2363486	0.8772341	5.3721059	-1.1730215	0.0000000
H	5.3763151	-1.1725177	-0.0045010	-5.4097196	2.2427610	0.0000000
H	-5.3925787	2.2288692	0.1696860	-5.7285864	0.5270152	0.0000000
H	-5.7102827	0.5310574	0.1623102	5.8420601	1.5096833	0.8822765
H	6.1812200	1.1448438	-0.0080333	5.8420601	1.5096833	-0.8822765

Tabelle 48: Kartesische Koordinaten (in Å) der Grundzustandsstrukturen von Paar 32, erhalten mit MP2.

	C_1			C_s		
C	-1.5816943	1.8429558	0.0040259	-1.5765259	1.8417670	0.0000000
C	-1.8466494	-0.3643763	-0.0043774	-1.8454743	-0.3650994	0.0000000
C	2.0265747	-1.3776056	-0.0022281	2.0245963	-1.3791418	0.0000000
C	2.7275404	0.9984936	0.0012976	2.7223006	1.0001796	0.0000000
C	-2.8095647	-2.3297608	0.0089688	-2.8112465	-2.3298048	0.0000000
C	-3.2400027	-0.2518983	-0.0014584	-3.2378004	-0.2511160	0.0000000
C	-3.7547198	1.0552309	0.0004836	-3.7509717	1.0577142	0.0000000
C	4.1198961	0.5632045	0.0003659	4.1175332	0.5676478	0.0000000
C	4.3745013	-0.7665257	-0.0019014	4.3694125	-0.7637975	0.0000000
C	5.1843578	1.6095272	0.0014909	5.1971876	1.6082263	0.0000000
N	-0.9656994	0.6503768	-0.0046087	-0.9621499	0.6484178	0.0000000
N	-1.5875168	-1.7085458	0.0005988	-1.5884939	-1.7100019	0.0000000
N	1.7773130	-0.0344893	-0.0007989	1.7758164	-0.0368064	0.0000000
N	-2.9018262	2.0964912	0.0091375	-2.8960931	2.0982929	0.0000000
N	3.3658315	-1.7033435	-0.0028136	3.3644074	-1.7030667	0.0000000
N	-3.8411334	-1.4950842	0.0083452	-3.8415331	-1.4930567	0.0000000
N	-5.0865414	1.3030602	-0.0420526	-5.0768821	1.3045789	0.0000000
O	1.1544890	-2.2606897	-0.0027620	1.1535064	-2.2631125	0.0000000
O	2.3679667	2.1768638	0.0036616	2.3488427	2.1744453	0.0000000
H	-0.6404839	-2.1039618	-0.0000829	-0.6424127	-2.1075914	0.0000000
H	0.7736182	0.2666900	-0.0019418	0.7714399	0.2631785	0.0000000
H	-0.9292167	2.7070950	0.0098562	-0.9226959	2.7049334	0.0000000
H	-2.8928475	-3.4042628	0.0155819	-2.8961906	-3.4041611	0.0000000
H	3.5697014	-2.6902751	-0.0041436	3.5712604	-2.6894605	0.0000000
H	5.0855414	2.2504802	0.8766953	4.7319115	2.5908577	0.0000000
H	5.0865084	2.2515387	-0.8730440	5.3742987	-1.1643549	0.0000000
H	5.3793264	-1.1662742	-0.0027655	-5.3964791	2.2564984	0.0000000
H	-5.3826970	2.2412815	0.1683276	-5.7259425	0.5386536	0.0000000
H	-5.7101795	0.5409634	0.1634770	5.8300124	1.5264295	0.8827725
H	6.1748187	1.1571408	0.0016526	5.8300124	1.5264295	-0.8827725

Tabelle 49: Kartesische Koordinaten (in Å) der Grundzustandsstrukturen von Paar 32, erhalten mit CC2.

	C_1			C_s		
C	-1.5959108	1.8440080	-0.0025759	-1.5911711	1.8434664	0.0000000
C	-1.8507892	-0.3653371	-0.0050469	-1.8441875	-0.3660508	0.0000000
C	2.0130348	-1.3312710	-0.0033800	2.0093123	-1.3315973	0.0000000
C	2.7605412	1.0096501	0.0032479	2.7504779	1.0125840	0.0000000
C	-2.8048721	-2.3373080	0.0158588	-2.7960011	-2.3388892	0.0000000
C	-3.2447958	-0.2608245	-0.0007825	-3.2371667	-0.2628447	0.0000000
C	-3.7652324	1.0445960	-0.0014094	-3.7598468	1.0425604	0.0000000
C	4.1002883	0.5904893	-0.0023469	4.0872515	0.6096458	0.0000000
C	4.4382517	-0.8317133	-0.0121505	4.4282844	-0.8249481	0.0000000
C	5.1869489	1.5994346	0.0092952	5.1965786	1.5849084	0.0000000
N	-0.9764816	0.6533413	-0.0097303	-0.9698103	0.6538646	0.0000000
N	-1.5850247	-1.7093639	0.0041251	-1.5770158	-1.7099775	0.0000000
N	1.7457112	-0.0161116	-0.0021115	1.7448476	-0.0128370	0.0000000
N	-2.9176900	2.0897458	0.0049018	-2.9128126	2.0894252	0.0000000
N	3.3799972	-1.6809693	-0.0066581	3.3794193	-1.6731808	0.0000000
N	-3.8393929	-1.5075048	0.0134875	-3.8315842	-1.5095935	0.0000000
N	-5.0983366	1.2860487	-0.0435332	-5.0874776	1.2801158	0.0000000
O	1.1961039	-2.2818064	-0.0029435	1.1921343	-2.2803173	0.0000000
O	2.3451601	2.2122687	0.0138146	2.3066825	2.2108983	0.0000000
H	-0.6410641	-2.1069116	0.0033324	-0.6314290	-2.1058498	0.0000000
H	0.7469423	0.3002085	-0.0047849	0.7446380	0.3059595	0.0000000
H	-0.9453937	2.7096132	0.0005700	-0.9414269	2.7097390	0.0000000
H	-2.8825248	-3.4122289	0.0261369	-2.8729298	-3.4138789	0.0000000
H	3.5159836	-2.6873929	-0.0061693	3.5201794	-2.6792647	0.0000000
H	5.0882401	2.2782682	-0.8407519	4.7977119	2.5959051	0.0000000
H	5.1207402	2.2261090	0.9020807	-5.4130784	2.2300591	0.0000000
H	-5.3975947	2.2236146	0.1664165	5.4272076	-1.2300702	0.0000000
H	5.4341740	-1.2425365	-0.0232072	-5.7317229	0.5101571	0.0000000
H	-5.7185499	0.5220957	0.1660071	5.8403950	1.4465430	0.8774529
H	6.1686702	1.1281758	-0.0214917	5.8403950	1.4465430	-0.8774529

Tabelle 50: Kartesische Koordinaten (in Å) der Strukturen von Paar 32 im angeregten Zustand, erhalten mit CC2.

	C_1			C_s		
C	0.2744157	2.0020075	0.0020590	0.2742694	2.0039733	0.0000000
C	0.2893692	-4.2997478	0.0009663	0.2912932	-4.3040170	0.0000000
C	0.3134965	3.3983287	0.0030811	0.3136792	3.3996892	0.0000000
C	-0.9270321	4.0570086	-0.0004075	-0.9272393	4.0591254	0.0000000
C	1.0491143	-1.9259018	-0.0023902	1.0491777	-1.9270334	0.0000000
C	-1.0821213	-3.8161521	0.0030017	-1.0825087	-3.8221894	0.0000000
C	-1.2829593	-2.4784770	0.0019736	-1.2801640	-2.4830055	0.0000000
C	-1.9432566	1.9880771	-0.0120386	-1.9432312	1.9900018	0.0000000
C	-2.1845368	-4.8222554	0.0058352	-2.2013212	-4.8203628	0.0000000
C	2.3254015	2.7468634	-0.0013269	2.3258303	2.7486060	0.0000000
N	-0.2630730	-1.5603762	-0.0008066	-0.2636358	-1.5628060	0.0000000
N	-0.8346467	1.2436030	-0.0029390	-0.8350278	1.2450944	0.0000000
N	-1.0197703	5.4044938	0.0412022	-1.0182547	5.4021566	0.0000000
N	1.2533792	-3.2828289	-0.0015287	1.2522863	-3.2833326	0.0000000
N	1.5810097	1.6040189	0.0008958	1.5810444	1.6060768	0.0000000
N	1.6050317	3.8606741	-0.0003748	1.6050495	3.8624954	0.0000000
N	-2.0475181	3.3252395	-0.0131953	-2.0484480	3.3269747	0.0000000
O	0.6280433	-5.4730004	0.0014125	0.6428507	-5.4735916	0.0000000
O	1.9904882	-1.1285554	-0.0043636	1.9897416	-1.1289303	0.0000000
H	-0.1896224	5.9421931	-0.1333151	-0.1832607	5.9575147	0.0000000
H	-0.4905670	-0.5498435	-0.0013469	-0.4919469	-0.5529144	0.0000000
H	1.8891858	0.6227110	-0.0003938	-1.7809185	-5.8220740	0.0000000
H	-1.9166287	5.8158124	-0.1459007	1.8892556	0.6250715	0.0000000
H	-2.1090565	-5.4679426	0.8792074	-1.9239735	5.8325623	0.0000000
H	-2.1168741	-5.4646756	-0.8706134	2.2179737	-3.5820652	0.0000000
H	2.2190753	-3.5816195	-0.0025638	-2.2733268	-2.0541270	0.0000000
H	-2.2761314	-2.0505577	0.0036450	-2.8297778	-4.7121535	0.8820897
H	-2.8812164	1.4480795	-0.0212415	-2.8297778	-4.7121535	-0.8820897
H	-3.1553957	-4.3316126	0.0110312	-2.8813724	1.4501151	0.0000000
H	3.4020879	2.7170286	-0.0037791	3.4024832	2.7187781	0.0000000

Tabelle 51: Kartesische Koordinaten (in Å) der Grundzustandsstrukturen von Paar 33, erhalten mit MP2.

	C_1			C_s		
C	0.2756604	2.0002886	0.0032410	0.2756291	1.9995184	0.0000000
C	0.2815823	-4.3029423	0.0001581	0.2815023	-4.3041965	0.0000000
C	0.3119049	3.3987819	0.0023823	0.3121790	3.3973173	0.0000000
C	-0.9294352	4.0555853	-0.0009526	-0.9297008	4.0545053	0.0000000
C	1.0589393	-1.9246724	-0.0000059	1.0607824	-1.9241905	0.0000000
C	-1.0850773	-3.8111516	0.0013852	-1.0864446	-3.8121494	0.0000000
C	-1.2801770	-2.4679142	0.0015577	-1.2762111	-2.4668362	0.0000000
C	-1.9475964	1.9831369	-0.0083979	-1.9475880	1.9818331	0.0000000
C	-2.1945507	-4.8104982	0.0022783	-2.2131225	-4.8020193	0.0000000
C	2.3307264	2.7510538	-0.0044434	2.3309694	2.7496862	0.0000000
N	-0.2568120	-1.5525257	0.0006358	-0.2549043	-1.5509960	0.0000000
N	-0.8323491	1.2333627	0.0006383	-0.8324922	1.2318297	0.0000000
N	-1.0284087	5.4037118	0.0391085	-1.0276232	5.3980298	0.0000000
N	1.2549138	-3.2863356	-0.0002534	1.2536060	-3.2852073	0.0000000
N	1.5846348	1.6011252	0.0004518	1.5846343	1.6001208	0.0000000
N	1.6101231	3.8655493	-0.0036701	1.6100351	3.8641982	0.0000000
N	-2.0581293	3.3207306	-0.0120850	-2.0590126	3.3191753	0.0000000
O	0.6191611	-5.4865728	-0.0004507	0.6310532	-5.4846379	0.0000000
O	2.0096762	-1.1259898	-0.0001695	2.0120494	-1.1259436	0.0000000
H	-0.1987378	5.9441862	-0.1377363	-0.1935989	5.9574477	0.0000000
H	-0.4846237	-0.5374153	0.0011309	-0.4833535	-0.5355118	0.0000000
H	1.8927589	0.6171763	0.0001802	-1.7976768	-5.8067685	0.0000000
H	-1.9289194	5.8096818	-0.1502259	1.8919493	0.6156805	0.0000000
H	-2.1262089	-5.4558481	0.8772947	-1.9375552	5.8229529	0.0000000
H	-2.1283807	-5.4550296	-0.8735343	2.2182343	-3.5932773	0.0000000
H	2.2202510	-3.5923283	-0.0005567	-2.2672013	-2.0308148	0.0000000
H	-2.2718510	-2.0344183	0.0025949	-2.8415311	-4.6896492	0.8825411
H	-2.8839118	1.4387841	-0.0160340	-2.8415311	-4.6896492	-0.8825411
H	-3.1628383	-4.3128218	0.0037459	-2.8840048	1.4374958	0.0000000
H	3.4079890	2.7190822	-0.0086593	3.4082165	2.7179052	0.0000000

Tabelle 52: Kartesische Koordinaten (in Å) der Grundzustandsstrukturen von Paar 33, erhalten mit CC2.

	C_1			C_s		
C	0.2050337	-4.1956303	-0.0033102	0.2502032	-4.2852239	0.0000000
C	0.2739222	2.0009751	0.0002042	0.2942033	3.3893363	0.0000000
C	0.3236854	3.3994293	-0.0103270	0.3235907	1.9922936	0.0000000
C	-0.9119951	4.0662903	-0.0037443	-0.9774779	3.9880887	0.0000000
C	1.0163191	-1.9146650	0.0351980	-1.0626735	-3.8156831	0.0000000
C	-1.0839946	-3.8597890	-0.0216564	1.0802156	-1.9390557	0.0000000
C	-1.3549834	-2.4451587	0.0614524	-1.3266674	-2.3607329	0.0000000
C	-1.9484607	2.0025266	0.0138847	-1.9009774	1.8712748	0.0000000
C	-2.1902703	-4.8663985	-0.0731482	-2.2195698	-4.7341942	0.0000000
C	2.3351597	2.7299008	-0.0355422	2.3418085	2.8364628	0.0000000
N	-0.2903141	-1.5602732	0.0407673	-0.2611547	-1.5362562	0.0000000
N	-0.8398318	1.2442475	0.0151487	-0.7491543	1.1751720	0.0000000
N	-0.9989826	5.4172649	0.0310213	-1.1392103	5.3236938	0.0000000
N	1.2458852	-3.2877304	0.0986968	1.2856152	-3.2797283	0.0000000
N	1.5782959	1.5880411	-0.0145055	1.5690106	3.9151444	0.0000000
N	1.6264472	3.8526334	-0.0342200	1.6480431	1.6535817	0.0000000
N	-2.0469351	3.3422648	0.0027032	-2.0721301	3.1998166	0.0000000
O	0.7684063	-5.5211494	-0.0436387	0.6593419	-5.4902785	0.0000000
O	1.9831622	-1.1258834	-0.0052369	1.9928221	-1.0830339	0.0000000
H	-0.1679060	5.9458806	-0.1735782	-0.3328003	5.9226637	0.0000000
H	-0.5004805	-0.5414641	0.0323984	-0.4362770	-0.4841018	0.0000000
H	-1.7898818	-5.8717446	-0.2083496	-1.8766532	-5.7654910	0.0000000
H	1.8718530	0.5970163	-0.0126180	1.9855893	0.6827225	0.0000000
H	-1.8969812	5.8260228	-0.1648583	-2.0684705	5.7051797	0.0000000
H	2.1980270	-3.5818064	-0.0683338	2.2382679	-3.6177864	0.0000000
H	-2.3407861	-2.0185937	-0.0437167	-2.3106154	-1.9180438	0.0000000
H	-2.7731913	-4.8575076	0.8483506	-2.8099237	1.2822367	0.0000000
H	-2.8668981	-4.6593324	-0.9023363	-2.8554019	-4.5619427	0.8771040
H	-2.8890269	1.4657736	0.0212384	-2.8554019	-4.5619427	-0.8771040
H	3.4119960	2.6875402	-0.0516671	3.4192677	2.8544565	0.0000000

Tabelle 53: Kartesische Koordinaten (in Å) der Strukturen von Paar 33 im angeregten Zustand, erhalten mit CC2.

Literatur

[1] J.-S. Taylor, DNA, Sunlight and Skin Cancer, Chem. Educ. **67**, 835 (1990).

[2] V. Guallar, A. Douhal, M. Moreno und J. Lluch, DNA Mutations Induced by Proton and Charge Transfer in the Low-Lying Excited Singlet Electronic States of the DNA Base Pairs: A Theoretical Insight, J. Phys. Chem. A **103**, 6251 (1999).

[3] C. E. Crespo-Hernández, B. Cohen, P. M. Hare und B. Kohler, Ultrafast Excited-State Dynamics in Nucleic Acids, Chem. Rev. **104**, 1977 (2004).

[4] A. Abo-Riziq, L. Grace, E. Nir, M. Kabelac, P. Hobza und M. S. de Vries, Photochemical selectivity in guanine-cytosine base-pair structures, PNAS **102**, 20 (2005).

[5] A. Sobolewski, W. Domcke und C. Hättig, Tautomeric selectivity of the excited-state lifetime of guanine/cytosine base pairs: The role of electron-driven proton-transfer processes, PNAS **102**, 17903 (2005).

[6] H. A. Heus und C. W. Hilbers, Structures of Non-canonical Tandem Base Pairs in RNA Helices: Review, Nucleosides, Nucleotides and Nucleic Acids **22**, 559 (2003).

[7] M. J. Gait, J. A. Grasby, J. Karn, K. Mersmann und C. E. Pritchard, Synthetic Ribonucleotide Analogues For RNA Structure-Function Studies, Nucleosides, Nucleotides and Nucleic Acids (1995).

[8] N. Winter, Protokoll zum Schwerpunktspraktikum: Charge Transfer-Zustände im Adenin-Thymin-Basenpaar, 2006.

[9] A. Dreuw und M. Head-Gordon, Single-Reference ab Initio Methods for the Calculation of Excited States of Large Molecules, Chem. Rev. **105**, 4009 (2005).

[10] S. Perun, A. Sobolewski und W. Domcke, Role of Electron-Driven Proton-Transfer Processes in the Excited-State Deactivation of the Adenine-Thymine Base Pair, J. Phys. Chem. A **110**, 9031 (2006).

[11] T. Gustavsson, A. Bányász, E. Lazzarotto, D. Markovitsi, G. Scalmani, M. J. Frisch, V. Barone und R. Improta, Singlet Excited-State Behavior of Uracil and Thymine in Aqueous Solution: A Combined Experimental and Computational Study of 11 Uracil Derivatives, J. Am. Chem. Soc. **128**, 607 (2006).

[12] C. M. Marian, A new pathway for the rapid decay of electronically excited adenine, J. Chem. Phys. **122**, 104314 (2005).

[13] A. Broo, A Theoretical Investigation ot the Physical Reason for the Very Different Luminescence Properties of the Two Isomers Adenine and 2-Aminopurine, J. Phys. Chem. A **102**, 526 (1998).

[14] N. Winter, Protokoll zum Spezialisierungspraktikum: Angeregte Zustände im Adenin-Thymin-Basenpaar, 2007.

[15] F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry* (Wiley, 1999).

[16] T. Helgaker, P. Jørgensen und J. Olsen, *Molecular Electronic-Structure Theory* (WILEY-VCH, 2000).

[17] G. D. Purvis und R. J. Bartlett, A full coupled-cluster singles and doubles model: The inclusion of disconnected triples, J. Chem. Phys. **76**, 1910 (1982).

[18] O. Christiansen, H. Koch und P. Jørgensen, The second-order approximate coupled cluster singles and doubles model CC2, Chem. Phys. Letters **243**, 409 (1995).

[19] O. Christiansen, P. Jørgensen und C. Hättig, Response Functions from Fourier Component Variational Perturbation Theory Applied to a Time-Averaged Quasienergy, International Jounal of Quantum Chemistry **68**, 1 (1998).

[20] C. Hättig, in *Nonlinear Optical Responses of Molecules, Solids and Liquids: Methods and Applications*, herausgegeben von M. G. Papadopoulos (2003).

[21] F. Weigend und M. Häser, Ri-MP2: first derivatives and global consistency., Theor. Chem. Acc. **97**, 331 (1997).

[22] A. Köhn und C. Hättig, Analytic gradients for excited states in the coupled-cluster model CC2 employing the resolution-of-the-identity approximation, J. Chem. Phys. **119**, 5021 (2003).

[23] C. Hättig, in *Computational Nanoscience: Do It Yourself!*, herausgegeben von J. Grotendorst, S. Blügel und D. Marx (2006).

[24] H. Haken und H. C. Wolf, *Molekülphysik und Quantenchemie* (Springer, 3. Ausgabe, 1997).

[25] P. W. Atkins und R. S. Friedmann, *Molecular Quantum Mechanics* (Oxford University Press, 3. Ausgabe, 1997).

[26] R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn und C. Kölmel, Electronic Structure Calculations on Workstation Computers: The Program System `TURBOMOLE`, Chem. Phys. Letters **162**, 165 (1989).

[27] F. Weigend, M. Häser, H. Patzelt und R. Ahlrichs, RI-MP2: Optimized Auxiliary Basis Sets and Demonstration of Efficiency, Chem. Phys. Lett. **294**, 143 (1998).

[28] C. Plützer, I. Hünung, K. Kleinermanns, E. Nir und M. S. de Vries, Pairing of Isolated Nucleobases: Double Resonance Laser Spectroscopy of Adenine-Thymine, Chem. Phys. Chem. **4**, 838 (2003).

[29] M. Kratochvíl, J. Šponer und P. Hobza, Global Minimum of the Adenin$\cdots$Thymine Base Pair Corresponds Neither to Watson-Crick Nor to Hoogsten Structures. Molecular Dynamic/Quenching/AMBER and ab initio beyond Hartree-Fock Studies, J. Am. Chem. Soc. **122**, 3495 (2000).

[30] A. P. Scott und L. Radom, Harmonic Vibrational Frequencies: An Evaluation of Hartree-Fock, Møller-Plesset, Quadratic Configuration Interaction, Density Functional Theory, and Semiempirical Scale Factors, J. Phys. Chem. **100**, 16502 (1996).

[31] A. Y. Hirakawa, H. Okada, S. Sasagawa und M. Tsuboi, Infrared and Raman spectra of adenine and its ^{1}5N and ^{1}3C substitution products, Spectrochimica Acta **41A**, 209 (1985).

[32] M. Majoube, Vibrational Spectra of Adenine and Deuterium-Substituted Analogues, J. Ram. Spec. **16**, 98 (1985).

[33] M. J. Nowak, H. Rostkowska, L. Lapinski, J. S. Kwiatkowski und J. Leszczynski, Experimental matrix isolation and theoretical *ab initio* HF/6-31G(d,p) studies of infrared spectra of purine, adenine and 2-chloroadenine, Spectrochimica Acta (1994).

[34] F. Weigend, F. Furche und R. Ahlrichs, Gaussian basis sets of quadruple zeta valence quality for atoms H-Kr., J. Chem. Phys. **119**, 12753 (2003).

[35] C. Hättig, Optimization of auxiliary basis sets for RI-MP2 and RI-CC2 calculations: Core-valence and quintuple-ζ basis sets for H to Ar and QZVPP basis sets for Li to Kr., Phys. Chem. Chem. Phys. **7**, 59 (2005).

[36] R. A. Kendall, T. H. Dunning und R. J. Harrison, Electron Affinities of the First-Row Atoms Revisited. Systematic Basis Sets and Wave Functions, J. Chem. Phys. (1992).

[37] F. Weigend, A. Köhn und C. Hättig, Efficient use of the correlation consistent basis sets in resolution of the identity MP2 calculations, J. Chem. Phys. **116**, 3175 (2002).