THÈSE

présentée au Laboratoire de chimie quantique
UMR 7551 CNRS–ULP

devant la Faculté de chimie
de l'Université Louis Pasteur – Strasbourg I

en vue de l'obtention du
Doctorat de l'Université Louis Pasteur
en chimie – spécialité chimie théorique

par

Julien Bossert

Spectroscopie électronique et photochimie de complexes à transfert de charge du rhénium et du ruthénium

---

soutenue le 29 septembre 2004 devant la commission d'examen :

Alain Dedieu	Président, Professeur à l'Université Louis Pasteur, Strasbourg
Jean-Paul Collin	Rapporteur, Directeur de recherche au CNRS, Strasbourg
Stefano Evangelisti	Rapporteur, Professeur à l'Université Paul Sabatier, Toulouse
Kristin Pierloot	Rapporteur, Professeur à la Katholieke Universiteit Leuven
Antonín Vlček	Membre invité, Professeur à Queen Mary, University of London
Chantal Daniel	Directeur de thèse, Directeur de recherche au CNRS, Strasbourg

À mes parents.

Merci à Chantal ma chef alias Wonder Woman, à Nadia, tu sais bien que je n'aurais voulu personne d'autre que toi dans mon ! bureau, à la bande des excités, sans oublier les anciens, et j'espère que nous ne retournerons jamais à l'état fondamental, au grand Gaétan moins connu sous le nom de Sagace le calme, à quelques uns de mes collègues du labo et bon courage à eux, aux acolytes de la fac et autres chimistes croisés à gauche mais jamais à droite, à Benoist le roi du nœud, à Guillaume, hopla ! j'ai soutenu avant toi, aux fameux potes du sixième, à Mike et ses french expressions de charretier, ceux que j'oublie se rajouteront au stylo bille, merci aussi à ma famille et aux dimanches, à tous mes aminches, car faut pas trop se prendre la tête avec le turbin, vive la tarte à la crème et tant pis pour les taches, spéciale dédicace à la cosmonaute, et merci à tous ceux qui veulent changer le monde, punk is not dead.

Table des matières

Introduction **1**

Méthodes de calcul pour les états excités des complexes des métaux de transition **5**

Chapitre 1
Spectroscopie électronique de $HRe(CO)_5$:
Étude CASSCF/CASPT2 et TD-DFT **11**

Chapitre 2
États centrés sur le métal et influence sur la photodissociation de complexes polyimines du ruthénium **23**
2.1 Détail des calculs 27
2.2 $[Ru(phen)_2(bpy)]^{2+}$ et $[Ru(phen)_2(dmbp)]^{2+}$ 29
2.2.1 Structures géométriques 30
2.2.2 Spectres d'absorption électronique 34
2.2.3 Quelle coordonnée de réaction? 41
2.3 $[Ru(tpy)(phen)(CH_3CN)]^{2+}$ et $[Ru(tpy)(dmp)(CH_3CN)]^{2+}$ 43
2.3.1 Structures géométriques 44
2.3.2 Spectres d'absorption électronique 48
2.3.3 Diagrammes de corrélation 53

''jb-these'' --- 2004/10/12 --- 19:54 --- page iv --- #6

2.3.4 Après la photoexpulsion de CH_3CN 57
2.4 Conclusion 58

Chapitre 3
Rôle du centre métallique dans la photoisomérisation d'une liaison éthylénique dans le visible **63**
3.1 Résultats expérimentaux 70
3.1.1 Mécanisme de photoisomérisation du stilbène . . . 70
3.1.2 Principe des spectroscopies pompe-sonde 72
3.1.3 Mécanisme proposé pour $[Re(CO)_3(bpy)(stpy)]^+$ . . 74
3.2 Détail des calculs 76
3.3 Études préliminaires 78
3.3.1 Optimisations de géométries 79
3.3.2 Tests de bases de fonctions gaussiennes 82
3.3.3 Première exploration du spectre 84
3.4 Spectre d'absorption électronique 87
3.4.1 Résultats CASSCF/MS-CASPT2 87
3.4.2 Résultats CASSCF/MR-SDCI 92
3.5 Photoisomérisation 94
3.6 Conclusion 99

Conclusion **103**

Bibliographie **105**

Introduction

Une molécule qui absorbe de la lumière visible ou ultraviolette se retrouve dans un état électronique excité aux propriétés différentes de celles de l'état fondamental. Sa structure géométrique est modifiée, ses mouvements de vibration et de rotation sont plus importants. L'excès d'énergie apporté par le photon absorbé est évacué de plusieurs manières : il peut être dissipé thermiquement vers l'environnement de la molécule, ou bien celle-ci peut émettre de la lumière, ou encore participer à une réaction chimique. Dans ce cas, le nombre de produits thermodynamiquement accessibles est bien plus important que depuis l'état fondamental : la réactivité d'une molécule est souvent plus variée quand elle se trouve dans un état excité.

Comparées aux autres espèces chimiques, la photophysique et la photochimie des complexes des métaux de transition sont particulièrement riches et attrayantes [1]. Ces composés possèdent en effet un grand nombre d'états électroniques excités de natures très diverses, très proches en énergie, situés dans le visible et le proche ultraviolet. De plus, particulièrement pour les métaux de la deuxième et de la troisième rangée, le couplage spin-orbite y entraîne une levée de dégénérescence des états triplets qui permet des mélanges supplémentaires d'états. En conséquence, l'absorption de lumière provoque dans ces complexes des processus très variés, souvent compétitifs : phénomènes de fluorescence et de phosphorescence, photodissociation avec production d'espèces ra-

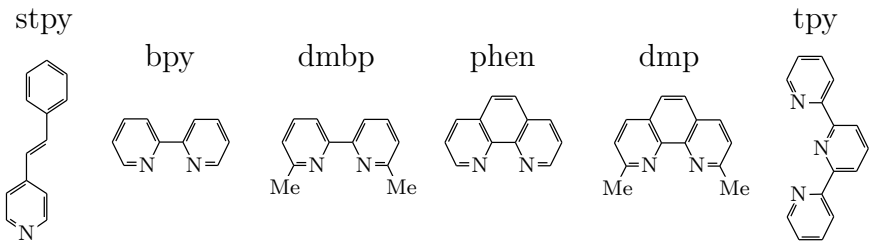
dicalaires ou insaturées très réactives, photosubstitution associative de ligands, attaque nucléophile par un substrat, réaction d'addition oxydante, photoisomérisation d'un ligand, transferts d'énergie, d'électron ou d'atome photoinduits, modification des propriétés magnétiques.

La dénomination des états excités des composés de coordination des métaux de transition est fonction du changement qu'ils induisent dans la répartition de la densité électronique de la molécule : transfert de charge du métal vers un ligand ou d'un ligand vers le métal, de ligand à ligand, d'une liaison σ vers un ligand, état centré sur le métal ou intra-ligand. Les sigles anglo-saxons usuels correspondants, respectivement MLCT, LMCT, LLCT, SBLCT, MC et IL, seront utilisés pour les figures et les tables de ce mémoire.

Les états à transfert de charge du métal vers un ligand jouent un rôle important dans la photophysique et la photochimie des complexes des métaux de transition [2, 3]. À part les états luminescents de nombreux complexes polypyridyles du ruthénium (II) et du rhénium (I), beaucoup de complexes sont caractérisés par des états à transfert de charge réactifs. Leurs propriétés sont souvent expliquées en évoquant l'oxydation du métal et la réduction du ligand. En réalité la délocalisation électronique n'est la plupart du temps pas aussi importante, et de plus cette vue simplifiée ne rend pas compte des mécanismes photochimiques impliquant d'autres états après l'excitation initiale. Il faut pour cela faire appel aux méthodes de spectroscopie résolue dans le temps. Ces réactions sont en effet le plus souvent ultra-rapides, c'est-à-dire qu'elles ont lieu à une échelle de temps inférieure à la picoseconde, ou bien lorsqu'elles sont plus lentes, les premières étapes sont en général ultra-rapides [3, 4].

Mais cette approche expérimentale ne permet pas encore l'observation directe de l'évolution des structures géométrique et électronique des composés étudiés. La chimie théorique est un complément indispensable aux observations, en particulier pour ce qui est de l'identification

de la nature des états excités participant à ces processus photochimiques. Ce mémoire de thèse, après une présentation des méthodes de chimie quantique employées pour la description des états excités des complexes des métaux de transition, puis un article consacré à la spectrocopie électronique de $HRe(CO)_5$ [5], présente l'étude de deux réactions amorcées par l'absorption d'un état à transfert de charge du métal vers un ligand polypyridyle : la photoexpulsion de l'acétonitrile dans les complexes du ruthénium (II) $[Ru(tpy)(phen)(CH_3CN)]^{2+}$ et $[Ru(tpy)(dmp)(CH_3CN)]^{2+}$ et la photoisomérisation de la double liaison carbone-carbone du ligand styrylpyridine du complexe du rhénium (I) $[Re(CO)_3(bpy)(stpy)]^+$ (fig. ci-dessous).



Ligands des complexes étudiés. stpy : *4-styrylpyridine* — bpy : *2,2′-bipyridine* — dmbp : *6,6′-diméthyl-2,2′-bipyridine* — tpy : *2,2′;6′,6″-terpyridine* — phen : *1,10-phénanthroline* — dmp : *2,9-diméthyl-1,10-phénanthroline.*

Méthodes de calcul

Pour les états excités des complexes des métaux de transition

L'étude théorique des états excités des complexes des métaux de transition est encore loin aujourd'hui d'être pratiquée de manière routinière, malgré l'évolution des méthodes de calcul et des capacités des machines [6–8]. Ces composés ont une structure électronique particulière : à la couche d incomplètement remplie des atomes de métal, s'ajoute la présence dans la sphère de coordination de celui-ci de ligands donneurs ou accepteurs d'électrons. Cette situation entraîne la quasi dégénérescence des différentes configurations électroniques utilisées pour représenter l'état fondamental et les états excités de ces molécules. Une description correcte de ces états ne peut donc être obtenue à partir d'une méthode mono-référentielle. Le plus souvent, ce sont des calculs CASSCF qui sont employés pour traiter ces effets de corrélation non-dynamique. Dans ce cas, la corrélation dynamique est évaluée dans un second temps, grâce par exemple à une méthode variationnelle, comme le MR-SDCI, ou perturbative, comme le CASPT2. Ou bien, une alternative à ces deux démarches est l'utilisation de la TD-DFT. Ces différentes

approches sont brièvement décrites dans ce premier chapitre. Elles ont été mises en œuvre au cours de cette thèse au moyen des programmes *Molcas* [9] et *Gaussian* [10, 11].

Méthode CASSCF. Avec la méthode *complete active space self-consistent field* [12, 13], les orbitales moléculaires sont réparties en trois groupes : inactives, actives et virtuelles. Les orbitales inactives sont toujours doublement occupées, tandis que les virtuelles sont toujours vacantes. Les orbitales restantes forment l'espace actif complet : elles se partagent, de toutes les manières possibles, un nombre donné d'électrons, et sont donc tour à tour remplies, à demi remplies ou vides. Un grand nombre de déterminants est ainsi généré, avec lesquels des combinaisons linéaires sont formées, appelées *configuration state functions*, qui respectent la symétrie spatiale et la multiplicité de spin de l'état étudié. La fonction d'onde CASSCF est une combinaison linéaire de ces configurations. Le choix de ces dernières, souvent difficile à effectuer à priori avec une méthode multi-référentielle, est donc ici remplacé par le choix des orbitales actives, plus simple à appréhender chimiquement. Pendant le processus variationnel de minimisation de l'énergie, les coefficients des configurations sont optimisés, en plus de ceux des orbitales moléculaires : il s'agit donc d'une interaction de configurations totale, à l'intérieur de l'espace actif. Pour aboutir à une description équilibrée de plusieurs états électroniques, il est d'usage de procéder à des calculs moyennés. C'est-à-dire que les fonctions d'ondes de ces états sont évaluées comme les différentes racines d'une même diagonalisation, elles partagent alors un unique jeu d'orbitales moléculaires, et ne diffèrent donc que par les coefficients des configurations.

Méthode MR-SDCI. Une interaction de configurations tronquée aux simples et doubles excitations est effectuée avec la méthode *multi-reference simple and double configuration interaction*, à partir d'un

petit nombre de références, en utilisant les orbitales CASSCF. Ces références peuvent être générées en définissant un espace actif complet, mais elles sont en général choisies une à une, en sélectionnant les configurations contribuant le plus à la fonction d'onde CASSCF dans un premier temps, puis en ajoutant par exemple celles dont le poids dépasse un seuil donné. Une technique plus subtile consiste par exemple à choisir, par un traitement perturbatif, les références qui contribuent le plus à l'énergie de corrélation, par le jeu des simples et doubles excitations. L'un des principaux inconvénients de cette méthode est son coût élevé, qui croît comme la puissance sixième du nombre d'électrons pour un calcul mono-référentiel. En pratique, le nombre de références reste donc limité, et il faut geler certaines orbitales. Pour remédier en partie à un second inconvénient, la non *size-extensivity* due à la troncature de l'interaction de configurations, certaines solutions existent, telle la correction ACPF [14].

Méthode CASPT2. La méthode *complete active space second order perturbation theory* est une alternative peturbationnelle à l'interaction de configurations [15, 16]. Elle est plus rapide et quasi *size-extensive*. La fonction d'onde au premier ordre et l'énergie au second ordre de perturbation sont évaluées à partir de la fonction d'onde CASSCF. La méthode CASSCF/CASPT2 a fait ses preuves pour ce qui est de l'étude des états excités des complexes des métaux de transition [8, 17–19]. Pour obtenir des résultats pertinents, il faut que la fonction d'onde à l'ordre zéro soit d'une qualité suffisante : tous les effets de corrélation non-dynamique doivent être pris en compte au niveau CASSCF, la perturbation ne servant qu'à ajouter la corrélation dynamique manquante. Ceci passe par l'inclusion de toutes les orbitales appropriées dans l'espace actif, en particulier les orbitales d′ qui corrèlent les d du métal, et les orbitales liantes et anti-liantes qui correspondent à des liaisons avec les ligands fortement covalentes [8]. Malgré tout, des états

intrus peuvent apparaître, dont la contribution importante à l'énergie au second ordre n'est pas physique. En effet, leur énergie étant proche de celle de la fonction d'onde à l'ordre zéro, le dénominateur du coefficient de cet état intrus dans la fonction d'onde à l'ordre un, qui est la différence de ces deux énergies, tend vers zéro. L'ajout d'un *level shift* de quelques dixièmes de hartree au dénominateur de tous ces termes résoud le problème dans la majorité des cas, mais est à manier avec précaution [17, 20]. Toutefois il arrive qu'il faille quand même augmenter l'espace actif, parfois au-delà des limites de la méthode.

Méthode TD-DFT. Enfin, à côté des méthodes *ab initio* traditionnelles, le calcul des états excités est aussi possible, et bien plus rapide, avec la *time-dependent density functional theory* [21]. La théorie de la réponse linéaire y est appliquée à la densité de charge d'une molécule soumise à un champ électrique oscillant dans le temps. La polarisabilité dynamique y est obtenue à partir de la réponse du moment dipolaire, et les énergies d'excitations sont alors calculées comme les pôles et les forces d'oscillateurs comme les résidus de cette réponse, développée dans la base des états propres de l'opérateur hamiltonien DFT. Des fonctions d'onde sont déterminées à postériori pour les états excités, sous la forme de combinaisons linéaires de simples excitations à partir du déterminant Kohn-Sham. Cette méthode n'est vraie que dans la limite d'une fonctionnelle de la densité exacte. En pratique, elle est très sensible au mauvais comportement du potentiel d'échange-corrélation à longue portée, là où la densité est la plus polarisable. En conséquence les énergies calculées pour les états excités à transfert de charge peuvent s'en trouver gravement affectées [22, 23]. Cette méthode, adaptée aux systèmes de grande taille du fait de son coût modique, n'est donc pas encore fiable dans tous les cas, et doit être utilisée avec précaution.

.0024	-.0194	.0125	.0000	.2160	-.0467	.0000	.0020	-.0001	.0000	-.0012	-.0067	.0036	.0141	-.0152	-.0049	.0000	-.4945	.4072	.0000	-.0868	-.0759
-.0011	.0003	-.0070	.0000	.0080	-.0340	.0000	-.1302	.0000	.0002	-.0205	-.0201	.0018	.0217	-.0430	.0052	-.6764	.0000	.0000	.3915	-.2386	.1470
.0044	.0053	-.2824	.2763	.0138	.4290	.4562	-.1363	.0001	.0017	-.0042	-.0083	-.0041	.0090	-.0231	-.0049	-.3288	.0000	.0000	-.1754	.0786	.4724
.0033	.0003	-.1437	.1567	.0057	-.1644	-.1654	.0529	.0001	.0013	-.0019	.0005	.0037	.0044	-.0036	.0019	-.2121	.0000	.0000	1.8305	-.3837	-.4488
-.0046	-.0052	-.2144	.2166	.0150	-.1510	-.0446	.0020	.0285	-.0109	.0000	.0409	.0512	-.0059	-.0668	.0000	.0000	.2460	-.2712	.0000	.0837	.0165
.0006	.0001	.0251	-.0378	.0107	.0544	.1140	-.0475	.0623	-.0236	.0000	.0877	.1507	-.0062	-.1787	.0000	.0000	.0989	-.2046	.0000	.0537	-.1081
-.0005	.0068	-.0245	.0237	.0035	-.0220	-.0130	-.0144	.0286	-.0114	.0000	.0500	.0091	-.0267	-.0644	.0000	.0000	-.0165	-.0100	.0000	-.0868	-.0759
-.0001	-.0017	.0012	-.0155	.0159	.0115	.0108	.0089	-.0656	.0296	.0000	-.1079	-.9408	.0362	.3173	.0000	.0000	-.0024	-.0021	.0000	-.2386	.1470
.0044	.0053	-.2824	-.2763	.0138	.4290	-.4562	-.1363	-.0278	.0007	.0000	-.0141	1.2203	.0286	.5997	.0000	.0000	-.7318	-1.4273	.0000	.0786	.4724
.0033	.0003	-.1437	-.1567	.0057	-.1644	.1654	.0529	-.0116	-.0050	.0000	-.0045	-.2203	-.0884	.0001	.0000	.0000	.0404	.0571	.0000	-.3837	-.4488
-.0046	-.0052	-.2144	-.2166	.0150	-.1510	.0446	.0020	-.0459	.0006	.0000	.0544	.0833	.0160	-.0367	.0000	.0000	-1.1939	-1.1592	.0000	-.0119	-.0104
.0006	.0001	.0251	.0378	.0107	.0544	-.1140	-.0475	-.1861	.0024	.0000	.2226	.4267	.0692	-.1848	.0000	-.2348	.0677	-.0374	.1958	.3092	.0930
-.0005	.0068	-.0245	-.0237	.0035	-.0220	.0130	-.0144	-.0136	.0045	.0000	.0280	-.4353	.0151	.1270	.0000	1.0137	-.4782	.2999	-2.0662	-.1861	.0024
-.0001	-.0017	.0012	.0155	.0159	.0115	-.0108	.0089	.0070	-.0588	.0000	-.0445	.9096	-.6158	.3487	.0000	.1373	.0088	-.0108	-.0585	-.0136	.0045
-.0001	-.0005	-.0273	.0000	-.4144	-.0599	.0000	-.2291	.0000	.0141	.0000	-.0186	-.0919	-.0966	.0567	.0000	.2418	.0131	-.1178	-.6914	.0070	-.0588
-.0012	.0006	.0171	.0000	.3706	.0922	.0000	.3208	-.2229	.0790	.0000	-.3247	-.1160	.1074	.8447	.0000	.0642	-.0784	-.1036	-.0452	.0000	.0141
-.0001	-.0001	.0118	.0000	.1870	-.0614	.0000	-.3536	-.0446	-.0031	.0000	-.2653	.5996	-.1427	.2989	.0000	-.1243	.4708	.6028	-.0957	-.2229	.0790
-.0003	.0003	.0023	.0000	.0418	-.0265	.0000	-.1751	-.0203	.0027	.0000	-.0046	.2052	-.0414	.1151	.0000	.2348	.0677	-.0374	-.1958	-.0446	-.0031
.0002	-.0006	-.0036	.0000	.0019	-.0104	.0000	-.0227	.0000	.0000	.0166	.0000	.0000	.0000	.0000	.0185	-1.0137	-.4782	.2999	2.0662	-.0203	.0027
-.0001	.0001	-.4144	.4168	.0263	-.1853	-.2307	.0744	.0000	.0000	.0530	.0000	.0000	.0000	.0000	.6950	-.1373	.0088	-.0108	.0585	.0000	.0000
-.0016	-.0002	.3596	-.3572	-.0305	.2685	.3157	-.0976	.0000	.0000	-.0080	.0000	.0000	.0000	.0000	-.0257	-.2418	.0131	-.1178	.6914	.0000	.0000
.0001	.0000	-.1851	.1861	.0122	.1896	.3364	-.1164	.0558	.0311	.0000	-.6058	-.7230	.8203	-1.1837	.0000	-.0067	.0036	.0141	-.0152	-.0040	-.0324
.0005	-.0003	-.0428	.0409	.0036	.0914	.1692	-.0597	.0373	.0051	.0000	.0152	.3741	.2998	-.0956	.0000	-.0201	.0018	.0217	-.0430	-.0052	.0588
-.0001	.0000	-.0012	.0067	.0036	.0141	.0152	-.0040	-.0034	-.0016	.0000	.0306	.4430	-.0474	.0217	.0000	-.0083	-.0041	.0090	-.0231	-.0049	-.7623
.0000	.0002	-.0205	.0201	.0018	.0217	.0430	-.0052	.1712	-.0635	.0000	-.0581	.1062	.1291	.1483	.0000	.0005	.0037	.0044	-.0036	.0019	.0940
.0001	.0017	-.0042	.0083	-.0041	.0090	.0231	-.0049	-.2901	.0741	.0000	.2978	-.3912	-.4018	-.5295	.0000	.0409	.0512	-.0059	-.0668	.0000	.0097
.0001	.0013	-.0019	-.0005	.0037	.0044	.0036	.0019	-.0001	-.0001	.0118	.0000	.1870	-.0614	.0000	-.3536	.0877	.1507	-.0062	-.1787	.0000	.4261
-.0001	.0001	-.4144	-.4168	.0263	-.1853	.2307	.0744	-.0003	.0003	.0023	.0000	.0418	-.0265	.0000	-.1751	.0500	.0091	-.0267	-.0644	.0000	1.2552
-.0016	-.0002	.3596	.3572	-.0305	.2685	-.3157	-.0976	.0002	-.0006	-.0036	.0000	.0019	-.0104	.0000	-.0227	-.1079	-.9408	.0362	.3173	.0000	.0000
.0001	.0000	-.1851	-.1861	.0122	.1896	-.3364	-.1164	-.0001	.0001	-.4144	.4168	.0263	-.1853	-.2307	.0744	-.0141	1.2203	.0286	.5997	.0000	.0000
.0005	-.0003	-.0428	-.0409	.0036	.0914	-.1692	-.0597	-.0016	-.0002	.3596	-.3572	-.0305	.2685	.3157	-.0976	-.0045	-.2203	-.0884	.0001	.0000	.0000
-.0001	.0000	-.0012	-.0067	.0036	.0141	-.0152	-.0040	.0001	.0000	-.1851	.1861	.0122	.1896	.3364	-.1164	.0544	.0833	.0160	-.0367	.0000	-.1161
.0000	.0002	-.0205	-.0201	.0018	.0217	-.0430	-.0052	.0005	-.0003	-.0428	.0409	.0036	.0914	.1692	-.0597	.2226	.4267	.0692	-.1848	.0000	-.0616
.0001	.0017	-.0042	-.0083	-.0041	.0090	-.0231	-.0049	-.0001	.0000	-.0012	.0067	.0036	.0141	.0152	-.0040	.0280	-.4353	.0151	.1270	.0000	-.0098
.0001	.0013	-.0019	.0005	.0037	.0044	-.0036	.0019	.0000	.0002	-.0205	.0201	.0018	.0217	.0430	-.0052	-.0445	.9096	-.6158	.3487	.0000	.0060
.0285	-.0109	.0000	.0409	.0512	-.0059	-.0668	.0000	.0001	.0017	-.0042	.0083	-.0041	.0090	.0231	-.0049	-.0186	-.0919	-.0966	.0567	.0000	-.6246
.0623	-.0236	.0000	.0877	.1507	-.0062	-.1787	.0000	.0001	.0013	-.0019	-.0005	.0037	.0044	.0036	.0019	-.3247	-.1160	.1074	.8447	.0000	.0287
.0286	-.0114	.0000	.0500	.0091	-.0267	-.0644	.0000	-.0001	.0001	-.4144	-.4168	.0263	-.1853	.2307	.0744	-.2653	.5996	-.1427	.2989	.0000	-.0177
-.0656	.0296	.0000	-.1079	-.9408	.0362	.3173	.0000	-.0016	-.0002	.3596	.3572	-.0305	.2685	-.3157	-.0976	-.0046	.2052	-.0414	.1151	.0000	-.0210
-.0278	.0007	.0000	-.0141	1.2203	.0286	.5997	.0000	.0001	.0000	-.1851	-.1861	.0122	.1896	-.3364	-.1164	.0000	.0000	.0000	.0000	.0185	1.4837
-.0116	-.0050	.0000	-.0045	-.2203	-.0884	.0001	.0000	.0005	-.0003	-.0428	-.0409	.0036	.0914	-.1692	-.0597	.0000	.0000	.0000	.0000	.6950	.0444
-.0459	.0006	.0000	.0544	.0833	.0160	-.0367	.0000	-.0001	.0000	-.0012	-.0067	.0036	.0141	-.0152	-.0040	.0000	.0000	.0000	.0000	-.0257	-.3187
-.1861	.0024	.0000	.2226	.4267	.0692	-.1848	.0000	.3556	-.0752	.0000	-.0362	.0528	.0362	.0723	.0000	-.6058	-.7230	.8203	-1.1837	.0000	.0319
-.0136	.0045	.0000	.0280	-.4353	.0151	.1270	.0000	.0000	-.0396	.0067	.0000	.0000	.0403	.0318	.0000	.0152	.3741	.2998	-.0956	.0000	.0095
.0070	-.0588	.0000	-.0445	.9096	-.6158	.3487	.0000	.0000	-.0709	-.0041	.0000	.0000	.1033	.0518	.0000	.0306	.4430	-.0474	.0217	.0000	-.1427
.0000	.0141	.0000	-.0186	-.0919	-.0966	.0567	.0000	.0000	-.1341	.0939	.0000	.0000	-.0114	.1171	.0000	-.0581	.1062	.1291	.1483	.0000	-.0414
-.2229	.0790	.0000	-.3247	-.1160	.1074	.8447	.0000	.0000	.9661	-.5549	.0000	.0000	.0624	-1.0003	.0000	.2978	-.3912	-.4018	-.5295	.0000	.0000
-.0446	-.0031	.0000	-.2653	.5996	-.1427	.2989	.0000	.0000	-3.0837	1.4836	.0000	.0000	.4159	4.6527	.0000	.0000	.1870	-.0614	.0000	-.3536	.0000
-.0203	.0027	.0000	-.0046	.2052	-.0414	.1151	.0000	.0000	.8521	-.4414	.0000	.0000	.0563	-1.4718	.0000	.0000	.0418	-.0265	.0000	-.1751	.0000
.0000	.0000	.0166	.0000	.0000	.0000	.0000	.0185	.0000	-.0057	.0043	.0000	.0000	-.0136	-.0136	.0000	.0000	.0019	-.0104	.0000	-.0227	.8203
.0000	.0000	.0530	.0000	.0000	.0000	.0000	.6950	.0000	-.0324	.0192	.0000	.0000	-.0646	-.0653	.0000	.4168	.0263	-.1853	-.2307	.0744	.2998
.0000	.0000	-.0080	.0000	.0000	.0000	.0000	-.0257	.0000	.0588	-.0056	.0000	.0000	.0412	.0484	.0000	-.3572	-.0305	.2685	.3157	-.0976	-.0474
.0558	.0311	.0000	-.6058	-.7230	.8203	-1.1837	.0000	.0000	-.7623	.3478	.0000	.0000	-2.2926	-2.4839	.0000	.1861	.0122	.1896	.3364	-.1164	.1291
.0373	.0051	.0000	.0152	.3741	.2998	-.0956	.0000	.0000	.0940	-.4970	.0000	.0000	.8572	1.2004	.0000	.0409	.0036	.0914	.1692	-.0597	-.4018
-.0034	-.0016	.0000	.0306	.4430	-.0474	.0217	.0000	.0000	.0097	-.0026	.0000	.0000	-.0333	.0096	.0000	.0067	.0036	.0141	.0152	-.0040	.1060
.1712	-.0635	.0000	-.0581	.1062	.1291	.1483	.0000	.0000	.4261	-.1253	.0000	.0000	.5989	.6870	.0000	.0201	.0018	.0217	.0430	-.0052	.0025
-.2901	.0741	.0000	.2978	-.3912	-.4018	-.5295	.0000	.0000	1.2552	-.5501	.0000	.0000	-.4945	.4072	.0000	.0083	-.0041	.0090	.0231	-.0049	.0165
.4368	-.1123	.0000	-.0579	-.0143	.1060	.1333	.0000	.3493	.0000	.0000	.0504	-.6764	.0000	.0000	.3915	-.0005	.0037	.0044	.0036	.0019	-.1081
-.1354	.0447	.0000	.1607	.2631	.0025	-.2313	.0000	.8860	.0000	.0000	-.2466	-.3288	.0000	.0000	-.1754	-.4168	.0263	-.1853	.2307	.0744	-.0759
-.0559	.0153	-.0207	-.0377	.0837	.0165	-.0716	.0190	1.3722	.0000	.0000	-.2656	-.2121	.0000	.0000	1.8305	.3572	-.0305	.2685	-.3157	-.0976	.1470
.0741	-.0221	-.0281	-.1093	.0537	-.1081	.0822	-.8775	.0000	-.1161	.0193	.0000	.0000	.2460	-.2712	.0000	-.1861	.0122	.1896	-.3364	-.1164	.4724
.1313	.0060	.0639	.0279	-.0868	-.0759	.0572	-.0938	.0000	-.0616	.0078	.0000	.0000	.0989	-.2046	.0000	-.0409	.0036	.0914	-.1692	-.0597	.3173
-.0586	.0042	.0174	.0572	-.2386	.1470	-.0588	.6671	.0000	-.0098	.0025	.0000	.0000	-.0165	-.0100	.0000	-.0067	.0036	.0141	-.0152	-.0040	.5997
-.0710	-.3063	-.3112	.0575	.0786	.4724	.0862	.5457	.0000	.0060	-.0381	.0000	.0000	-.0024	-.0021	.0000	-.0362	.0528	.0362	.0723	.0000	.0001
.0431	.1679	.1610	-.0309	-.3837	-.4488	-.1981	-.6176	.0000	-.6246	.6761	.0000	.0000	-.7318	-1.4273	.0000	.0000	.0000	.0403	.0318	.0000	-.0367
-.0559	.0153	.0207	-.0377	.0837	.0165	-.0716	-.0190	.0000	.0287	.0066	.0000	.0000	.0404	.0571	.0000	.0000	.0000	.1033	.0518	.0000	-.1848
.0741	-.0221	.0281	-.1093	.0537	-.1081	.0822	.8775	.0000	-.0177	.1882	.0000	.0000	-1.1939	-1.1592	.0000	.0000	.0000	-.0114	.1171	.0000	.1270
.1313	.0060	-.0639	.0279	-.0868	-.0759	.0572	.0938	.0800	-.0210	-.0128	.0046	-.2348	.0677	-.0374	.1958	.0000	.0000	.0624	-1.0003	.0000	.3487
-.0586	.0042	-.0174	.0572	-.2386	.1470	-.0588	-.6671	-.5645	1.4837	-.4838	.7443	1.0137	-.4782	.2999	-2.0662	.0000	.0000	.4159	4.6527	.0000	.0567
-.0710	-.3063	.3112	.0575	.0786	.4724	.0862	-.5457	-.0142	.0444	-.0174	-.0247	.1373	.0088	-.0108	-.0585	.0000	.0000	.0563	-1.4718	.0000	.8447
.0431	.1679	-.1610	-.0309	-.3837	-.4488	-.1981	.6176	.9418	-.3187	.0417	-.1497	.2418	.0131	-.1178	-.6914	.0000	.0000	-.0136	-.0136	.0000	.2989
.0554	-.0057	.0000	.0181	-.0119	-.0104	-.0385	.0000	-.0019	.0319	.1089	.0626	.0642	-.0784	-.1036	-.0452	.0000	.0000	-.0646	-.0653	.0000	.1151
-.1568	.0332	.0000	.0045	.3092	.0930	.0135	.0000	.1388	.0095	-.3517	-.3229	-.1243	.4708	.6028	-.0957	.0000	.0000	.0412	.0484	.0000	.0000
.3556	-.0752	.0000	-.0362	.0528	.0362	.0723	.0000	.5996	-.1427	.2989	.0000	.0000	-3.0837	1.4836	.0000	.0000	.0000	-2.2926	-2.4839	.0000	.0000
.0000	-.0396	.0067	.0000	.0000	.0403	.0318	.0000	.2052	-.0414	.1151	.0000	.0000	.8521	-.4414	.0000	.0000	.0000	.8572	1.2004	.0000	.0000
.0000	-.0709	-.0041	.0000	.0000	.1033	.0518	.0000	.0000	.0000	.0000	.0185	.0000	-.0057	.0043	.0000	.0000	.0000	-.0333	.0096	.0000	-1.1837
.0000	-.1341	.0939	.0000	.0000	-.0114	.1171	.0000	.0000	.0000	.0000	.6950	.0000	-.0324	.0192	.0000	.0000	.0000	.5989	.6870	.0000	-.0956
.0000	.9661	-.5549	.0000	.0000	.0624	-1.0003	.0000	.0000	.0000	.0000	-.0257	.0000	.0588	-.0056	.0000	.0000	.0000	-.4945	.4072	.0000	.0217
.0000	-3.0837	1.4836	.0000	.0000	.4159	4.6527	.0000	-.7230	.8203	-1.1837	.0000	.0000	-.7623	.3478	.0000	.0504	-.6764	.0000	.0000	.3915	.1483
.0000	.8521	-.4414	.0000	.0000	.0563	-1.4718	.0000	.3741	.2998	-.0956	.0000	.0000	.0940	-.4970	.0000	-.2466	-.3288	.0000	.0000	-.1754	-.5295
.0000	-.0057	.0043	.0000	.0000	-.0136	-.0136	.0000	.4430	-.0474	.0217	.0000	.0000	.0097	-.0026	.0000	-.2656	-.2121	.0000	.0000	1.8305	-.5501
.0000	-.0324	.0192	.0000	.0000	-.0646	-.0653	.0000	.1062	.1291	.1483	.0000	.0000	.4261	-.1253	.0000	.0000	.0000	.2460	-.2712	.0000	.0000
.0000	.0588	-.0056	.0000	.0000	.0412	.0484	.0000	-.3912	-.4018	-.5295	.0000	.0000	1.2552	-.5501	.0000	.0000	.0000	.0989	-.2046	.0000	-.0324
.0000	-.7623	.3478	.0000	.0000	-2.2926	-2.4839	.0000	-.0143	.1060	.1333	.0000	.3493	.0000	.0000	.0504	.0000	.0000	-.0165	-.0100	.0000	.0588
.0000	.0940	-.4970	.0000	.0000	.8572	1.2004	.0000	.2631	.0025	-.2313	.0000	.8860	.0000	.0000	-.2466	.0000	.0000	-.0024	-.0021	.0000	-.7623
.0000	.0097	-.0026	.0000	.0000	-.0333	.0096	.0000	.0837	.0165	-.0716	.0190	1.3722	.0000	.0000	-.2656	.0000	.0000	-.7318	-1.4273	.0000	.0940
.0000	.4261	-.1253	.0000	.0000	.5989	.6870	.0000	.0537	-.1081	.0822	-.8775	.0000	-.1161	.0193	.0000	.0000	.0000	.0404	.0571	.0000	.0097
.0000	1.2552	-.5501	.0000	.0000	-.4945	.4072	.0000	-.0868	-.0759	.0572	-.0938	.0000	-.0616	.0078	.0000	.0000	.0000	-1.1939	-1.1592	.0000	.4261
.3493	.0000	.0000	.0504	-.6764	.0000	.0000	.3915	-.2386	.1470	-.0588	.6671	.0000	-.0098	.0025	.0000	.0046	-.2348	.0677	-.0374	.1958	1.2552
.8860	.0000	.0000	-.2466	-.3288	.0000	.0000	-.1754	.0786	.4724	.0862	.5457	.0000	.0060	-.0381	.0000	.7443	1.0137	-.4782	.2999	-2.0662	.0000
1.3722	.0000	.0000	-.2656	-.2121	.0000	.0000	1.8305	-.3837	-.4488	-.1981	-.6176	.0000	-.6246	.6761	.0000	-.0247	.1373	.0088	-.0108	-.0585	.0000
.0000	-.1161	.0193	.0000	.0000	.2460	-.2712	.0000	.0837	.0165	-.0716	-.0190	.0000	.0287	.0066	.0000	-.1497	.2418	.0131	-.1178	-.6914	.0000
.0000	-.0616	.0078	.0000	.0000	.0989	-.2046	.0000	.0537	-.1081	.0822	.8775	.0000	-.0177	.1882	.0000	.0626	.0642	-.0784	-.1036	-.0452	-.1161
.0000	-.0098	.0025	.0000	.0000	-.0165	-.0100	.0000	-.0868	-.0759	.0572	.0938	.0800	-.0210	-.0128	.0046	-.3229	-.1243	.4708	.6028	-.0957	-.0616
.0000	.0060	-.0381	.0000	.0000	-.0024	-.0021	.0000	-.2386	.1470	-.0588	-.6671	-.5645	1.4837	-.4838	.7443	-.0019	-.0005	.0037	.0044	.0036	-.0098
.0000	-.6246	.6761	.0000	.0000	-.7318	-1.4273	.0000	.0786	.4724	.0862	-.5457	-.0142	.0444	-.0174	-.0247	-.4144	-.4168	.0263	-.1853	.2307	.0060
.0000	.0287	.0066	.0000	.0000	.0404	.0571	.0000	-.3837	-.4488	-.1981	.6176	.9418	-.3187	.0417	-.1497	.3596	.3572	-.0305	.2685	-.3157	-.6246
.0000	-.0177	.1882	.0000	.0000	-1.1939	-1.1592	.0000	-.0119	-.0104	-.0385	.0000	-.0019	.0319	.1089	.0626	-.1851	-.1861	.0122	.1896	-.3364	.0287
.0800	-.0210	-.0128	.0046	-.2348	.0677	-.0374	.1958	.3092	.0930	.0135	.0000	.1388	.0095	-.3517	-.3229	-.0428	-.0409	.0036	.0914	-.1692	-.0177
-.5645	1.4837	-.4838	.7443	1.0137	-.4782	.2999	-2.0662	-.1861	.0024	.0000	.2226	.4267	.0692	-.1848	.0000	-.0012	-.0067	.0036	.0141	-.0152	-.0210
-.0142	.0444	-.0174	-.0247	.1373	.0088	-.0108	-.0585	-.0136	.0045	.0000	.0280	-.4353	.0151	.1270	.0000	.0000	-.0362	.0528	.0362	.0723	1.4837
.9418	-.3187	.0417	-.1497	.2418	.0131	-.1178	-.6914	.0070	-.0588	.0000	-.0445	.9096	-.6158	.3487	.0000	.0067	.0000	.0000	.0403	.0318	.0444
-.0019	.0319	.1089	.0626	.0642	-.0784	-.1036	-.0452	.0000	.0141	.0000	-.0186	-.0919	-.0966	.0567	.0000	-.0041	.0000	.0000	.1033	.0518	-.3187
.1388	.0095	-.3517	-.3229	-.1243	.4708	.6028	-.0957	-.2229	.0790	.0000	-.3247	-.1160	.1074	.8447	.0000	.0939	.0000	.0000	-.0114	.1171	.0319
-.0800	-.0210	-.0128	-.0046	.2348	.0677	-.0374	-.1958	-.0446	-.0031	.0000	-.2653	.5996	-.1427	.2989	.0000	-.0019	-.0005	.0037	.0044	.0036	.0095
.5645	1.4837	-.4838	-.7443	-1.0137	-.4782	.2999	2.0662	-.0203	.0027	.0000	-.0046	.2052	-.0414	.1151	.0000	-.4144	-.4168	.0263	-.1853	.2307	-.1427
.0142	.0444	-.0174	.0247	-.1373	.0088	-.0108	.0585	.0000	.0000	.0166	.0000	.0000	.0000	.0000	.0185	.3596	.3572	-.0305	.2685	-.3157	-.0414
-.9418	-.3187	.0417	.1497	-.2418	.0131	-.1178	.6914	.0000	.0000	.0530	.0000	.0000	.0000	.0000	.6950	-.1851	-.1861	.0122	.1896	-.3364	.0000

jb-these – 2004/10/12 – 19:54 – page 10 – #16

.0024	-.0194	.0125	.0000	.2160	.0437	.0000	.0020	-.0000	.0000	.0012	-.0067	.0036	.0141	-.0152	-.0040	.0000	-.0445	.4072	.0000	-.0868	-.0759
-.0011	.0003	-.0070	.0000	.0080	-.0340	.0000	-.1302	.0000	.0002	-.0205	-.0201	.0018	.0217	-.0430	-.0052	-.6764	.0000	.0000	.3915	-.2386	.1470
.0044	.0053	-.2824	.2763	.0138	.4290	.4562	-.1363	.0001	.0017	-.0042	-.0083	-.0041	.0090	-.0231	-.0049	-.3288	.0000	.0000	-.1754	.0786	.4724
.0033	.0003	-.1437	.1567	.0057	-.1644	-.1654	.0529	.0001	.0013	-.0019	.0005	.0037	.0044	-.0036	.0019	-.2121	.0000	.0000	1.8305	-.3837	-.4488
-.0046	-.0052	-.2144	.2166	.0150	-.1510	-.0446	.0020	.0285	-.0109	.0000	.0409	.0512	-.0059	-.0668	.0000	.0000	.2460	-.2712	.0000	.0837	.0165
.0006	.0001	.0251	-.0378	.0107	.0544	.1140	-.0475	.0623	-.0236	.0000	.0877	.1507	-.0062	-.1787	.0000	.0000	.0989	-.2046	.0000	.0537	-.1081
-.0005	.0068	-.0245	.0237	.0035	-.0220	-.0130	-.0144	.0286	-.0114	.0000	.0500	.0091	-.0267	-.0644	.0000	.0000	-.0165	-.0100	.0000	-.0868	-.0759
-.0001	-.0017	.0012	-.0155	.0159	.0115	.0108	.0089	-.0656	.0296	.0000	-.1079	-.9408	.0362	.3173	.0000	.0000	-.0024	-.0021	.0000	-.2386	.1470
.0044	.0053	-.2824	-.2763	.0138	.4290	-.4562	-.1363	-.0278	.0007	.0000	-.0141	1.2203	.0286	.5997	.0000	.0000	-.7318	-1.4273	.0000	.0786	.4724
.0033	.0003	-.1437	-.1567	.0057	-.1644	.1654	.0529	-.0116	-.0050	.0000	-.0045	-.2203	-.0884	.0001	.0000	.0000	.0404	.0571	.0000	-.3837	-.4488
-.0046	-.0052	-.2144	-.2166	.0150	-.1510	.0446	.0020	-.0459	.0006	.0000	.0544	.0833	.0160	-.0367	.0000	.0000	-1.1939	-1.1592	.0000	-.0119	-.0104
.0006	.0001	.0251	.0378	.0107	.0544	-.1140	-.0475	-.1861	.0024	.0000	.2226	.4267	.0692	-.1848	.0000	-.2348	.0677	-.0374	.1958	.3092	.0930
-.0005	.0068	-.0245	-.0237	.0035	-.0220	.0130	-.0144	-.0136	.0045	.0000	.0280	-.4353	.0151	.1270	.0000	1.0137	-.4782	.2999	-2.0662	-.1861	.0024
-.0001	-.0017	.0012	.0155	.0159	.0115	-.0108	.0089	.0070	-.0588	.0000	-.0445	.9096	-.6158	.3487	.0000	.1373	.0088	-.0108	-.0585	-.0136	.0045
-.0001	-.0005	-.0273	.0000	-.4144	-.0599	.0000	-.2291	.0000	.0141	.0000	-.0186	-.0919	-.0966	.0567	.0000	.2418	.0131	-.1178	-.6914	.0070	-.0588
-.0012	.0006	.0171	.0000	.3706	.0922	.0000	.3208	-.2229	.0790	.0000	-.3247	-.1160	.1074	.8447	.0000	.0642	-.0784	-.1036	-.0452	.0000	.0141
-.0001	-.0001	.0118	.0000	.1870	-.0614	.0000	-.3536	-.0446	-.0031	.0000	-.2653	.5996	-.1427	.2989	.0000	-.1243	.4708	.6028	-.0957	-.2229	.0790
-.0003	.0003	.0023	.0000	.0418	-.0265	.0000	-.1751	-.0203	.0027	.0000	-.0046	.2052	-.0414	.1151	.0000	.2348	.0677	-.0374	-.1958	-.0446	-.0031
.0002	-.0006	-.0036	.0000	.0019	-.0104	.0000	-.0227	.0000	.0000	.0166	.0000	.0000	.0000	.0000	.0185	-1.0137	-.4782	.2999	2.0662	-.0203	.0027
-.0001	.0001	-.4144	.4168	.0263	-.1853	-.2307	.0744	.0000	.0000	.0530	.0000	.0000	.0000	.0000	.6950	-.1373	.0088	-.0108	.0585	.0000	.0000
-.0016	-.0002	.3596	-.3572	-.0305	.2685	.3157	-.0976	.0000	.0000	-.0080	.0000	.0000	.0000	.0000	-.0257	-.2418	.0131	-.1178	.6914	.0000	.0000
.0001	.0000	-.1851	.1861	.0122	.1896	.3364	-.1164	.0558	.0311	.0000	-.6058	-.7230	.8203	-1.1837	.0000	-.0067	.0036	.0141	-.0152	-.0040	-.0324
.0005	-.0003	-.0428	.0409	.0036	.0914	.1692	-.0597	.0373	.0051	.0000	.0152	.3741	.2998	-.0956	.0000	-.0201	.0018	.0217	-.0430	-.0052	.0588
-.0001	.0000	-.0012	.0067	.0036	.0141	.0152	-.0040	-.0034	-.0016	.0000	.0306	.4430	-.0474	.0217	.0000	-.0083	-.0041	.0090	-.0231	-.0049	-.7623
.0000	.0002	-.0205	.0201	.0018	.0217	.0430	-.0052	.1712	-.0635	.0000	-.0581	.1062	.1291	.1483	.0000	.0005	.0037	.0044	-.0036	.0019	.0940
.0001	.0017	-.0042	.0083	-.0041	.0090	.0231	-.0049	-.2901	.0741	.0000	.2978	-.3912	-.4018	-.5295	.0000	.0409	.0512	-.0059	-.0668	.0000	.0097
.0001	.0013	-.0019	-.0005	.0037	.0044	.0036	.0019	-.0001	-.0001	.0118	.0000	.1870	-.0614	.0000	-.3536	.0877	.1507	-.0062	-.1787	.0000	.4261
-.0001	.0001	-.4144	-.4168	.0263	-.1853	.2307	.0744	-.0003	.0003	.0023	.0000	.0418	-.0265	.0000	-.1751	.0500	.0091	-.0267	-.0644	.0000	1.2552
-.0016	-.0002	.3596	.3572	-.0305	.2685	-.3157	-.0976	.0002	-.0006	-.0036	.0000	.0019	-.0104	.0000	-.0227	-.1079	-.9408	.0362	.3173	.0000	.0000
.0001	.0000	-.1851	-.1861	.0122	.1896	-.3364	-.1164	-.0001	.0001	-.4144	.4168	.0263	-.1853	-.2307	.0744	-.0141	1.2203	.0286	.5997	.0000	.0000
.0005	-.0003	-.0428	-.0409	.0036	.0914	-.1692	-.0597	-.0016	-.0002	.3596	-.3572	-.0305	.2685	.3157	-.0976	-.0045	-.2203	-.0884	.0001	.0000	.0000
-.0001	.0000	-.0012	-.0067	.0036	.0141	-.0152	-.0040	.0001	.0000	-.1851	.1861	.0122	.1896	.3364	-.1164	.0544	.0833	.0160	-.0367	.0000	-.1161
.0000	.0002	-.0205	-.0201	.0018	.0217	-.0430	-.0052	.0005	-.0003	-.0428	.0409	.0036	.0914	.1692	-.0597	.2226	.4267	.0692	-.1848	.0000	-.0616
.0001	.0017	-.0042	-.0083	-.0041	.0090	-.0231	-.0049	-.0001	.0000	-.0012	.0067	.0036	.0141	.0152	-.0040	.0280	-.4353	.0151	.1270	.0000	-.0098
.0001	.0013	-.0019	.0005	.0037	.0044	-.0036	.0019	.0000	.0002	-.0205	.0201	.0018	.0217	.0430	-.0052	-.0445	.9096	-.6158	.3487	.0000	.0060
.0285	-.0109	.0000	.0409	.0512	-.0059	-.0668	.0000	.0001	.0017	-.0042	.0083	-.0041	.0090	.0231	-.0049	-.0186	-.0919	-.0966	.0567	.0000	-.6246
.0623	-.0236	.0000	.0877	.1507	-.0062	-.1787	.0000	.0001	.0013	-.0019	-.0005	.0037	.0044	.0036	.0019	-.3247	-.1160	.1074	.8447	.0000	.0287
.0286	-.0114	.0000	.0500	.0091	-.0267	-.0644	.0000	-.0001	.0001	-.4144	-.4168	.0263	-.1853	.2307	.0744	-.2653	.5996	-.1427	.2989	.0000	-.0177
-.0656	.0296	.0000	-.1079	-.9408	.0362	.3173	.0000	-.0016	-.0002	.3596	.3572	-.0305	.2685	-.3157	-.0976	-.0046	.2052	-.0414	.1151	.0000	-.0210
-.0278	.0007	.0000	-.0141	1.2203	.0286	.5997	.0000	.0001	.0000	-.1851	-.1861	.0122	.1896	-.3364	-.1164	.0000	.0000	.0000	.0000	.0185	1.4837
-.0116	-.0050	.0000	-.0045	-.2203	-.0884	.0001	.0000	.0005	-.0003	-.0428	-.0409	.0036	.0914	-.1692	-.0597	.0000	.0000	.0000	.0000	.6950	.0444
-.0459	.0006	.0000	.0544	.0833	.0160	-.0367	.0000	-.0001	.0000	-.0012	-.0067	.0036	.0141	-.0152	-.0040	.0000	.0000	.0000	.0000	-.0257	-.3187
-.1861	.0024	.0000	.2226	.4267	.0692	-.1848	.0000	.3556	-.0752	.0000	-.0362	.0528	.0362	.0723	.0000	-.6058	-.7230	.8203	-1.1837	.0000	.0319
-.0136	.0045	.0000	.0280	-.4353	.0151	.1270	.0000	.0000	-.0396	.0067	.0000	.0000	.0403	.0318	.0000	.0152	.3741	.2998	-.0956	.0000	.0095
.0070	-.0588	.0000	-.0445	.9096	-.6158	.3487	.0000	.0000	-.0709	-.0041	.0000	.0000	.1033	.0518	.0000	.0306	.4430	-.0474	.0217	.0000	-.1427
.0000	.0141	.0000	-.0186	-.0919	-.0966	.0567	.0000	.0000	-.1341	.0939	.0000	.0000	-.0114	.1171	.0000	-.0581	.1062	.1291	.1483	.0000	-.0414
-.2229	.0790	.0000	-.3247	-.1160	.1074	.8447	.0000	.0000	.9661	-.5549	.0000	.0000	.0624	-1.0003	.0000	.2978	-.3912	-.4018	-.5295	.0000	.0000
-.0446	-.0031	.0000	-.2653	.5996	-.1427	.2989	.0000	.0000	-3.0837	1.4836	.0000	.0000	.4159	4.6527	.0000	.0000	.1870	-.0614	.0000	-.3536	.0000
-.0203	.0027	.0000	-.0046	.2052	-.0414	.1151	.0000	.0000	.8521	-.4414	.0000	.0000	.0563	-1.4718	.0000	.0000	.0418	-.0265	.0000	-.1751	.0000
.0000	.0000	.0166	.0000	.0000	.0000	.0000	.0185	.0000	-.0057	.0043	.0000	.0000	-.0136	-.0136	.0000	.0000	.0019	-.0104	.0000	-.0227	.8203
.0000	.0000	.0530	.0000	.0000	.0000	.0000	.6950	.0000	-.0324	.0192	.0000	.0000	-.0646	-.0653	.0000	.4168	.0263	-.1853	-.2307	.0744	.2998
.0000	.0000	-.0080	.0000	.0000	.0000	.0000	-.0257	.0000	.0588	-.0056	.0000	.0000	.0412	.0484	.0000	-.3572	-.0305	.2685	.3157	-.0976	-.0474
.0558	.0311	.0000	-.6058	-.7230	.8203	-1.1837	.0000	.0000	-.7623	.3478	.0000	.0000	-2.2926	-2.4839	.0000	.1861	.0122	.1896	.3364	-.1164	.1291
.0373	.0051	.0000	.0152	.3741	.2998	-.0956	.0000	.0000	.0940	-.4970	.0000	.0000	.8572	1.2004	.0000	.0409	.0036	.0914	.1692	-.0597	-.4018
-.0034	-.0016	.0000	.0306	.4430	-.0474	.0217	.0000	.0000	.0097	-.0026	.0000	.0000	-.0333	.0096	.0000	.0067	.0036	.0141	.0152	-.0040	.1060
.1712	-.0635	.0000	-.0581	.1062	.1291	.1483	.0000	.0000	.4261	-.1253	.0000	.0000	.5989	.6870	.0000	.0201	.0018	.0217	.0430	-.0052	.0025
-.2901	.0741	.0000	.2978	-.3912	-.4018	-.5295	.0000	.0000	1.2552	-.5501	.0000	.0000	-.4945	.4072	.0000	.0083	-.0041	.0090	.0231	-.0049	.0165
.4368	-.1123	.0000	-.0579	-.0143	.1060	.1333	.0000	.3493	.0000	.0000	.0504	-.6764	.0000	.0000	.3915	-.0005	.0037	.0044	.0036	.0019	-.1081
-.1354	.0447	.0000	.1607	.2631	.0025	-.2313	.0000	.8860	.0000	.0000	-.2466	-.3288	.0000	.0000	-.1754	-.4168	.0263	-.1853	.2307	.0744	-.0759
-.0559	.0153	-.0207	-.0377	.0837	.0165	-.0716	.0190	1.3722	.0000	.0000	-.2656	-.2121	.0000	.0000	1.8305	.3572	-.0305	.2685	-.3157	-.0976	.1470
.0741	-.0221	-.0281	-.1093	.0537	-.1081	.0822	-.8775	.0000	-.1161	.0193	.0000	.0000	.2460	-.2712	.0000	-.1861	.0122	.1896	-.3364	-.1164	.4724
.1313	.0060	.0639	.0279	-.0868	-.0759	.0572	-.0938	.0000	-.0616	.0078	.0000	.0000	.0989	-.2046	.0000	-.0409	.0036	.0914	-.1692	-.0597	.3173
-.0586	.0042	.0174	.0572	-.2386	.1470	-.0588	.6671	.0000	-.0098	.0025	.0000	.0000	-.0165	-.0100	.0000	-.0067	.0036	.0141	-.0152	-.0040	.5997
-.0710	-.3063	-.3112	.0575	.0786	.4724	.0862	.5457	.0000	.0060	-.0381	.0000	.0000	-.0024	-.0021	.0000	-.0362	.0528	.0362	.0723	.0000	.0001
.0431	.1679	.1610	-.0309	-.3837	-.4488	-.1981	-.6176	.0000	-.6246	.6761	.0000	.0000	-.7318	-1.4273	.0000	.0000	.0000	.0403	.0318	.0000	-.0367
-.0559	.0153	.0207	-.0377	.0837	.0165	-.0716	-.0190	.0000	.0287	.0066	.0000	.0000	.0404	.0571	.0000	.0000	.0000	.1033	.0518	.0000	-.1848
.0741	-.0221	.0281	-.1093	.0537	-.1081	.0822	.8775	.0000	-.0177	.1882	.0000	.0000	-1.1939	-1.1592	.0000	.0000	.0000	-.0114	.1171	.0000	.1270
.1313	.0060	-.0639	.0279	-.0868	-.0759	.0572	.0938	.0800	-.0210	-.0128	.0046	-.2348	.0677	-.0374	.1958	.0000	.0000	.0624	-1.0003	.0000	.3487
-.0586	.0042	-.0174	.0572	-.2386	.1470	-.0588	-.6671	-.5645	1.4837	-.4838	.7443	1.0137	-.4782	.2999	-2.0662	.0000	.0000	.4159	4.6527	.0000	.0567
-.0710	-.3063	.3112	.0575	.0786	.4724	.0862	-.5457	-.0142	.0444	-.0174	-.0247	.1373	.0088	-.0108	-.0585	.0000	.0000	.0563	-1.4718	.0000	.8447
.0431	.1679	-.1610	-.0309	-.3837	-.4488	-.1981	.6176	.9418	-.3187	.0417	-.1497	.2418	.0131	-.1178	-.6914	.0000	.0000	-.0136	-.0136	.0000	.2989
.0554	-.0057	.0000	.0181	-.0119	-.0104	-.0385	.0000	-.0019	.0319	.1089	.0626	.0642	-.0784	-.1036	-.0452	.0000	.0000	-.0646	-.0653	.0000	.1151
-.1568	.0332	.0000	.0045	.3092	.0930	.0135	.0000	.1388	.0095	-.3517	-.3229	-.1243	.4708	.6028	-.0957	.0000	.0000	.0412	.0484	.0000	.0000
.3556	-.0752	.0000	-.0362	.0528	.0362	.0723	.0000	.5996	-.1427	.2989	.0000	.0000	-3.0837	1.4836	.0000	.0000	.0000	-2.2926	-2.4839	.0000	.0000
.0000	-.0396	.0067	.0000	.0000	.0403	.0318	.0000	.2052	-.0414	.1151	.0000	.0000	.8521	-.4414	.0000	.0000	.0000	.8572	1.2004	.0000	.0000
.0000	-.0709	-.0041	.0000	.0000	.1033	.0518	.0000	.0000	.0000	.0000	.0185	.0000	-.0057	.0043	.0000	.0000	.0000	-.0333	.0096	.0000	-1.1837
.0000	-.1341	.0939	.0000	.0000	-.0114	.1171	.0000	.0000	.0000	.0000	.6950	.0000	-.0324	.0192	.0000	.0000	.0000	.5989	.6870	.0000	-.0956
.0000	.9661	-.5549	.0000	.0000	.0624	-1.0003	.0000	.0000	.0000	.0000	-.0257	.0000	.0588	-.0056	.0000	.0000	.0000	-.4945	.4072	.0000	.0217
.0000	-3.0837	1.4836	.0000	.0000	.4159	4.6527	.0000	-.7230	.8203	-1.1837	.0000	.0000	-.7623	.3478	.0000	.0504	-.6764	.0000	.0000	.3915	.1483
.0000	.8521	-.4414	.0000	.0000	.0563	-1.4718	.0000	.3741	.2998	-.0956	.0000	.0000	.0940	-.4970	.0000	-.2466	-.3288	.0000	.0000	-.1754	-.5295
.0000	-.0057	.0043	.0000	.0000	-.0136	-.0136	.0000	.4430	-.0474	.0217	.0000	.0000	.0097	-.0026	.0000	-.2656	-.2121	.0000	.0000	1.8305	-.5501
.0000	-.0324	.0192	.0000	.0000	-.0646	-.0653	.0000	.1062	.1291	.1483	.0000	.0000	.4261	-.1253	.0000	.0000	.0000	.2460	-.2712	.0000	.0000
.0000	.0588	-.0056	.0000	.0000	.0412	.0484	.0000	-.3912	-.4018	-.5295	.0000	.0000	1.2552	-.5501	.0000	.0000	.0000	.0989	-.2046	.0000	-.0324
.0000	-.7623	.3478	.0000	.0000	-2.2926	-2.4839	.0000	-.0143	.1060	.1333	.0000	.3493	.0000	.0000	.0504	.0000	.0000	-.0165	-.0100	.0000	.0588
.0000	.0940	-.4970	.0000	.0000	.8572	1.2004	.0000	.2631	.0025	-.2313	.0000	.8860	.0000	.0000	-.2466	.0000	.0000	-.0024	-.0021	.0000	-.7623
.0000	.0097	-.0026	.0000	.0000	-.0333	.0096	.0000	.0837	.0165	-.0716	.0190	1.3722	.0000	.0000	-.2656	.0000	.0000	-.7318	-1.4273	.0000	.0940
.0000	.4261	-.1253	.0000	.0000	.5989	.6870	.0000	.0537	-.1081	.0822	-.8775	.0000	-.1161	.0193	.0000	.0000	.0000	.0404	.0571	.0000	.0097
.0000	1.2552	-.5501	.0000	.0000	-.4945	.4072	.0000	-.0868	-.0759	.0572	-.0938	.0000	-.0616	.0078	.0000	.0000	.0000	-1.1939	-1.1592	.0000	.4261
.3493	.0000	.0000	.0504	-.6764	.0000	.0000	.3915	-.2386	.1470	-.0588	.6671	.0000	-.0098	.0025	.0000	.0046	-.2348	.0677	-.0374	.1958	1.2552
.8860	.0000	.0000	-.2466	-.3288	.0000	.0000	-.1754	.0786	.4724	.0862	.5457	.0000	.0060	-.0381	.0000	.7443	1.0137	-.4782	.2999	-2.0662	.0000
1.3722	.0000	.0000	-.2656	-.2121	.0000	.0000	1.8305	-.3837	-.4488	-.1981	-.6176	.0000	-.6246	.6761	.0000	-.0247	.1373	.0088	-.0108	-.0585	.0000
.0000	-.1161	.0193	.0000	.0000	.2460	-.2712	.0000	.0837	.0165	-.0716	-.0190	.0000	.0287	.0066	.0000	-.1497	.2418	.0131	-.1178	-.6914	.0000
.0000	-.0616	.0078	.0000	.0000	.0989	-.2046	.0000	.0537	-.1081	.0822	.8775	.0000	-.0177	.1882	.0000	.0626	.0642	-.0784	-.1036	-.0452	-.1161
.0000	-.0098	.0025	.0000	.0000	-.0165	-.0100	.0000	-.0868	-.0759	.0572	.0938	.0800	-.0210	-.0128	.0046	-.3229	-.1243	.4708	.6028	-.0957	-.0616
.0000	.0060	-.0381	.0000	.0000	-.0024	-.0021	.0000	-.2386	.1470	-.0588	-.6671	-.5645	1.4837	-.4838	.7443	-.0019	-.0005	.0037	.0044	.0036	-.0098
.0000	-.6246	.6761	.0000	.0000	-.7318	-1.4273	.0000	.0786	.4724	.0862	-.5457	-.0142	.0444	-.0174	-.0247	-.4144	-.4168	.0263	-.1853	.2307	.0060
.0000	.0287	.0066	.0000	.0000	.0404	.0571	.0000	-.3837	-.4488	-.1981	.6176	.9418	-.3187	.0417	-.1497	.3596	.3572	-.0305	.2685	-.3157	-.6246
.0000	-.0177	.1882	.0000	.0000	-1.1939	-1.1592	.0000	-.0119	-.0104	-.0385	.0000	-.0019	.0319	.1089	.0626	-.1851	-.1861	.0122	.1896	-.3364	.0287
.0800	-.0210	-.0128	.0046	-.2348	.0677	-.0374	.1958	.3092	.0930	.0135	.0000	.1388	.0095	-.3517	-.3229	-.0428	-.0409	.0036	.0914	-.1692	-.0177
-.5645	1.4837	-.4838	.7443	1.0137	-.4782	.2999	-2.0662	-.1861	.0024	.0000	.2226	.4267	.0692	-.1848	.0000	-.0012	-.0067	.0036	.0141	-.0152	-.0210
-.0142	.0444	-.0174	-.0247	.1373	.0088	-.0108	-.0585	-.0136	.0045	.0000	.0280	-.4353	.0151	.1270	.0000	.0000	-.0362	.0528	.0362	.0723	1.4837
.9418	-.3187	.0417	-.1497	.2418	.0131	-.1178	-.6914	.0070	-.0588	.0000	-.0445	.9096	-.6158	.3487	.0000	.0067	.0000	.0000	.0403	.0318	.0444
-.0019	.0319	.1089	.0626	.0642	-.0784	-.1036	-.0452	.0000	.0141	.0000	-.0186	-.0919	-.0966	.0567	.0000	-.0041	.0000	.0000	.1033	.0518	-.3187
.1388	.0095	-.3517	-.3229	-.1243	.4708	.6028	-.0957	-.2229	.0790	.0000	-.3247	-.1160	.1074	.8447	.0000	.0939	.0000	.0000	-.0114	.1171	.0319
-.0800	-.0210	-.0128	-.0046	.2348	.0677	-.0374	-.1958	-.0446	-.0031	.0000	-.2653	.5996	-.1427	.2989	.0000	-.0019	-.0005	.0037	.0044	.0036	.0095
.5645	1.4837	-.4838	-.7443	-1.0137	-.4782	.2999	2.0662	-.0203	.0027	.0000	-.0046	.2052	-.0414	.1151	.0000	-.4144	-.4168	.0263	-.1853	.2307	-.1427
.0142	.0444	-.0174	.0247	-.1373	.0088	-.0108	.0585	.0000	.0000	.0166	.0000	.0000	.0000	.0000	.0185	.3596	.3572	-.0305	.2685	-.3157	-.0414
-.9418	-.3187	.0417	.1497	-.2418	.0131	-.1178	.6914	.0000	.0000	.0530	.0000	.0000	.0000	.0000	.6950	-.1851	-.1861	.0122	.1896	-.3364	.0000

Chapitre 1

Spectroscopie électronique de $HRe(CO)_5$: Étude CASSCF/CASPT2 et TD-DFT

[signalement bibliographique ajouté par : ULP – SCD – Service des thèses électroniques]

J. Bossert, N. Ben Amor, A. Strich, C. Daniel

Electronic spectroscopy of $HRe(CO)_5$: a CASSCF/CASPT2 and TD-DFT study.

Chemical Physics Letters 342 (2001) 617-624

Pages 617-624 :

La publication présentée ici dans la thèse est soumise à des droits détenus par un éditeur commercial.

Pour les utilisateurs ULP, il est possible de consulter cette publication sur le site de l'éditeur

http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2614(01)00630-3

Il est également possible de consulter la thèse sous sa forme papier ou d'en faire une demande via le service de prêt entre bibliothèques (PEB), auprès du Service Commun de Documentation de l'ULP: peb.sciences@scd-ulp.u-strasbg.fr.

jb-these - 2004/10/12 - 19:54 - page 21 - #27

.0024	-.0194	.0125	.0000	.2160	.0437	.0000	.0020	-.0000	.0000	.0012	-.0067	.0035	.0141	-.0152	-.0040	.0000	-.0738	.4072	.0000	-.0868	-.0759
-.0011	.0003	-.0070	.0000	.0080	-.0340	.0000	-.1302	.0000	.0002	-.0205	-.0201	.0018	.0217	-.0430	-.0052	-.6764	.0000	.0000	.3915	-.2386	.1470
.0044	.0053	-.2824	.2763	.0138	.4290	.4562	-.1363	.0001	.0017	-.0042	-.0083	-.0041	.0090	-.0231	-.0049	-.3288	.0000	.0000	-.1754	.0786	.4724
.0033	.0003	-.1437	.1567	.0057	-.1644	-.1654	.0529	.0001	.0013	-.0019	.0005	.0037	.0044	-.0036	.0019	-.2121	.0000	.0000	1.8305	-.3837	-.4488
-.0046	-.0052	-.2144	.2166	.0150	-.1510	-.0446	.0020	.0285	-.0109	.0000	.0409	.0512	-.0059	-.0668	.0000	.0000	.2460	-.2712	.0000	.0837	.0165
.0006	.0001	.0251	-.0378	.0107	.0544	.1140	-.0475	.0623	-.0236	.0000	.0877	.1507	-.0062	-.1787	.0000	.0000	.0989	-.2046	.0000	.0537	-.1081
-.0005	.0068	-.0245	.0237	.0035	-.0220	-.0130	-.0144	.0286	-.0114	.0000	.0500	.0091	-.0267	-.0644	.0000	.0000	-.0165	-.0100	.0000	-.0868	-.0759
-.0001	-.0017	.0012	-.0155	.0159	.0115	.0108	.0089	-.0656	.0296	.0000	-.1079	-.9408	.0362	.3173	.0000	.0000	-.0024	-.0021	.0000	-.2386	.1470
.0044	.0053	-.2824	-.2763	.0138	.4290	-.4562	-.1363	-.0278	.0007	.0000	-.0141	1.2203	.0286	.5997	.0000	.0000	-.7318	-1.4273	.0000	.0786	.4724
.0033	.0003	-.1437	-.1567	.0057	-.1644	.1654	.0529	-.0116	-.0050	.0000	-.0045	-.2203	-.0884	.0001	.0000	.0000	.0404	.0571	.0000	-.3837	-.4488
-.0046	-.0052	-.2144	-.2166	.0150	-.1510	.0446	.0020	-.0459	.0006	.0000	.0544	.0833	.0160	-.0367	.0000	.0000	-1.1939	-1.1592	.0000	-.0119	-.0104
.0006	.0001	.0251	.0378	.0107	.0544	-.1140	-.0475	-.1861	.0024	.0000	.2226	.4267	.0692	-.1848	.0000	-.2348	.0677	-.0374	.1958	.3092	.0930
-.0005	.0068	-.0245	-.0237	.0035	-.0220	.0130	-.0144	-.0136	.0045	.0000	.0280	-.4353	.0151	.1270	.0000	1.0137	-.4782	.2999	-2.0662	-.1861	.0024
-.0001	-.0017	.0012	.0155	.0159	.0115	-.0108	.0089	.0070	-.0588	.0000	-.0445	.9096	-.6158	.3487	.0000	.1373	.0088	-.0108	-.0585	-.0136	.0045
-.0001	-.0005	-.0273	.0000	-.4144	-.0599	.0000	-.2291	.0000	.0141	.0000	-.0186	-.0919	-.0966	.0567	.0000	.2418	.0131	-.1178	-.6914	.0070	-.0588
-.0012	.0006	.0171	.0000	.3706	.0922	.0000	.3208	-.2229	.0790	.0000	-.3247	-.1160	.1074	.8447	.0000	.0642	-.0784	-.1036	-.0452	.0000	.0141
-.0001	-.0001	.0118	.0000	.1870	-.0614	.0000	-.3536	-.0446	-.0031	.0000	-.2653	.5996	-.1427	.2989	.0000	-.1243	.4708	.6028	-.0957	-.2229	.0790
-.0003	.0003	.0023	.0000	.0418	-.0265	.0000	-.1751	-.0203	.0027	.0000	-.0046	.2052	-.0414	.1151	.0000	.2348	.0677	-.0374	-.1958	-.0446	-.0031
.0002	-.0006	-.0036	.0000	.0019	-.0104	.0000	-.0227	.0000	.0000	.0166	.0000	.0000	.0000	.0000	.0185	-1.0137	-.4782	.2999	2.0662	-.0203	.0027
-.0001	.0001	-.4144	.4168	.0263	-.1853	-.2307	.0744	.0000	.0000	.0530	.0000	.0000	.0000	.0000	.6950	-.1373	.0088	-.0108	.0585	.0000	.0000
-.0016	-.0002	.3596	-.3572	-.0305	.2685	.3157	-.0976	.0000	.0000	-.0080	.0000	.0000	.0000	.0000	-.0257	-.2418	.0131	-.1178	.6914	.0000	.0000
.0001	.0000	-.1851	.1861	.0122	.1896	.3364	-.1164	.0558	.0311	.0000	-.6058	-.7230	.8203	-1.1837	.0000	-.0067	.0036	.0141	-.0152	-.0040	-.0324
.0005	-.0003	-.0428	.0409	.0036	.0914	.1692	-.0597	.0373	.0051	.0000	.0152	.3741	.2998	-.0956	.0000	-.0201	.0018	.0217	-.0430	-.0052	.0588
-.0001	.0000	-.0012	.0067	.0036	.0141	.0152	-.0040	-.0034	-.0016	.0000	.0306	.4430	-.0474	.0217	.0000	-.0083	-.0041	.0090	-.0231	-.0049	-.7623
.0000	.0002	-.0205	.0201	.0018	.0217	.0430	-.0052	.1712	-.0635	.0000	-.0581	.1062	.1291	.1483	.0000	.0005	.0037	.0044	-.0036	.0019	.0940
.0001	.0017	-.0042	.0083	-.0041	.0090	.0231	-.0049	-.2901	.0741	.0000	.2978	-.3912	-.4018	-.5295	.0000	.0409	.0512	-.0059	-.0668	.0000	.0097
.0001	.0013	-.0019	-.0005	.0037	.0044	.0036	.0019	-.0001	-.0001	.0118	.0000	.1870	-.0614	.0000	-.3536	.0877	.1507	-.0062	-.1787	.0000	.4261
-.0001	.0001	-.4144	-.4168	.0263	-.1853	.2307	.0744	-.0003	.0003	.0023	.0000	.0418	-.0265	.0000	-.1751	.0500	.0091	-.0267	-.0644	.0000	1.2552
-.0016	-.0002	.3596	.3572	-.0305	.2685	-.3157	-.0976	.0002	-.0006	-.0036	.0000	.0019	-.0104	.0000	-.0227	-.1079	-.9408	.0362	.3173	.0000	.0000
.0001	.0000	-.1851	-.1861	.0122	.1896	-.3364	-.1164	-.0001	.0001	-.4144	.4168	.0263	-.1853	-.2307	.0744	-.0141	1.2203	.0286	.5997	.0000	.0000
.0005	-.0003	-.0428	-.0409	.0036	.0914	-.1692	-.0597	-.0016	-.0002	.3596	-.3572	-.0305	.2685	.3157	-.0976	-.0045	-.2203	-.0884	.0001	.0000	.0000
-.0001	.0000	-.0012	-.0067	.0036	.0141	-.0152	-.0040	.0001	.0000	-.1851	.1861	.0122	.1896	.3364	-.1164	.0544	.0833	.0160	-.0367	.0000	-.1161
.0000	.0002	-.0205	-.0201	.0018	.0217	-.0430	-.0052	.0005	-.0003	-.0428	.0409	.0036	.0914	.1692	-.0597	.2226	.4267	.0692	-.1848	.0000	-.0616
.0001	.0017	-.0042	-.0083	-.0041	.0090	-.0231	-.0049	-.0001	.0000	-.0012	.0067	.0036	.0141	.0152	-.0040	.0280	-.4353	.0151	.1270	.0000	-.0098
.0001	.0013	-.0019	.0005	.0037	.0044	-.0036	.0019	.0000	.0002	-.0205	.0201	.0018	.0217	.0430	-.0052	-.0445	.9096	-.6158	.3487	.0000	.0060
.0285	-.0109	.0000	.0409	.0512	-.0059	-.0668	.0000	.0001	.0017	-.0042	.0083	-.0041	.0090	.0231	-.0049	-.0186	-.0919	-.0966	.0567	.0000	-.6246
.0623	-.0236	.0000	.0877	.1507	-.0062	-.1787	.0000	.0001	.0013	-.0019	-.0005	.0037	.0044	.0036	.0019	-.3247	-.1160	.1074	.8447	.0000	.0287
.0286	-.0114	.0000	.0500	.0091	-.0267	-.0644	.0000	-.0001	.0001	-.4144	-.4168	.0263	-.1853	.2307	.0744	-.2653	.5996	-.1427	.2989	.0000	-.0177
-.0656	.0296	.0000	-.1079	-.9408	.0362	.3173	.0000	-.0016	-.0002	.3596	.3572	-.0305	.2685	-.3157	-.0976	-.0046	.2052	-.0414	.1151	.0000	-.0210
-.0278	.0007	.0000	-.0141	1.2203	.0286	.5997	.0000	.0001	.0000	-.1851	-.1861	.0122	.1896	-.3364	-.1164	.0000	.0000	.0000	.0000	.0185	1.4837
-.0116	-.0050	.0000	-.0045	-.2203	-.0884	.0001	.0000	.0005	-.0003	-.0428	-.0409	.0036	.0914	-.1692	-.0597	.0000	.0000	.0000	.0000	.6950	.0444
-.0459	.0006	.0000	.0544	.0833	.0160	-.0367	.0000	-.0001	.0000	-.0012	-.0067	.0036	.0141	-.0152	-.0040	.0000	.0000	.0000	.0000	-.0257	-.3187
-.1861	.0024	.0000	.2226	.4267	.0692	-.1848	.0000	.3556	-.0752	.0000	-.0362	.0528	.0362	.0723	.0000	-.6058	-.7230	.8203	-1.1837	.0000	.0319
-.0136	.0045	.0000	.0280	-.4353	.0151	.1270	.0000	.0000	-.0396	.0067	.0000	.0000	.0403	.0318	.0000	.0152	.3741	.2998	-.0956	.0000	.0095
.0070	-.0588	.0000	-.0445	.9096	-.6158	.3487	.0000	.0000	-.0709	-.0041	.0000	.0000	.1033	.0518	.0000	.0306	.4430	-.0474	.0217	.0000	-.1427
.0000	.0141	.0000	-.0186	-.0919	-.0966	.0567	.0000	.0000	-.1341	.0939	.0000	.0000	-.0114	.1171	.0000	-.0581	.1062	.1291	.1483	.0000	-.0414
-.2229	.0790	.0000	-.3247	-.1160	.1074	.8447	.0000	.0000	.9661	-.5549	.0000	.0000	.0624	-1.0003	.0000	.2978	-.3912	-.4018	-.5295	.0000	.0000
-.0446	-.0031	.0000	-.2653	.5996	-.1427	.2989	.0000	.0000	-3.0837	1.4836	.0000	.0000	.4159	4.6527	.0000	.0000	.1870	-.0614	.0000	-.3536	.0000
-.0203	.0027	.0000	-.0046	.2052	-.0414	.1151	.0000	.0000	.8521	-.4414	.0000	.0000	.0563	-1.4718	.0000	.0000	.0418	-.0265	.0000	-.1751	.0000
.0000	.0000	.0166	.0000	.0000	.0000	.0000	.0185	.0000	-.0057	.0043	.0000	.0000	-.0136	-.0136	.0000	.0000	.0019	-.0104	.0000	-.0227	.8203
.0000	.0000	.0530	.0000	.0000	.0000	.0000	.6950	.0000	-.0324	.0192	.0000	.0000	-.0646	-.0653	.0000	.4168	.0263	-.1853	-.2307	.0744	.2998
.0000	.0000	-.0080	.0000	.0000	.0000	.0000	-.0257	.0000	.0588	-.0056	.0000	.0000	.0412	.0484	.0000	-.3572	-.0305	.2685	.3157	-.0976	-.0474
.0558	.0311	.0000	-.6058	-.7230	.8203	-1.1837	.0000	.0000	-.7623	.3478	.0000	.0000	-2.2926	-2.4839	.0000	.1861	.0122	.1896	.3364	-.1164	.1291
.0373	.0051	.0000	.0152	.3741	.2998	-.0956	.0000	.0000	.0940	-.4970	.0000	.0000	.8572	1.2004	.0000	.0409	.0036	.0914	.1692	-.0597	-.4018
-.0034	-.0016	.0000	.0306	.4430	-.0474	.0217	.0000	.0000	.0097	-.0026	.0000	.0000	-.0333	.0096	.0000	.0067	.0036	.0141	.0152	-.0040	.1060
.1712	-.0635	.0000	-.0581	.1062	.1291	.1483	.0000	.0000	.4261	-.1253	.0000	.0000	.5989	.6870	.0000	.0201	.0018	.0217	.0430	-.0052	.0025
-.2901	.0741	.0000	.2978	-.3912	-.4018	-.5295	.0000	.0000	1.2552	-.5501	.0000	.0000	-.4945	.4072	.0000	.0083	-.0041	.0090	.0231	-.0049	.0165
.4368	-.1123	.0000	-.0579	-.0143	.1060	.1333	.0000	.3493	.0000	.0000	.0504	-.6764	.0000	.0000	.3915	-.0005	.0037	.0044	.0036	.0019	-.1081
-.1354	.0447	.0000	.1607	.2631	.0025	-.2313	.0000	.8860	.0000	.0000	-.2466	-.3288	.0000	.0000	-.1754	.4168	.0263	-.1853	.2307	.0744	-.0759
-.0559	.0153	-.0207	-.0377	.0837	.0165	-.0716	.0190	1.3722	.0000	.0000	-.2656	-.2121	.0000	.0000	1.8305	.3572	-.0305	.2685	-.3157	-.0976	.1470
.0741	-.0221	-.0281	-.1093	.0537	-.1081	.0822	-.8775	.0000	-.1161	.0193	.0000	.0000	.2460	-.2712	.0000	-.1861	.0122	.1896	-.3364	-.1164	.4724
.1313	.0060	.0639	.0279	-.0868	-.0759	.0572	-.0938	.0000	-.0616	.0078	.0000	.0000	.0989	-.2046	.0000	-.0409	.0036	.0914	-.1692	-.0597	.3173
-.0586	.0042	.0174	.0572	-.2386	.1470	-.0588	.6671	.0000	-.0098	.0025	.0000	.0000	-.0165	-.0100	.0000	-.0067	.0036	.0141	-.0152	-.0040	.5997
-.0710	-.3063	-.3112	.0575	.0786	.4724	.0862	.5457	.0000	.0060	-.0381	.0000	.0000	-.0024	-.0021	.0000	-.0362	.0528	.0362	.0723	.0000	.0001
.0431	.1679	.1610	-.0309	-.3837	-.4488	-.1981	-.6176	.0000	-.6246	.6761	.0000	.0000	-.7318	-1.4273	.0000	.0000	.0000	.0403	.0318	.0000	-.0367
-.0559	.0153	.0207	-.0377	.0837	.0165	-.0716	-.0190	.0000	.0287	.0066	.0000	.0000	.0404	.0571	.0000	.0000	.0000	.1033	.0518	.0000	-.1848
.0741	-.0221	.0281	-.1093	.0537	-.1081	.0822	.8775	.0000	-.0177	.1882	.0000	.0000	-1.1939	-1.1592	.0000	.0000	.0000	-.0114	.1171	.0000	.1270
.1313	.0060	-.0639	.0279	-.0868	-.0759	.0572	.0938	.0800	-.0210	-.0128	.0046	-.2348	.0677	-.0374	.1958	.0000	.0000	.0624	-1.0003	.0000	.3487
-.0586	.0042	-.0174	.0572	-.2386	.1470	-.0588	-.6671	-.5645	1.4837	-.4838	.7443	1.0137	-.4782	.2999	-2.0662	.0000	.0000	.4159	4.6527	.0000	.0567
-.0710	-.3063	.3112	.0575	.0786	.4724	.0862	-.5457	-.0142	.0444	-.0174	-.0247	.1373	.0088	-.0108	-.0585	.0000	.0000	.0563	-1.4718	.0000	.8447
.0431	.1679	-.1610	-.0309	-.3837	-.4488	-.1981	.6176	.9418	-.3187	.0417	-.1497	.2418	.0131	-.1178	-.6914	.0000	.0000	-.0136	-.0136	.0000	.2989
.0554	-.0057	.0000	.0181	-.0119	-.0104	-.0385	.0000	-.0019	.0319	.1089	.0626	.0642	-.0784	-.1036	-.0452	.0000	.0000	-.0646	-.0653	.0000	.1151
-.1568	.0332	.0000	.0045	.3092	.0930	.0135	.0000	.1388	.0095	-.3517	-.3229	-.1243	.4708	.6028	-.0957	.0000	.0000	.0412	.0484	.0000	.0000
.3556	-.0752	.0000	-.0362	.0528	.0362	.0723	.0000	.5996	-.1427	.2989	.0000	.0000	-3.0837	1.4836	.0000	.0000	.0000	-2.2926	-2.4839	.0000	.0000
.0000	-.0396	.0067	.0000	.0000	.0403	.0318	.0000	.2052	-.0414	.1151	.0000	.0000	.8521	-.4414	.0000	.0000	.0000	.8572	1.2004	.0000	.0000
.0000	-.0709	-.0041	.0000	.0000	.1033	.0518	.0000	.0000	.0000	.0000	.0185	.0000	-.0057	.0043	.0000	.0000	.0000	-.0333	.0096	.0000	-1.1837
.0000	-.1341	.0939	.0000	.0000	-.0114	.1171	.0000	.0000	.0000	.0000	.6950	.0000	-.0324	.0192	.0000	.0000	.0000	.5989	.6870	.0000	-.0956
.0000	.9661	-.5549	.0000	.0000	.0624	-1.0003	.0000	.0000	.0000	.0000	-.0257	.0000	.0588	-.0056	.0000	.0000	.0000	-.4945	.4072	.0000	.0217
.0000	-3.0837	1.4836	.0000	.0000	.4159	4.6527	.0000	-.7230	.8203	-1.1837	.0000	.0000	-.7623	.3478	.0000	.0504	-.6764	.0000	.0000	.3915	.1483
.0000	.8521	-.4414	.0000	.0000	.0563	-1.4718	.0000	.3741	.2998	-.0956	.0000	.0000	.0940	-.4970	.0000	-.2466	-.3288	.0000	.0000	-.1754	-.5295
.0000	-.0057	.0043	.0000	.0000	-.0136	-.0136	.0000	.4430	-.0474	.0217	.0000	.0000	.0097	-.0026	.0000	-.2656	-.2121	.0000	.0000	1.8305	-.5501
.0000	-.0324	.0192	.0000	.0000	-.0646	-.0653	.0000	.1062	.1291	.1483	.0000	.0000	.4261	-.1253	.0000	.0000	.0000	.2460	-.2712	.0000	.0000
.0000	.0588	-.0056	.0000	.0000	.0412	.0484	.0000	-.3912	-.4018	-.5295	.0000	.0000	1.2552	-.5501	.0000	.0000	.0000	.0989	-.2046	.0000	-.0324
.0000	-.7623	.3478	.0000	.0000	-2.2926	-2.4839	.0000	-.0143	.1060	.1333	.0000	.3493	.0000	.0000	.0504	.0000	.0000	-.0165	-.0100	.0000	.0588
.0000	.0940	-.4970	.0000	.0000	.8572	1.2004	.0000	.2631	.0025	-.2313	.0000	.8860	.0000	.0000	-.2466	.0000	.0000	-.0024	-.0021	.0000	-.7623
.0000	.0097	-.0026	.0000	.0000	-.0333	.0096	.0000	.0837	.0165	-.0716	.0190	1.3722	.0000	.0000	-.2656	.0000	.0000	-.7318	-1.4273	.0000	.0940
.0000	.4261	-.1253	.0000	.0000	.5989	.6870	.0000	.0537	-.1081	.0822	-.8775	.0000	-.1161	.0193	.0000	.0000	.0000	.0404	.0571	.0000	.0097
.0000	1.2552	-.5501	.0000	.0000	-.4945	.4072	.0000	-.0868	-.0759	.0572	-.0938	.0000	-.0616	.0078	.0000	.0000	.0000	-1.1939	-1.1592	.0000	.4261
.3493	.0000	.0000	.0504	-.6764	.0000	.0000	.3915	-.2386	.1470	-.0588	.6671	.0000	-.0098	.0025	.0000	.0046	-.2348	.0677	-.0374	.1958	1.2552
.8860	.0000	.0000	-.2466	-.3288	.0000	.0000	-.1754	.0786	.4724	.0862	.5457	.0000	.0060	-.0381	.0000	.7443	1.0137	-.4782	.2999	-2.0662	.0000
1.3722	.0000	.0000	-.2656	-.2121	.0000	.0000	1.8305	-.3837	-.4488	-.1981	-.6176	.0000	-.6246	.6761	.0000	-.0247	.1373	.0088	-.0108	-.0585	.0000
.0000	-.1161	.0193	.0000	.0000	.2460	-.2712	.0000	.0837	.0165	-.0716	-.0190	.0000	.0287	.0066	.0000	-.1497	.2418	.0131	-.1178	-.6914	.0000
.0000	-.0616	.0078	.0000	.0000	.0989	-.2046	.0000	.0537	-.1081	.0822	.8775	.0000	-.0177	.1882	.0000	.0626	.0642	-.0784	-.1036	-.0452	-.1161
.0000	-.0098	.0025	.0000	.0000	-.0165	-.0100	.0000	-.0868	-.0759	.0572	.0938	.0800	-.0210	-.0128	.0046	-.3229	-.1243	.4708	.6028	-.0957	-.0616
.0000	.0060	-.0381	.0000	.0000	-.0024	-.0021	.0000	-.2386	.1470	-.0588	-.6671	-.5645	1.4837	-.4838	.7443	-.0019	-.0005	.0037	.0044	.0036	-.0098
.0000	-.6246	.6761	.0000	.0000	-.7318	-1.4273	.0000	.0786	.4724	.0862	-.5457	-.0142	.0444	-.0174	-.0247	-.4144	-.4168	.0263	-.1853	.2307	.0060
.0000	.0287	.0066	.0000	.0000	.0404	.0571	.0000	-.3837	-.4488	-.1981	.6176	.9418	-.3187	.0417	-.1497	.3596	.3572	-.0305	.2685	-.3157	-.6246
.0000	-.0177	.1882	.0000	.0000	-1.1939	-1.1592	.0000	-.0119	-.0104	-.0385	.0000	-.0019	.0319	.1089	.0626	-.1851	-.1861	.0122	.1896	-.3364	.0287
.0800	-.0210	-.0128	.0046	-.2348	.0677	-.0374	.1958	.3092	.0930	.0135	.0000	.1388	.0095	-.3517	-.3229	-.0428	-.0409	.0036	.0914	-.1692	-.0177
-.5645	1.4837	-.4838	.7443	1.0137	-.4782	.2999	-2.0662	-.1861	.0024	.0000	.2226	.4267	.0692	-.1848	.0000	-.0012	-.0067	.0036	.0141	-.0152	-.0210
-.0142	.0444	-.0174	-.0247	.1373	.0088	-.0108	-.0585	-.0136	.0045	.0000	.0280	-.4353	.0151	.1270	.0000	.0000	-.0362	.0528	.0362	.0723	1.4837
.9418	-.3187	.0417	-.1497	.2418	.0131	-.1178	-.6914	.0070	-.0588	.0000	-.0445	.9096	-.6158	.3487	.0000	.0067	.0000	.0000	.0403	.0318	.0444
-.0019	.0319	.1089	.0626	.0642	-.0784	-.1036	-.0452	.0000	.0141	.0000	-.0186	-.0919	-.0966	.0567	.0000	-.0041	.0000	.0000	.1033	.0518	-.3187
.1388	.0095	-.3517	-.3229	-.1243	.4708	.6028	-.0957	-.2229	.0790	.0000	-.3247	-.1160	.1074	.8447	.0000	.0939	.0000	.0000	-.0114	.1171	.0319
-.0800	-.0210	-.0128	-.0046	.2348	.0677	-.0374	-.1958	-.0446	-.0031	.0000	-.2653	.5996	-.1427	.2989	.0000	-.0019	-.0005	.0037	.0044	.0036	.0095
.5645	1.4837	-.4838	-.7443	-1.0137	-.4782	.2999	2.0662	-.0203	.0027	.0000	-.0046	.2052	-.0414	.1151	.0000	-.4144	-.4168	.0263	-.1853	.2307	-.1427
.0142	.0444	-.0174	.0247	-.1373	.0088	-.0108	.0585	.0000	.0000	.0166	.0000	.0000	.0000	.0000	.0185	.3596	.3572	-.0305	.2685	-.3157	-.0414
-.9418	-.3187	.0417	.1497	-.2418	.0131	-.1178	.6914	.0000	.0000	.0530	.0000	.0000	.0000	.0000	.6950	-.1851	-.1861	.0122	.1896	-.3364	.0000

jb-these – 2004/10/12 – 19:54 – page 22 – #28

.0024	-.0194	.0125	.0000	.2160	.0437	.0000	.0020	-.0000	.0000	.0012	-.0067	.0035	.0141	-.0152	-.0040	.0000	-.0735	.4072	.0000	-.0868	-.0759
-.0011	.0003	-.0070	.0000	.0080	-.0340	.0000	-.1302	.0000	.0002	-.0205	-.0201	.0018	.0217	-.0430	-.0052	-.6764	.0000	.0000	.3915	-.2386	.1470
.0044	.0053	-.2824	.2763	.0138	.4290	.4562	-.1363	.0001	.0017	-.0042	-.0083	-.0041	.0090	-.0231	-.0049	-.3288	.0000	.0000	-.1754	.0786	.4724
.0033	.0003	-.1437	.1567	.0057	-.1644	-.1654	.0529	.0001	.0013	-.0019	.0005	.0037	.0044	-.0036	.0019	-.2121	.0000	.0000	1.8305	-.3837	-.4488
-.0046	-.0052	-.2144	.2166	.0150	-.1510	-.0446	.0020	.0285	-.0109	.0000	.0409	.0512	-.0059	-.0668	.0000	.0000	.2460	-.2712	.0000	.0837	.0165
.0006	.0001	.0251	-.0378	.0107	.0544	.1140	-.0475	.0623	-.0236	.0000	.0877	.1507	-.0062	-.1787	.0000	.0000	.0989	-.2046	.0000	.0537	-.1081
-.0005	.0068	-.0245	.0237	.0035	-.0220	-.0130	-.0144	.0286	-.0114	.0000	.0500	.0091	-.0267	-.0644	.0000	.0000	-.0165	-.0100	.0000	-.0868	-.0759
-.0001	-.0017	.0012	-.0155	.0159	.0115	.0108	.0089	-.0656	.0296	.0000	-.1079	-.9408	.0362	.3173	.0000	.0000	-.0024	-.0021	.0000	-.2386	.1470
.0044	.0053	-.2824	-.2763	.0138	.4290	-.4562	-.1363	-.0278	.0007	.0000	-.0141	1.2203	.0286	.5997	.0000	.0000	-.7318	-1.4273	.0000	.0786	.4724
.0033	.0003	-.1437	-.1567	.0057	-.1644	.1654	.0529	-.0116	-.0050	.0000	-.0045	-.2203	-.0884	.0001	.0000	.0000	.0404	.0571	.0000	-.3837	-.4488
-.0046	-.0052	-.2144	-.2166	.0150	-.1510	.0446	.0020	-.0459	.0006	.0000	.0544	.0833	.0160	-.0367	.0000	.0000	-1.1939	-1.1592	.0000	-.0119	-.0104
.0006	.0001	.0251	.0378	.0107	.0544	-.1140	-.0475	-.1861	.0024	.0000	.2226	.4267	.0692	-.1848	.0000	-.2348	.0677	-.0374	.1958	.3092	.0930
-.0005	.0068	-.0245	-.0237	.0035	-.0220	.0130	-.0144	-.0136	.0045	.0000	.0280	-.4353	.0151	.1270	.0000	1.0137	-.4782	.2999	-2.0662	-.1861	.0024
-.0001	-.0017	.0012	.0155	.0159	.0115	-.0108	.0089	.0070	-.0588	.0000	-.0445	.9096	-.6158	.3487	.0000	.1373	.0088	-.0108	-.0585	-.0136	.0045
-.0001	-.0005	-.0273	.0000	-.4144	-.0599	.0000	-.2291	.0000	.0141	.0000	-.0186	-.0919	-.0966	.0567	.0000	.2418	.0131	-.1178	-.6914	.0070	-.0588
-.0012	.0006	.0171	.0000	.3706	.0922	.0000	.3208	-.2229	.0790	.0000	-.3247	-.1160	.1074	.8447	.0000	.0642	-.0784	-.1036	-.0452	.0000	.0141
-.0001	-.0001	.0118	.0000	.1870	-.0614	.0000	-.3536	-.0446	-.0031	.0000	-.2653	.5996	-.1427	.2989	.0000	-.1243	.4708	.6028	-.0957	-.2229	.0790
-.0003	.0003	.0023	.0000	.0418	-.0265	.0000	-.1751	-.0203	.0027	.0000	-.0046	.2052	-.0414	.1151	.0000	.2348	.0677	-.0374	-.1958	-.0446	-.0031
.0002	-.0006	-.0036	.0000	.0019	-.0104	.0000	-.0227	.0000	.0000	.0166	.0000	.0000	.0000	.0000	.0185	-1.0137	-.4782	.2999	2.0662	-.0203	.0027
-.0001	.0001	-.4144	.4168	.0263	-.1853	-.2307	.0744	.0000	.0000	.0530	.0000	.0000	.0000	.0000	.6950	-.1373	.0088	-.0108	.0585	.0000	.0000
-.0016	-.0002	.3596	-.3572	-.0305	.2685	.3157	-.0976	.0000	.0000	-.0080	.0000	.0000	.0000	.0000	-.0257	-.2418	.0131	-.1178	.6914	.0000	.0000
.0001	.0000	-.1851	.1861	.0122	.1896	.3364	-.1164	.0558	.0311	.0000	-.6058	-.7230	.8203	-1.1837	.0000	-.0067	.0036	.0141	-.0152	-.0040	-.0324
.0005	-.0003	-.0428	.0409	.0036	.0914	.1692	-.0597	.0373	.0051	.0000	.0152	.3741	.2998	-.0956	.0000	-.0201	.0018	.0217	-.0430	-.0052	.0588
-.0001	.0000	-.0012	.0067	.0036	.0141	.0152	-.0040	-.0034	-.0016	.0000	.0306	.4430	-.0474	.0217	.0000	-.0083	-.0041	.0090	-.0231	-.0049	-.7623
.0000	.0002	-.0205	.0201	.0018	.0217	.0430	-.0052	.1712	-.0635	.0000	-.0581	.1062	.1291	.1483	.0000	.0005	.0037	.0044	-.0036	.0019	.0940
.0001	.0017	-.0042	.0083	-.0041	.0090	.0231	-.0049	-.2901	.0741	.0000	.2978	-.3912	-.4018	-.5295	.0000	.0409	.0512	-.0059	-.0668	.0000	.0097
.0001	.0013	-.0019	-.0005	.0037	.0044	.0036	.0019	-.0001	-.0001	.0118	.0000	.1870	-.0614	.0000	-.3536	.0877	.1507	-.0062	-.1787	.0000	.4261
-.0001	.0001	-.4144	-.4168	.0263	-.1853	.2307	.0744	-.0003	.0003	.0023	.0000	.0418	-.0265	.0000	-.1751	.0500	.0091	-.0267	-.0644	.0000	1.2552
-.0016	-.0002	.3596	.3572	-.0305	.2685	-.3157	-.0976	.0002	-.0006	-.0036	.0000	.0019	-.0104	.0000	-.0227	-.1079	-.9408	.0362	.3173	.0000	.0000
.0001	.0000	-.1851	-.1861	.0122	.1896	-.3364	-.1164	-.0001	.0001	-.4144	.4168	.0263	-.1853	-.2307	.0744	-.0141	1.2203	.0286	.5997	.0000	.0000
.0005	-.0003	-.0428	-.0409	.0036	.0914	-.1692	-.0597	-.0016	-.0002	.3596	-.3572	-.0305	.2685	.3157	-.0976	-.0045	-.2203	-.0884	.0001	.0000	.0000
-.0001	.0000	-.0012	-.0067	.0036	.0141	-.0152	-.0040	.0001	.0000	-.1851	.1861	.0122	.1896	.3364	-.1164	.0544	.0833	.0160	-.0367	.0000	-.1161
.0000	.0002	-.0205	-.0201	.0018	.0217	-.0430	-.0052	.0005	-.0003	-.0428	.0409	.0036	.0914	.1692	-.0597	.2226	.4267	.0692	-.1848	.0000	-.0616
.0001	.0017	-.0042	-.0083	-.0041	.0090	-.0231	-.0049	-.0001	.0000	-.0012	.0067	.0036	.0141	.0152	-.0040	.0280	-.4353	.0151	.1270	.0000	-.0098
.0001	.0013	-.0019	.0005	.0037	.0044	-.0036	.0019	.0000	.0002	-.0205	.0201	.0018	.0217	.0430	-.0052	-.0445	.9096	-.6158	.3487	.0000	.0060
.0285	-.0109	.0000	.0409	.0512	-.0059	-.0668	.0000	.0001	.0017	-.0042	.0083	-.0041	.0090	.0231	-.0049	-.0186	-.0919	-.0966	.0567	.0000	-.6246
.0623	-.0236	.0000	.0877	.1507	-.0062	-.1787	.0000	.0001	.0013	-.0019	-.0005	.0037	.0044	.0036	.0019	-.3247	-.1160	.1074	.8447	.0000	.0287
.0286	-.0114	.0000	.0500	.0091	-.0267	-.0644	.0000	-.0001	.0001	-.4144	-.4168	.0263	-.1853	.2307	.0744	-.2653	.5996	-.1427	.2989	.0000	-.0177
-.0656	.0296	.0000	-.1079	-.9408	.0362	.3173	.0000	-.0016	-.0002	.3596	.3572	-.0305	.2685	-.3157	-.0976	-.0046	.2052	-.0414	.1151	.0000	-.0210
-.0278	.0007	.0000	-.0141	1.2203	.0286	.5997	.0000	.0001	.0000	-.1851	-.1861	.0122	.1896	-.3364	-.1164	.0000	.0000	.0000	.0000	.0185	1.4837
-.0116	-.0050	.0000	-.0045	-.2203	-.0884	.0001	.0000	.0005	-.0003	-.0428	-.0409	.0036	.0914	-.1692	-.0597	.0000	.0000	.0000	.0000	.6950	.0444
-.0459	.0006	.0000	.0544	.0833	.0160	-.0367	.0000	-.0001	.0000	-.0012	-.0067	.0036	.0141	-.0152	-.0040	.0000	.0000	.0000	.0000	-.0257	-.3187
-.1861	.0024	.0000	.2226	.4267	.0692	-.1848	.0000	.3556	-.0752	.0000	-.0362	.0528	.0362	.0723	.0000	-.6058	-.7230	.8203	-1.1837	.0000	.0319
-.0136	.0045	.0000	.0280	-.4353	.0151	.1270	.0000	.0000	-.0396	.0067	.0000	.0000	.0403	.0318	.0000	.0152	.3741	.2998	-.0956	.0000	.0095
.0070	-.0588	.0000	-.0445	.9096	-.6158	.3487	.0000	.0000	-.0709	-.0041	.0000	.0000	.1033	.0518	.0000	.0306	.4430	-.0474	.0217	.0000	-.1427
.0000	.0141	.0000	-.0186	-.0919	-.0966	.0567	.0000	.0000	-.1341	.0939	.0000	.0000	-.0114	.1171	.0000	-.0581	.1062	.1291	.1483	.0000	-.0414
-.2229	.0790	.0000	-.3247	-.1160	.1074	.8447	.0000	.0000	.9661	-.5549	.0000	.0000	.0624	-1.0003	.0000	.2978	-.3912	-.4018	-.5295	.0000	.0000
-.0446	-.0031	.0000	-.2653	.5996	-.1427	.2989	.0000	.0000	-3.0837	1.4836	.0000	.0000	.4159	4.6527	.0000	.0000	.1870	-.0614	.0000	-.3536	.0000
-.0203	.0027	.0000	-.0046	.2052	-.0414	.1151	.0000	.0000	.8521	-.4414	.0000	.0000	.0563	-1.4718	.0000	.0000	.0418	-.0265	.0000	-.1751	.0000
.0000	.0000	.0166	.0000	.0000	.0000	.0000	.0185	.0000	-.0057	.0043	.0000	.0000	-.0136	-.0136	.0000	.0000	.0019	-.0104	.0000	-.0227	.8203
.0000	.0000	.0530	.0000	.0000	.0000	.0000	.6950	.0000	-.0324	.0192	.0000	.0000	-.0646	-.0653	.0000	.4168	.0263	-.1853	-.2307	.0744	.2998
.0000	.0000	-.0080	.0000	.0000	.0000	.0000	-.0257	.0000	.0588	-.0056	.0000	.0000	.0412	.0484	.0000	-.3572	-.0305	.2685	.3157	-.0976	-.0474
.0558	.0311	.0000	-.6058	-.7230	.8203	-1.1837	.0000	.0000	-.7623	.3478	.0000	.0000	-2.2926	-2.4839	.0000	.1861	.0122	.1896	.3364	-.1164	.1291
.0373	.0051	.0000	.0152	.3741	.2998	-.0956	.0000	.0000	.0940	-.4970	.0000	.0000	.8572	1.2004	.0000	.0409	.0036	.0914	.1692	-.0597	-.4018
-.0034	-.0016	.0000	.0306	.4430	-.0474	.0217	.0000	.0000	.0097	-.0026	.0000	.0000	-.0333	.0096	.0000	.0067	.0036	.0141	.0152	-.0040	.1060
.1712	-.0635	.0000	-.0581	.1062	.1291	.1483	.0000	.0000	.4261	-.1253	.0000	.0000	.5989	.6870	.0000	.0201	.0018	.0217	.0430	-.0052	.0025
-.2901	.0741	.0000	.2978	-.3912	-.4018	-.5295	.0000	.0000	1.2552	-.5501	.0000	.0000	-.4945	.4072	.0000	.0083	-.0041	.0090	.0231	-.0049	.0165
.4368	-.1123	.0000	-.0579	-.0143	.1060	.1333	.0000	.3493	.0000	.0000	.0504	-.6764	.0000	.0000	.3915	-.0005	.0037	.0044	.0036	.0019	-.1081
-.1354	.0447	.0000	.1607	.2631	.0025	-.2313	.0000	.8860	.0000	.0000	-.2466	-.3288	.0000	.0000	-.1754	-.4168	.0263	-.1853	.2307	.0744	-.0759
-.0559	.0153	-.0207	-.0377	.0837	.0165	-.0716	.0190	1.3722	.0000	.0000	-.2656	-.2121	.0000	.0000	1.8305	.3572	-.0305	.2685	-.3157	-.0976	.1470
.0741	-.0221	-.0281	-.1093	.0537	-.1081	.0822	-.8775	.0000	-.1161	.0193	.0000	.0000	.2460	-.2712	.0000	-.1861	.0122	.1896	-.3364	-.1164	.4724
.1313	.0060	.0639	.0279	-.0868	-.0759	.0572	-.0938	.0000	-.0616	.0078	.0000	.0000	.0989	-.2046	.0000	-.0409	.0036	.0914	-.1692	-.0597	.3173
-.0586	.0042	.0174	.0572	-.2386	.1470	-.0588	.6671	.0000	-.0098	.0025	.0000	.0000	-.0165	-.0100	.0000	-.0067	.0036	.0141	-.0152	-.0040	.5997
-.0710	-.3063	-.3112	.0575	.0786	.4724	.0862	.5457	.0000	.0060	-.0381	.0000	.0000	-.0024	-.0021	.0000	-.0362	.0528	.0362	.0723	.0000	.0001
.0431	.1679	.1610	-.0309	-.3837	-.4488	-.1981	-.6176	.0000	-.6246	.6761	.0000	.0000	-.7318	-1.4273	.0000	.0000	.0000	.0403	.0318	.0000	-.0367
-.0559	.0153	.0207	-.0377	.0837	.0165	-.0716	-.0190	.0000	.0287	.0066	.0000	.0000	.0404	.0571	.0000	.0000	.0000	.1033	.0518	.0000	-.1848
.0741	-.0221	.0281	-.1093	.0537	-.1081	.0822	.8775	.0000	-.0177	.1882	.0000	.0000	-1.1939	-1.1592	.0000	.0000	.0000	-.0114	.1171	.0000	.1270
.1313	.0060	-.0639	.0279	-.0868	-.0759	.0572	.0938	.0800	-.0210	-.0128	.0046	-.2348	.0677	-.0374	.1958	.0000	.0000	.0624	-1.0003	.0000	.3487
-.0586	.0042	-.0174	.0572	-.2386	.1470	-.0588	-.6671	-.5645	1.4837	-.4838	.7443	1.0137	-.4782	.2999	-2.0662	.0000	.0000	.4159	4.6527	.0000	.0567
-.0710	-.3063	.3112	.0575	.0786	.4724	.0862	-.5457	-.0142	.0444	-.0174	-.0247	.1373	.0088	-.0108	-.0585	.0000	.0000	.0563	-1.4718	.0000	.8447
.0431	.1679	-.1610	-.0309	-.3837	-.4488	-.1981	.6176	.9418	-.3187	.0417	-.1497	.2418	.0131	-.1178	-.6914	.0000	.0000	-.0136	-.0136	.0000	.2989
.0554	-.0057	.0000	.0181	-.0119	-.0104	-.0385	.0000	-.0019	.0319	.1089	.0626	.0642	-.0784	-.1036	-.0452	.0000	.0000	-.0646	-.0653	.0000	.1151
-.1568	.0332	.0000	.0045	.3092	.0930	.0135	.0000	.1388	.0095	-.3517	-.3229	-.1243	.4708	.6028	-.0957	.0000	.0000	.0412	.0484	.0000	.0000
.3556	-.0752	.0000	-.0362	.0528	.0362	.0723	.0000	.5996	-.1427	.2989	.0000	.0000	-3.0837	1.4836	.0000	.0000	.0000	-2.2926	-2.4839	.0000	.0000
.0000	-.0396	.0067	.0000	.0000	.0403	.0318	.0000	.2052	-.0414	.1151	.0000	.0000	.8521	-.4414	.0000	.0000	.0000	.8572	1.2004	.0000	.0000
.0000	-.0709	-.0041	.0000	.0000	.1033	.0518	.0000	.0000	.0000	.0000	.0185	.0000	-.0057	.0043	.0000	.0000	.0000	-.0333	.0096	.0000	-1.1837
.0000	-.1341	.0939	.0000	.0000	-.0114	.1171	.0000	.0000	.0000	.0000	.6950	.0000	-.0324	.0192	.0000	.0000	.0000	.5989	.6870	.0000	-.0956
.0000	.9661	-.5549	.0000	.0000	.0624	-1.0003	.0000	.0000	.0000	.0000	-.0257	.0000	.0588	-.0056	.0000	.0000	.0000	-.4945	.4072	.0000	.0217
.0000	-3.0837	1.4836	.0000	.0000	.4159	4.6527	.0000	-.7230	.8203	-1.1837	.0000	.0000	-.7623	.3478	.0000	.0504	-.6764	.0000	.0000	.3915	.1483
.0000	.8521	-.4414	.0000	.0000	.0563	-1.4718	.0000	.3741	.2998	-.0956	.0000	.0000	.0940	-.4970	.0000	-.2466	-.3288	.0000	.0000	-.1754	-.5295
.0000	-.0057	.0043	.0000	.0000	-.0136	-.0136	.0000	.4430	-.0474	.0217	.0000	.0000	.0097	-.0026	.0000	-.2656	-.2121	.0000	.0000	1.8305	-.5501
.0000	-.0324	.0192	.0000	.0000	-.0646	-.0653	.0000	.1062	.1291	.1483	.0000	.0000	.4261	-.1253	.0000	.0000	.0000	.2460	-.2712	.0000	.0000
.0000	.0588	-.0056	.0000	.0000	.0412	.0484	.0000	-.3912	-.4018	-.5295	.0000	.0000	1.2552	-.5501	.0000	.0000	.0000	.0989	-.2046	.0000	-.0324
.0000	-.7623	.3478	.0000	.0000	-2.2926	-2.4839	.0000	-.0143	.1060	.1333	.0000	.3493	.0000	.0000	.0504	.0000	.0000	-.0165	-.0100	.0000	.0588
.0000	.0940	-.4970	.0000	.0000	.8572	1.2004	.0000	.2631	.0025	-.2313	.0000	.8860	.0000	.0000	-.2466	.0000	.0000	-.0024	-.0021	.0000	-.7623
.0000	.0097	-.0026	.0000	.0000	-.0333	.0096	.0000	.0837	.0165	-.0716	.0190	1.3722	.0000	.0000	-.2656	.0000	.0000	-.7318	-1.4273	.0000	.0940
.0000	.4261	-.1253	.0000	.0000	.5989	.6870	.0000	.0537	-.1081	.0822	-.8775	.0000	-.1161	.0193	.0000	.0000	.0000	.0404	.0571	.0000	.0097
.0000	1.2552	-.5501	.0000	.0000	-.4945	.4072	.0000	-.0868	-.0759	.0572	-.0938	.0000	-.0616	.0078	.0000	.0000	.0000	-1.1939	-1.1592	.0000	.4261
.3493	.0000	.0000	.0504	-.6764	.0000	.0000	.3915	-.2386	.1470	-.0588	.6671	.0000	-.0098	.0025	.0000	.0046	-.2348	.0677	-.0374	.1958	1.2552
.8860	.0000	.0000	-.2466	-.3288	.0000	.0000	-.1754	.0786	.4724	.0862	.5457	.0000	.0060	-.0381	.0000	.7443	1.0137	-.4782	.2999	-2.0662	.0000
1.3722	.0000	.0000	-.2656	-.2121	.0000	.0000	1.8305	-.3837	-.4488	-.1981	-.6176	.0000	-.6246	.6761	.0000	-.0247	.1373	.0088	-.0108	-.0585	.0000
.0000	-.1161	.0193	.0000	.0000	.2460	-.2712	.0000	.0837	.0165	-.0716	-.0190	.0000	.0287	.0066	.0000	-.1497	.2418	.0131	-.1178	-.6914	.0000
.0000	-.0616	.0078	.0000	.0000	.0989	-.2046	.0000	.0537	-.1081	.0822	.8775	.0000	-.0177	.1882	.0000	.0626	.0642	-.0784	-.1036	-.0452	-.1161
.0000	-.0098	.0025	.0000	.0000	-.0165	-.0100	.0000	-.0868	-.0759	.0572	.0938	.0800	-.0210	-.0128	.0046	-.3229	-.1243	.4708	.6028	-.0957	-.0616
.0000	.0060	-.0381	.0000	.0000	-.0024	-.0021	.0000	-.2386	.1470	-.0588	-.6671	-.5645	1.4837	-.4838	.7443	-.0019	-.0005	.0037	.0044	.0036	-.0098
.0000	-.6246	.6761	.0000	.0000	-.7318	-1.4273	.0000	.0786	.4724	.0862	-.5457	-.0142	.0444	-.0174	-.0247	-.4144	-.4168	.0263	-.1853	.2307	.0060
.0000	.0287	.0066	.0000	.0000	.0404	.0571	.0000	-.3837	-.4488	-.1981	.6176	.9418	-.3187	.0417	-.1497	.3596	.3572	-.0305	.2685	-.3157	-.6246
.0000	-.0177	.1882	.0000	.0000	-1.1939	-1.1592	.0000	-.0119	-.0104	-.0385	.0000	-.0019	.0319	.1089	.0626	-.1851	-.1861	.0122	.1896	-.3364	.0287
.0800	-.0210	-.0128	.0046	-.2348	.0677	-.0374	.1958	.3092	.0930	.0135	.0000	.1388	.0095	-.3517	-.3229	-.0428	-.0409	.0036	.0914	-.1692	-.0177
-.5645	1.4837	-.4838	.7443	1.0137	-.4782	.2999	-2.0662	-.1861	.0024	.0000	.2226	.4267	.0692	-.1848	.0000	-.0012	-.0067	.0036	.0141	-.0152	-.0210
-.0142	.0444	-.0174	-.0247	.1373	.0088	-.0108	-.0585	-.0136	.0045	.0000	.0280	-.4353	.0151	.1270	.0000	.0000	-.0362	.0528	.0362	.0723	1.4837
.9418	-.3187	.0417	-.1497	.2418	.0131	-.1178	-.6914	.0070	-.0588	.0000	-.0445	.9096	-.6158	.3487	.0000	.0067	.0000	.0000	.0403	.0318	.0444
-.0019	.0319	.1089	.0626	.0642	-.0784	-.1036	-.0452	.0000	.0141	.0000	-.0186	-.0919	-.0966	.0567	.0000	-.0041	.0000	.0000	.1033	.0518	-.3187
.1388	.0095	-.3517	-.3229	-.1243	.4708	.6028	-.0957	-.2229	.0790	.0000	-.3247	-.1160	.1074	.8447	.0000	.0939	.0000	.0000	-.0114	.1171	.0319
-.0800	-.0210	-.0128	-.0046	.2348	.0677	-.0374	-.1958	-.0446	-.0031	.0000	-.2653	.5996	-.1427	.2989	.0000	-.0019	-.0005	.0037	.0044	.0036	.0095
.5645	1.4837	-.4838	-.7443	-1.0137	-.4782	.2999	2.0662	-.0203	.0027	.0000	-.0046	.2052	-.0414	.1151	.0000	-.4144	-.4168	.0263	-.1853	.2307	-.1427
.0142	.0444	-.0174	.0247	-.1373	.0088	-.0108	.0585	.0000	.0000	.0166	.0000	.0000	.0000	.0000	.0185	.3596	.3572	-.0305	.2685	-.3157	-.0414
-.9418	-.3187	.0417	.1497	-.2418	.0131	-.1178	.6914	.0000	.0000	.0530	.0000	.0000	.0000	.0000	.6950	-.1851	-.1861	.0122	.1896	-.3364	.0000

Chapitre 2

États centrés sur le métal et influence sur la photodissociation de complexes polyimines du ruthénium

DEPUIS une vingtaine d'années, des équipes de chimistes s'attachent à synthétiser des machines moléculaires [24] : par exemple des molécules constituées d'au moins deux parties mécaniquement liées, et dont l'une peut se déplacer par rapport à l'autre sous l'influence d'un signal extérieur. L'énergie qui engendre le mouvement de la machine peut être chimique, électrochimique, thermique ou bien photochimique. L'un des défis de ce domaine de recherche est la réalisation d'un système purement photochimique, où un mouvement aller serait déclenché par un premier signal lumineux et un mouvement retour par un second signal de longueur d'onde différente.

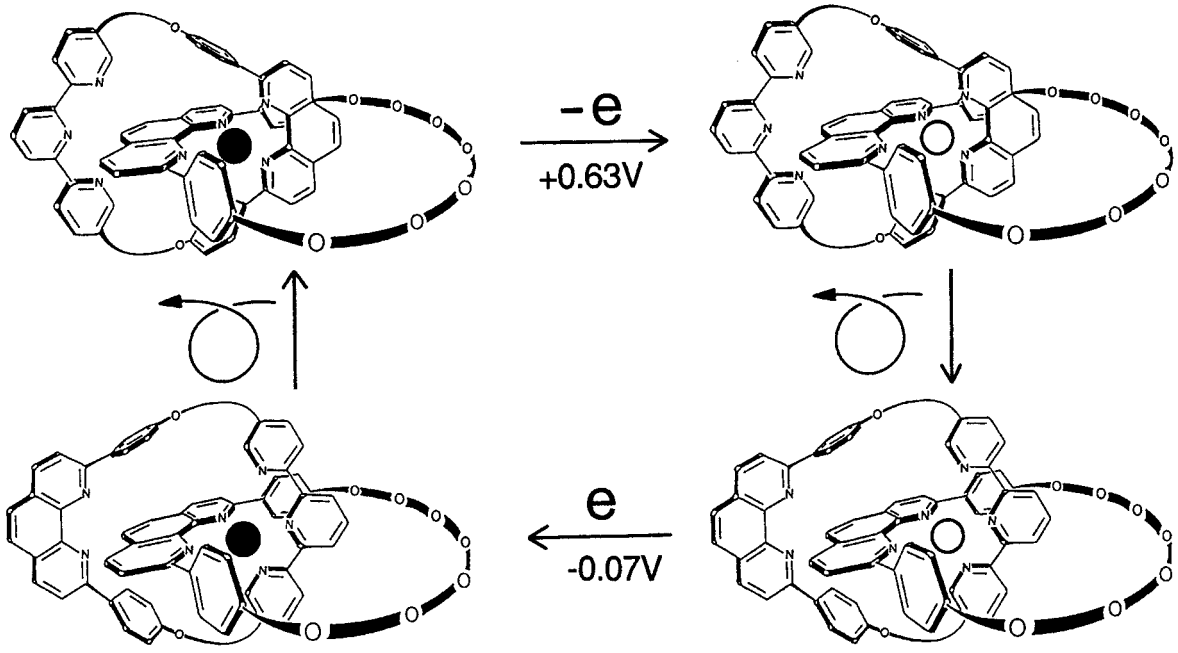
Des caténanes ou des rotaxanes sont souvent utilisés pour construire des machines moléculaires. Les premiers sont constitués d'anneaux entrelacés, et les seconds d'un ou plusieurs anneaux enfilés sur un axe et retenus par des bouchons fixés aux deux extrémités de l'axe. À Strasbourg, le Laboratoire de chimie organo-minérale dirigé par le Professeur J.-P. Sauvage synthétise de tels composés à partir de complexes de métaux de transition [25–27]. La figure 2.1 montre deux exemples de ces réalisations. Ces deux machines moléculaires sont contrôlées électrochimiquement, la force motrice du mouvement vient des propriétés de coordination différentes du cuivre (I) et du cuivre (II) : le premier forme des complexes tétracoordinés alors que le second préfère des coordinences supérieures. Dans le deuxième exemple le mouvement peut

aussi être obtenu par une photo-oxydation dans le visible du cuivre (I), suivie d'une réduction chimique du cuivre (II). Mais la première réaction est très lente.

L'une des pistes suivies par le groupe du Laboratoire de chimie organo-minérale pour élaborer des machines moléculaires photochimiques plus efficaces [28–30] est l'utilisation des propriétés des complexes polyimines du ruthénium (II) [31] : ceux-ci sont entre autres caractérisés par la présence, dans le domaine d'énergie ultraviolet-visible, d'états excités à transfert de charge du métal vers les ligands et d'états centrés sur le métal de nature dissociante. Sous irradiation dans le visible ils peuvent expulser l'un de leurs ligands, par exemple l'acétonitrile pour $[\mathrm{Ru(tpy)(phen)(CH_3CN)}]^{2+}$ [32, 33] ou bien la diméthylbipyridine pour $[\mathrm{Ru(phen)_2(dmbp)}]^{2+}$ [28, 34].

Le mécanisme postulé par les expérimentateurs (fig. 2.2) est le suivant : l'excitation vers un état singulet à transfert de charge du métal vers les ligands est rapidement suivie par un croisement inter-systèmes vers le triplet correspondant, qui peuple ensuite, par redistribution thermique, un état triplet centré sur le métal conduisant à la dissociation. La position relative des états triplets centrés sur le métal par

FIG. 2.1 – *Deux machines moléculaires électrochimiques [25] : un [2]caténane et un [2]rotaxane (figures extraites de l'article).*

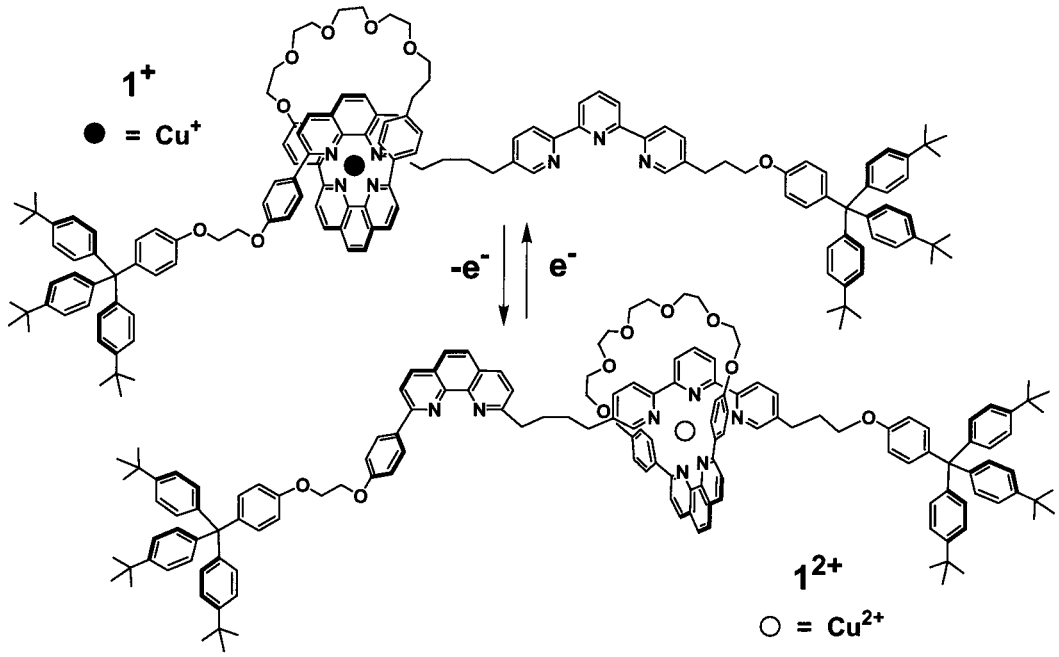


rapport aux états singulets et triplets à transfert de charge joue donc un rôle déterminant dans ce processus. Elle dépend bien sûr de la nature des ligands du ruthénium.

Lorsqu'ils conçoivent de nouvelles molécules, la principale hypothèse des chimistes, issue de la théorie du champ des ligands, est que des liaisons ruthénium-azote plus longues abaissent l'énergie des états centrés sur le métal. Ces derniers sont alors plus faciles à peupler depuis les états à transfert de charge, et l'efficacité de la labilisation s'en trouve accrue. Nous avons cherché à vérifier cette idée pour deux paires de complexes : d'abord $[Ru(phen)_2(bpy)]^{2+}$ et $[Ru(phen)_2(dmbp)]^{2+}$; $[Ru(tpy)(phen)(CH_3CN)]^{2+}$ et $[Ru(tpy)(dmp)(CH_3CN)]^{2+}$ ensuite. Pour ces très grosses molécules nous avons choisi d'établir des diagrammes de corrélation avec une méthode peu coûteuse, la TD-DFT.

2.1 Détail des calculs

Dans un premier temps, la géométrie de chacun des complexes étudiés a été optimisée au niveau DFT avec la fonctionnelle B3LYP [35, 36] sans contrainte de symétrie. L'atome de ruthénium a été décrit au moyen d'un pseudopotentiel relativiste de Dolg et coll. [37], avec un cœur de 28 électrons, ce qui correspond aux orbitales atomiques jusqu'aux



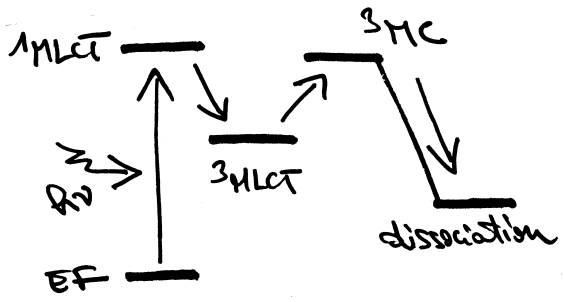


FIG. 2.2 – *Mécanisme proposé pour la photoexpulsion d'un ligand dans les complexes polyimines du ruthénium (II).*

3d incluses, et des pseudo-orbitales de valence primitives (8s 7p 6d) contractées en [6s 5p 3d]. Pour les autres atomes des fonctions de base double zeta de Dunning et coll. [38] ont été utilisées : (9s 5p)/[4s 2p] pour le carbone et l'azote et (4s)/[2s] pour l'hydrogène. Par la suite, une fonction de polarisation a été rajoutée sur les atomes de carbone et d'azote dans les calculs à géométrie fixe.

Dans un deuxième temps, les énergies d'excitation verticale de ces molécules, ainsi que la nature des états correspondants et leur force d'oscillateur, ont été déterminées avec la méthode TD-DFT. Pour les complexes de type $[Ru(tpy)(phen)(CH_3CN)]^{2+}$ où le départ de l'acétonitrile fournit une coordonnée de réaction qui semble évidente, les spectres Franck-Condon ainsi obtenus ont été corrélés avec ceux, calculés de la même manière, des fragments $[Ru(tpy)(phen)]^{2+}$ dont la géométrie n'a pas été relaxée. En effet, des ligands tels que la phénanthroline et la terpyridine sont assez rigides, et de plus les réactions ont lieu en milieu condensé : notre démarche est donc fondée sur l'hypothèse que le départ d'un ligand a lieu à une échelle de temps plus courte que la réorganisation géométrique du complexe (*cf.* § 2.3). Sur chaque diagramme de corrélation, les états excités du fragment ont été positionnés en énergie par rapport à ceux du composé de départ en effectuant un dernier calcul DFT de l'état fondamental de l'ensemble

constitué du fragment et de l'acétonitrile distants de 25 Å. Dans tous ces systèmes, à l'état fondamental, le ruthénium a une configuration d^6 et la structure électronique est à couches fermées.

2.2 [Ru(phen)$_2$(bpy)]$^{2+}$ et [Ru(phen)$_2$(dmbp)]$^{2+}$

La diméthylbipyridine de [Ru(phen)$_2$(dmbp)]$^{2+}$ est efficacement labilisée sous irradiation continue de lumière blanche (longueurs d'onde comprises entre 300 et 800 nm) dans l'acétonitrile dégazé [28]. Le temps de demi-réaction est de 28 s. L'évolution du spectre d'absorption électronique (fig. 2.3) montre la formation de [Ru(phen)$_2$(CH$_3$CN)$_2$]$^{2+}$ comme

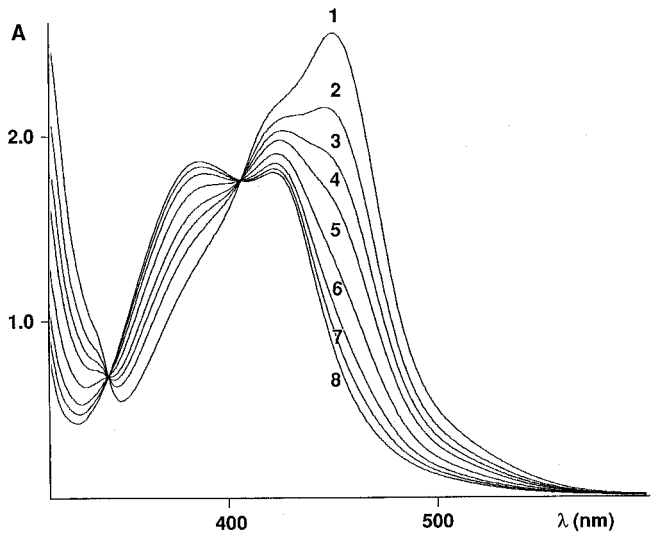


FIG. 2.3 – *Spectres d'absorption de [Ru(phen)$_2$(dmbp)]$^{2+}$ pour des temps d'irradiation de 0 s (1) à 140 s (8) ; issus de la référence [28].*

''jb-these'' --- 2004/10/12 --- 19:54 --- page 30 --- #36

seul produit. Le suivi de la réaction par résonance magnétique du proton confirme cette conclusion. Les calculs présentés dans cette partie ont porté sur le complexe $[Ru(phen)_2(dmbp)]^{2+}$ et sur son analogue $[Ru(phen)_2(bpy)]^{2+}$: pour ce dernier la photoexpulsion de la bipyridine est supposée moins efficace, en se référant par exemple à $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ [39].

2.2.1 Structures géométriques

Les géométries optimisées sont représentées sur les figures 2.4 et 2.5. La table 2.1 rassemble une sélection de longueurs de liaisons et d'angles de valence. $[Ru(phen)_2(bpy)]^{2+}$ a une symétrie quasi C_{2v}. Le polyèdre de coordination du ruthénium est proche d'un octaèdre, qui n'est déformé que parce que les ligands sont des chélates pour lesquels les angles N–Ru–N valent 80° environ. De plus, un très léger effet stérique des hydrogènes en positions 6 et 6′ de la bipyridine tend à repousser les deux phénanthrolines l'une vers l'autre : *cf.* les angles Ru–C–N de 126° pour la bipyridine contre 129° pour les phénanthrolines et les distances H(bpy)–N(phen) de 2,61 Å contre 2,71 Å pour H(phen)–N(phen). Enfin les distances Ru–N sont de 2,10 Å avec les phénanthrolines et 2,09 Å avec la bipyridine.

Dans $[Ru(phen)_2(dmbp)]^{2+}$ les liaisons Ru–N avec les phénanthrolines valent entre 2,09 Å et 2,11 Å. L'encombrement dû aux groupes méthyles induit des déformations importantes. Les phénanthrolines sont plus proches l'une de l'autre (l'angle N4–Ru–N6 passe de 89° à 81°). Mais surtout, la bipyridine substituée est plus éloignée du métal avec des distances Ru–N de 2,15 Å. Elle n'est pas dans le plan N1–Ru–N2, mais s'en écarte de 14° environ, et n'est pas plane, avec un angle de près de 4° entre les deux cycles pyridiniques.

Cette dernière structure géométrique s'accorde avec celle de $[Ru(phen)_2(dmbp)]^{2+}(PF_6)_2$ déterminée par diffraction de rayons X [34] et représentée à la figure 2.6. Les longueurs de liaisons calculées sont légè-

TAB. 2.1 – *Longueurs de liaisons et angles de valence de [Ru(phen)$_2$(bpy)]$^{2+}$ et [Ru(phen)$_2$(dmbp)]$^{2+}$ (en angstroms et en degrés).*

	[Ru(phen)$_2$(bpy)]$^{2+}$	[Ru(phen)$_2$(dmbp)]$^{2+}$	
	optimisation	*optimisation*	*exp. [34]*
Ru–N1	**2,09**	**2,15**	**2,113**
Ru–N2	**2,09**	**2,15**	**2,100**
Ru–N3	2,10	2,11	2,094
Ru–N4	2,10	2,11	2,084
Ru–N5	2,10	2,09	2,077
Ru–N6	2,10	2,09	2,083
N1–Ru–N2	79	79	78,6
N1–Ru–N3	90	87	
N1–Ru–N4	96	99	
N1–Ru–N5	96	97	
N2–Ru–N3	96	92	
N2–Ru–N5	90	93	
N2–Ru–N6	96	102	
N3–Ru–N4	80	79	79,0
N3–Ru–N6	96	96	
N4–Ru–N5	95	96	
N4–Ru–N6	89	81	
N5–Ru–N6	80	80	79,5

rement surestimées : c'est en général le cas avec la fonctionnelle B3LYP, comme par exemple pour [Ru(bpy)$_3$]$^{2+}$ [40]. Surtout, la différence de longueur des liaisons Ru–N de la diméthylbipyridine par rapport aux phénanthrolines est plus marquée que ce que montre l'expérience.

''jb-these'' --- 2004/10/12 --- 19:54 --- page 32 --- #38

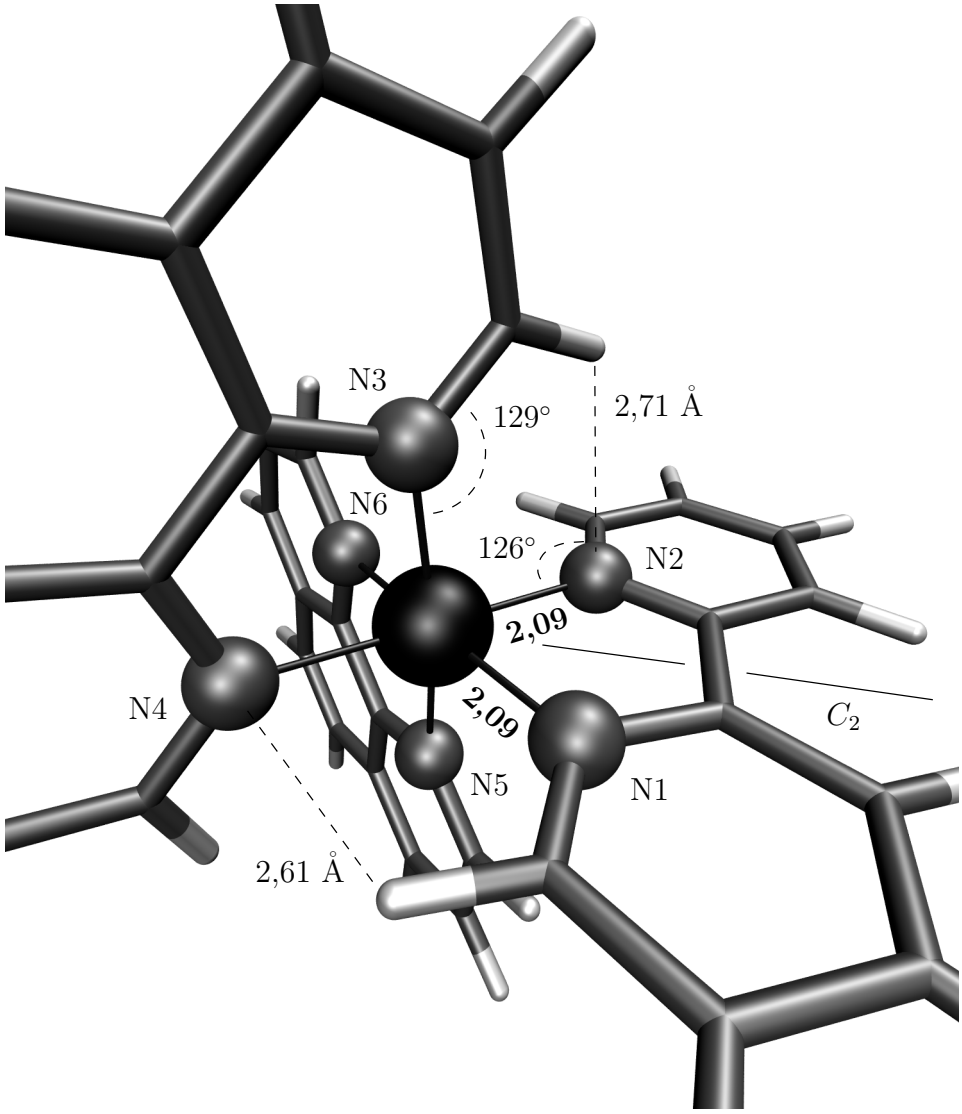


FIG. 2.4 – *$[Ru(phen)_2(bpy)]^{2+}$: géométrie optimisée.*

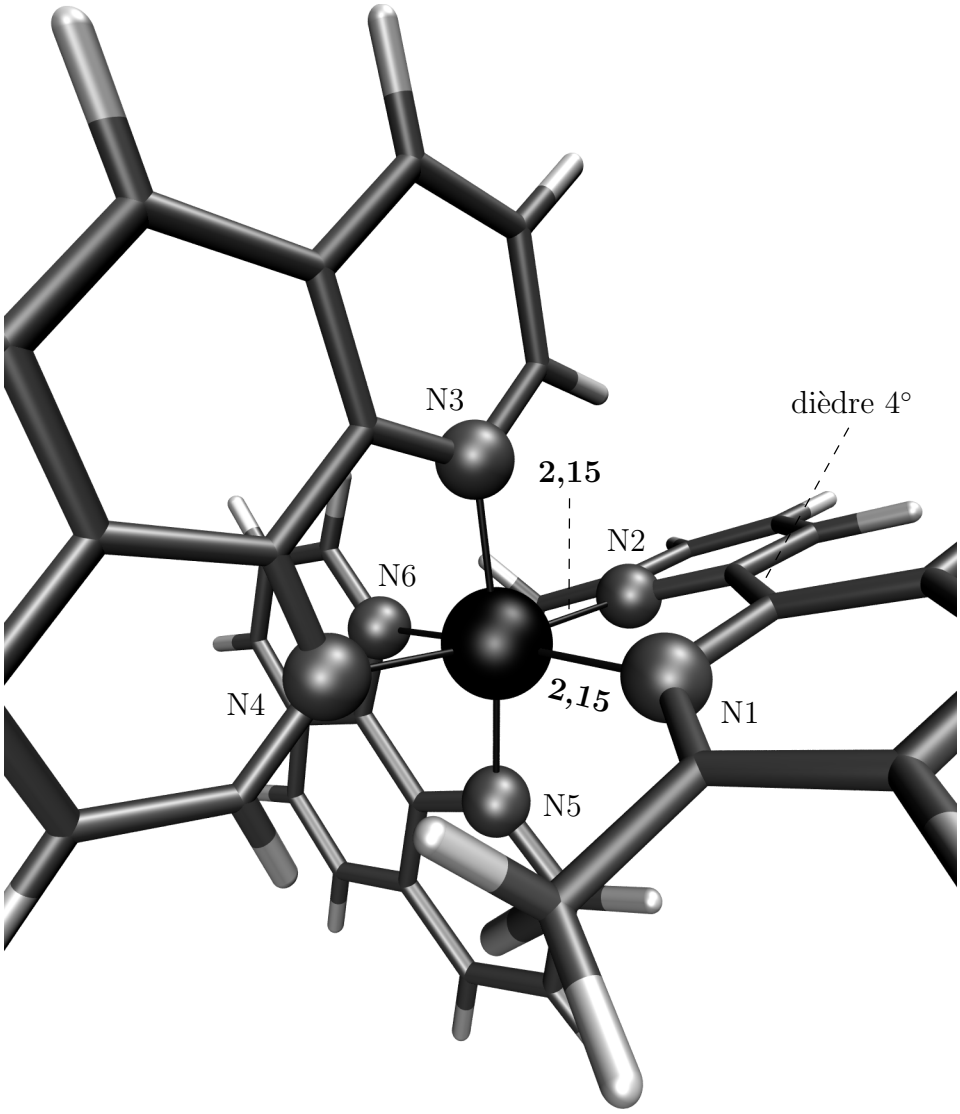


FIG. 2.5 – *[Ru(phen)$_2$(dmbp)]$^{2+}$: géométrie optimisée.*

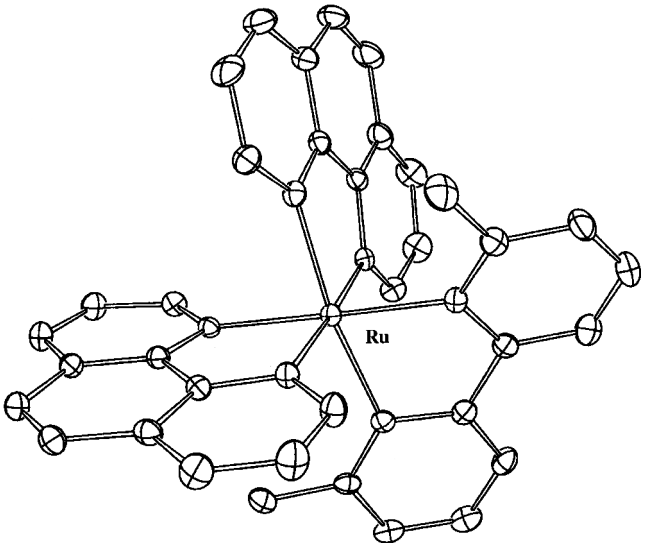


FIG. 2.6 – *Représentation ORTEP (H et anions omis, ellipsoïdes 30 %) de la stucture cristallographique de* $[Ru(phen)_2(dmbp)]^{2+}(PF_6)_2$ *[34].*

2.2.2 Spectres d'absorption électronique

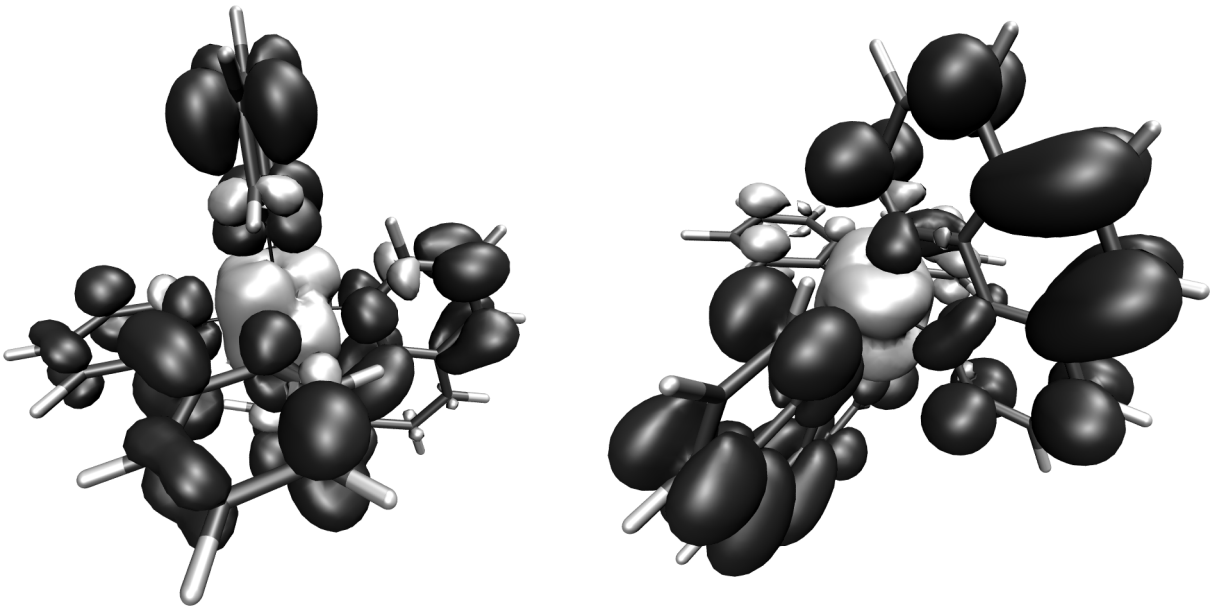
Le spectre théorique d'absorption dans le visible et le proche ultraviolet de $[Ru(phen)_2(bpy)]^{2+}$ est représenté sur la figure 2.8. La table 2.2 détaille les états excités singulets et triplets calculés. Entre 450 et 380 nm, soit dans un domaine d'énergie de moins de 1 eV, se trouvent une dizaine d'états singulets avec des forces d'oscillateurs significatives (entre 0,011 et 0,076).

Ces états à transfert de charge du ruthénium vers les ligands sont délocalisés sur les deux phénanthrolines, avec au-dessus de 430 nm une délocalisation supplémentaire plus ou moins marquée sur la bipyridine. Des isosurfaces de différence de densité électronique avec l'état fondamental pour deux états singulets, situés respectivement à 448 et 395 nm, sont reproduites sur la figure 2.7. Les volumes clairs cor-

respondent aux régions de l'espace où la densité électronique diminue suite à l'excitation, tandis que les volumes foncés correspondent à celles où cette densité a augmenté. La délocalisation de ces états à transfert de charge, dans la région de Franck-Condon, n'est pas en contradiction avec l'image d'états excités localisés sur un seul ligand. Dans le cas de $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ [41, 42] par exemple, l'état singulet à transfert de charge, peuplé après l'excitation, est délocalisé sur l'ensemble des trois bipyridines. Mais puisque l'absorption d'un photon a lieu avant tout changement dans la structure moléculaire, le système se trouve loin de l'équilibre et évolue, en moins de 300 fs, vers le triplet à transfert de charge à durée de vie longue, qui, lui, est localisé sur une seule bipyridine.

Les états triplets de $[Ru(phen)_2(bpy)]^{2+}$ jusqu'à 400 nm correspondent aussi à des transferts de charge du métal vers les ligands. La délocalisation y est plus marquée que pour les singulets. Deux états voisins, à 401 et 405 nm, présentent un caractère de transfert de charge de

FIG. 2.7 – *Isosurfaces (0,000 5 ua) de différence de densité électronique avec l'état fondamental pour les états singulets de $[Ru(phen)_2(bpy)]^{2+}$ à 448 nm (à gauche) et 395 nm (à droite) : les volumes sombres et clairs correspondent respectivement à une augmentation et à une diminution de la densité électronique.*

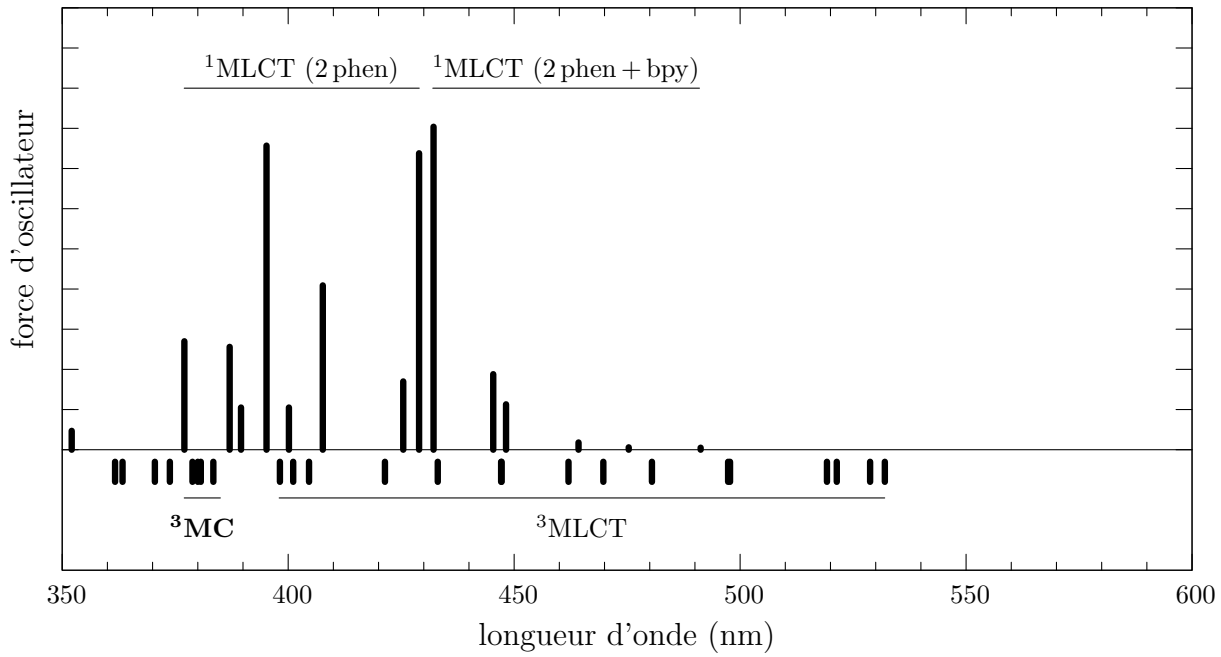


''jb-these'' --- 2004/10/12 --- 19:54 --- page 36 --- #42

la bipyridine vers les phénanthrolines. Quatre états nettement centrés sur le ruthénium sont quasi dégénérés autour de 380 nm. Puis viennent deux états excités intra-ligand sur les phénanthrolines à 371 et 374 nm, et deux états à transfert de charge du métal vers la bipyridine à 362 et 364 nm.

La figure 2.9 montre le spectre d'absorption théorique de $[Ru(phen)_2(dmbp)]^{2+}$ accompagné du spectre expérimental de $[Ru(phen)_2(dmbp)]^{2+}(PF_6)_2$ enregistré dans l'acétonitrile. Les états singulets et triplets calculés sont rassemblés dans la table 2.3. Comme son homologue, cette molécule ne possède que des états singulets à transfert de charge métal-ligands. Mais contrairement au cas de $[Ru(phen)_2$

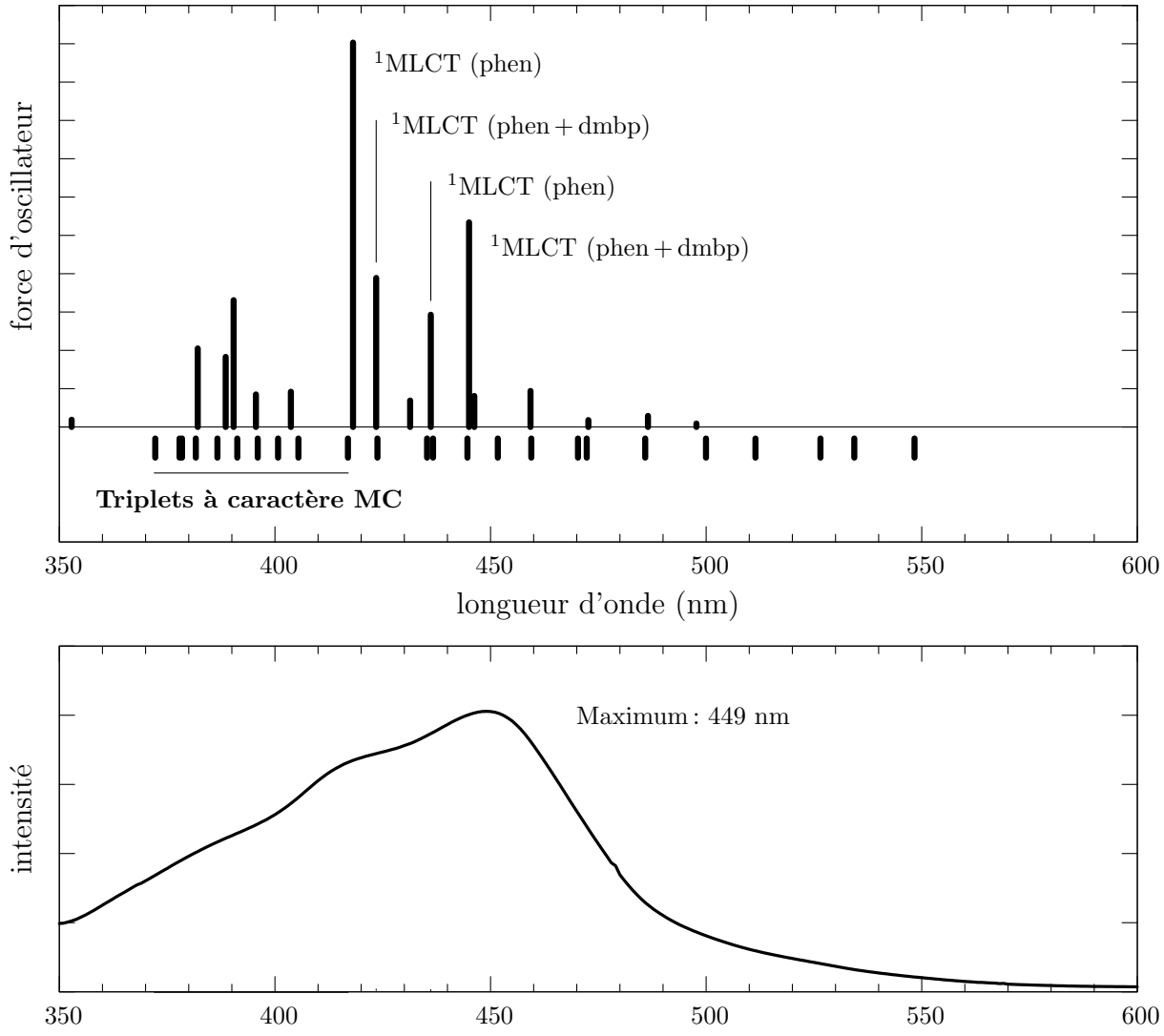
FIG. 2.8 – *$[Ru(phen)_2(bpy)]^{2+}$: spectre d'absorption théorique.*



TAB. 2.2 – *[Ru(phen)$_2$(bpy)]$^{2+}$: états excités TD-DFT.*

nm	Singulets	f	Triplets	eV
532			^{3}MLCT (2 phen + bpy)	2.33
529			^{3}MLCT (2 phen)	2.34
521			^{3}MLCT (2 phen + bpy)	2.38
519			^{3}MLCT (2 phen)	2.39
498			^{3}MLCT (2 phen + bpy)	2.49
497			^{3}MLCT (2 phen + bpy)	2.49
491	^{1}MLCT (2 phen + bpy)	0.000 5		2.52
480			^{3}MLCT (2 phen + bpy)	2.58
475	^{1}MLCT (2 phen + bpy)	0.000 6		2.61
474	^{1}MLCT (2 phen + bpy)	0.000 0		2.62
470			^{3}MLCT (2 phen + bpy)	2.64
464	^{1}MLCT (2 phen + bpy)	0.001 8		2.67
462			^{3}MLCT (2 phen + bpy)	2.68
448	^{1}MLCT (2 phen + bpy)	0.011 3		2.77
447			^{3}MLCT (2 phen)	2.77
447			^{3}MLCT (2 phen + bpy)	2.77
445	^{1}MLCT (2 phen + bpy)	0.018 8		2.78
433			^{3}MLCT (2 phen)	2.86
432	**^{1}MLCT (2 phen + bpy)**	0.080 4		**2.87**
429	**^{1}MLCT (2 phen)**	0.073 8		**2.89**
425	^{1}MLCT (2 phen)	0.017 0		2.91
421			^{3}MLCT (2 phen)	2.94
408	^{1}MLCT (2 phen)	0.040 9		3.04
405			^{3}MLCT + ^{3}LLCT (2 phen)	3.06
401			^{3}MLCT + ^{3}LLCT (2 phen)	3.09
400	^{1}MLCT (2 phen)	0.010 5		3.10
398			^{3}MLCT (2 phen)	3.11
395	^{1}MLCT (2 phen)	0.075 7		3.14
390	^{1}MLCT (2 phen)	0.010 5		3.18
387	^{1}MLCT (2 phen)	0.025 6		3.20
383			**^{3}MC**	**3.23**
381			**^{3}MC**	**3.26**
380			**^{3}MC**	**3.26**
379			**^{3}MC**	**3.27**
377	^{1}MLCT (2 phen)	0.027 0		3.29
374			^{3}IL (phen)	3.32
370			^{3}IL (phen)	3.35
363			^{3}MLCT (bpy)	3.41
362			^{3}MLCT (bpy)	3.43
352	^{1}MLCT (bpy)	0.004 7		3.52

FIG. 2.9 – *[Ru(phen)$_2$(dmbp)]$^{2+}$: spectre théorique et spectre expérimental dans l'acétonitrile (transmis par D. Jouvenot).*



TAB. 2.3 – *[Ru(phen)$_2$(dmbp)]$^{2+}$: états excités TD-DFT.*

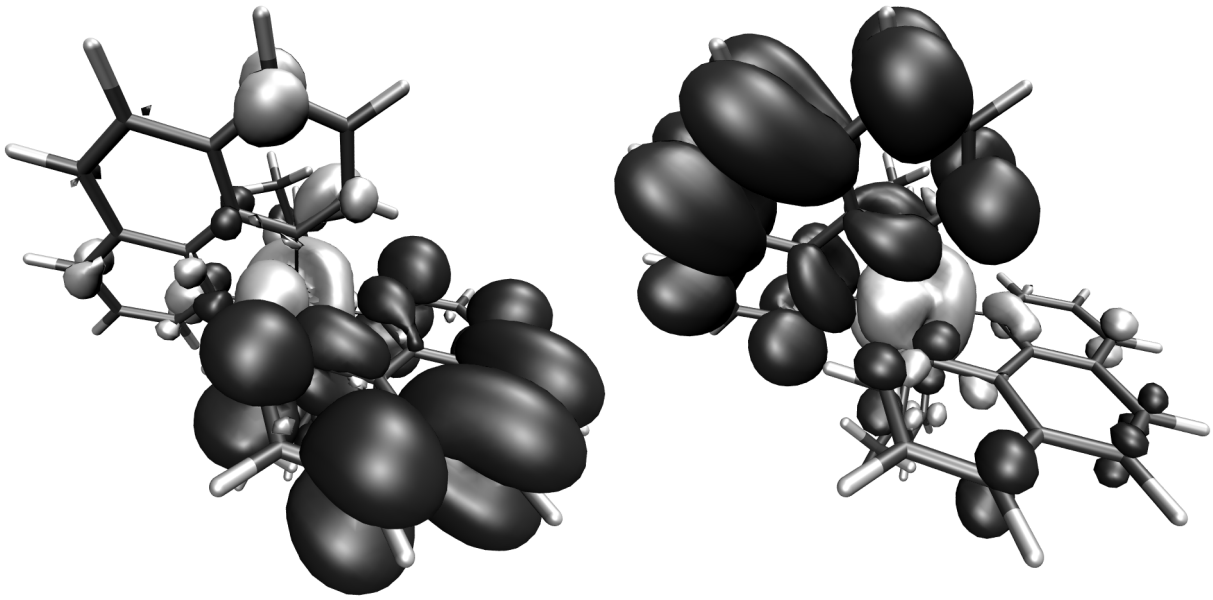
nm	Singulets	f	Triplets	eV
548			^{3}MLCT (phen)	2.26
534			^{3}MLCT (2 phen + bpy)	2.32
527			^{3}MLCT (2 phen + bpy)	2.35
511			^{3}MLCT (phen + dmbp)	2.42
500			^{3}MLCT (phen)	2.48
498	^{1}MLCT (2 phen)	0.000 9		2.49
487	^{1}MLCT (2 phen)	0.002 9		2.55
486			^{3}MLCT (2 phen + bpy)	2.55
473	^{1}MLCT (2 phen + bpy)	0.001 8		2.62
472			^{3}MLCT (phen + dmbp)	2.63
470			^{3}MLCT (phen + dmbp)	2.64
459			^{3}MLCT (phen)	2.70
459	^{1}MLCT (phen)	0.009 4		2.70
452			^{3}MLCT (dmbp)	2.74
446	^{1}MLCT (phen + dmbp)	0.008 1		2.78
445	**^{1}MLCT (phen + dmbp)**	0.053 4		**2.79**
445			^{3}MLCT (dmbp)	2.79
437			^{3}MLCT (dmbp)	2.84
436	**^{1}MLCT (phen)**	0.029 3		**2.84**
435			^{3}MLCT (dmbp)	2.85
431	^{1}MLCT (2 phen + bpy)	0.006 9		2.87
424			^{3}MLCT + ^{3}IL...	2.93
423	**^{1}MLCT (phen + dmbp)**	0.038 9		**2.93**
418	**^{1}MLCT (phen)**	0.100 3		**2.97**
417			**^{3}MC** + ^{3}IL (dmbp)	2.97
405			^{3}MLCT (phen)	3.06
404	^{1}MLCT (phen)	0.009 2		3.07
401			**^{3}MC** + ^{3}MLCT (phen)	**3.09**
396			**^{3}MC**	**3.13**
396	^{1}MLCT (phen)	0.008 5		3.13
391			**^{3}MC**	**3.17**
390	^{1}MLCT (phen)	0.033 1		3.18
389	^{1}MLCT (phen)	0.018 3		3.19
387			**^{3}MC**	**3.21**
382	^{1}MLCT (2 phen + bpy)	0.020 5		3.24
382			**^{3}MC** + ^{3}MLCT (phen)	**3.25**
378			**^{3}MC**	**3.28**
378			**^{3}MC** + ^{3}LLCT + ^{3}IL...	**3.28**
372			^{3}LLCT + ^{3}IL...	3.33
353	^{1}MLCT (dmbp) + ^{1}MC	0.001 9		3.51

$(bpy)]^{2+}$ ces états ne sont pas toujours délocalisés sur les deux phénanthrolines en même temps, mais parfois seulement sur l'une ou l'autre d'entre elles, comme par exemple pour les états dégénérés à 390 et 389 nm (fig. 2.10). Ceci s'explique simplement par la perte de symétrie due à la déformation géométrique sous la contrainte stérique des groupements méthyles.

Les états triplets jusqu'à 420 nm sont des transferts de charge vers les ligands. Au-delà, ils possèdent un caractère centré sur le métal, dominant pour les cinq triplets entre 396 et 378 nm. Enfin les deux derniers états calculés ont un caractère intra-ligand sur les phénanthrolines et de transfert de charge vers les autres ligands.

Comme celui de $[Ru(phen)_2(bpy)]^{2+}$ le spectre théorique de $[Ru(phen)_2(dmbp)]^{2+}$ comporte une grande densité d'états dans un domaine d'énergie de moins de 1 eV : une douzaine de singulets avec des forces d'oscillateur significatives (entre 0,007 et 0,100) de 440 à 480 nm. L'état avec une force d'oscillateur de 0,100 à 418 nm est légèrement plus haut en énergie que le maximum à 449 nm du spectre expérimental enregistré dans l'acétonitrile, soit une différence d'environ 0,2 eV.

FIG. 2.10 – *Isosurfaces (0,000 5 ua) de différence de densité électronique avec l'état fondamental pour les états singulets de $[Ru(phen)_2(dmbp)]^{2+}$ à 390 nm (à gauche) et 389 nm (à droite).*



Enfin, l'effet attendu de l'augmentation des distances ruthénium-azote sur l'énergie des états centrés sur le métal, lors du remplacement de la bipyridine par la diméthylbipyridine, est confirmé par les calculs : $[Ru(phen)_2(bpy)]^{2+}$ possède quatre états triplets centrés sur le métal entre 379 et 383 nm, alors que pour $[Ru(phen)_2(dmbp)]^{2+}$ tous les triplets calculés à partir de 420 nm possèdent un caractère d'état centré sur le métal.

2.2.3 Quelle coordonnée de réaction ?

L'étude comparée de la photodissociation de la bipyridine de $[Ru(phen)_2(bpy)]^{2+}$ et de la diméthylbipyridine de $[Ru(phen)_2(dmbp)]^{2+}$ nécessite de connaître la coordonnée de réaction principale. Si, dans le cas du départ d'un ligand monodentate, cette coordonnée — l'élongation de la distance entre le métal et ce ligand — s'impose d'elle même, ce n'est pas le cas ici.

Deux mécanismes envisageables sont schématisés sur la figure 2.11 : la rupture simultanée des deux liaisons ruthénium-azote ; ou bien la rupture d'une seule liaison par la rotation d'un des anneaux pyridiniques par rapport à l'autre, suivie de la rupture de la seconde liaison ruthénium-azote par un processus chimique. Cette seconde hypothèse est étayée par l'identification d'un intermédiaire monocoordiné dans la réaction de photolyse de $[Ru(bpy)_2(dmbp)]^{2+}$ [43–45]. La durée de vie de cette espèce (fig. 2.12) est suffisamment longue pour permettre son observation par résonance magnétique nucléaire du proton et chromatographie liquide haute performance. Le mécanisme de type dissociatif proposé pour cette réaction est schématisé à la figure 2.13.

En supposant que dans le cas de $[Ru(phen)_2(bpy)]^{2+}$ et $[Ru(phen)_2(dmbp)]^{2+}$ ce mécanisme soit aussi valable, reste à connaître la structure géométrique du premier intermédiaire (noté A sur le schéma), produit par l'étape photochimique. Le conjecturer semble hasardeux en

''jb-these'' --- 2004/10/12 --- 19:54 --- page 42 --- #48

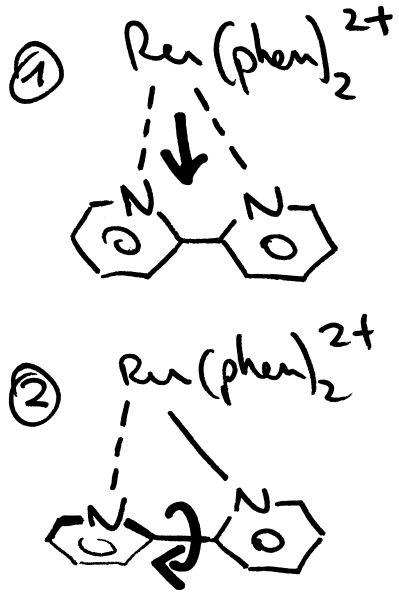


FIG. 2.11 – *Deux mécanismes possibles pour la photolabilisation d'un chélate dans les complexes tris-diimines du ruthénium.*

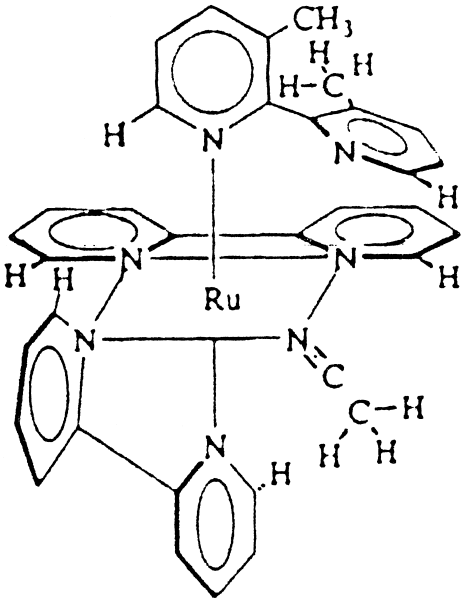


FIG. 2.12 – *Espèce intermédiaire monocoordinée identifiée lors de la photodissociation de [Ru(bpy)$_2$ (dmbp)]$^{2+}$ [43] ; notée B fig. 2.13.*

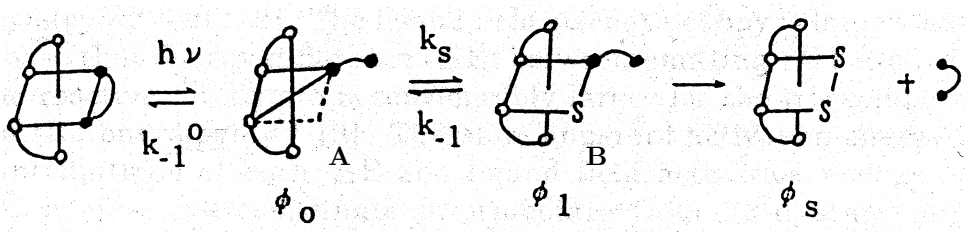


FIG. 2.13 – *Mécanisme dissociatif proposé pour la photoexpulsion de la diméthylbipyridine de [Ru(bpy)$_2$(dmbp)]$^{2+}$ [43].*

l'absence d'informations expérimentales supplémentaires : quel serait le sens de la rotation entre les deux cycles du ligand partant ? une rotation concomitante autour de la liaison subsistant entre le ligand et le métal ne pourrait-elle pas jouer un rôle important ? Pas ailleurs, déterminer cette structure de façon théorique demanderait d'optimiser, à partir de la région de Franck-Condon, la géométrie des états excités impliqués dans ce processus photochimique, puis de suivre leur dynamique. Cette démarche n'est pas encore possible en TD-DFT, et des calculs CASSCF, suivis de MS-CASPT2 ou de MR-SDCI, sont hors de portée des ordinateurs actuels pour des molécules d'une telle taille, comportant de plus des ligands aromatiques étendus.

À défaut d'informations expérimentales sur la coordonnée de réaction, ou d'une méthode de calcul de force brute idoine, nous nous sommes tournés vers un autre couple de complexes du ruthénium (II) : l'un diffère de l'autre par la présence de deux méthyles en position para des azotes d'une phénanthroline, et le ligand photoexpulsé est monodentate.

2.3 [Ru(tpy)(phen)(CH_3CN)]$^{2+}$ et [Ru(tpy)(dmp)(CH_3CN)]$^{2+}$

La formation de [Ru(tpy)(phen)(py)]$^{2+}$ (py désigne la pyridine) est observée par irradiation, à une longueur d'onde de 464 nm avec une largeur à mi-hauteur de 8 nm, d'une solution de [Ru(tpy)(phen)(CH_3CN)]$^{2+}$(PF_6)$_2$ dans de l'acétonitrile avec de la pyridine en large excès [33]. La réaction a un rendement quantique global d'environ 0,001 6. Dans la pyridine et pour des longueurs d'onde respectives de 495 et 487 nm, la photosubstitution, par une molécule de solvant, du diméthoxybenzonitrile de [Ru(tpy*)(phen)(BzN)]$^{2+}$(PF_6)$_2$ et [Ru(tpy*)

''jb-these'' --- 2004/10/12 --- 19:54 --- page 44 --- #50

$(dmp)(BzN)]^{2+}(PF_6)_2$ est observée avec des rendements quantiques globaux respectifs d'environ 0,003 5 et 0,079 [33] (tpy* et BzN désignent la 4′-(3,5-ditertiobutyl)-phényl-2,2′;6′,6″-terpyridine et le 2,6-diméthoxybenzonitrile). Cette différence d'un ordre de grandeur suggère que dans le cas de $[Ru(tpy)(phen)(CH_3CN)]^{2+}$ et $[Ru(tpy)(dmp)(CH_3CN)]^{2+}$ la photoexpulsion de l'acétonitrile pourrait être plus efficace pour le second des deux complexes qu'elle ne l'est pour le premier.

2.3.1 Structures géométriques

Les géométries optimisées sont représentées sur les figures 2.14 et 2.15 et des longueurs de liaisons et des angles significatifs sont rassemblés dans la table 2.4. Pour $[Ru(tpy)(phen)(CH_3CN)]^{2+}$ la structure théorique et la structure cristallographique [32], reproduite figure 2.16, sont en accord. De même que pour $[Ru(phen)_2(dmbp)]^{2+}$ (§ 2.2.1), les longueurs de liaisons calculées sont plus grandes de 0,03 Å en moyenne que les valeurs expérimentales, sauf pour la distance Ru–N avec l'acétonitrile qui est égale à 2,04 Å dans les deux cas. Et comme pour les deux complexes présentés dans la partie 2.2, dans $[Ru(tpy)(phen)(CH_3CN)]^{2+}$ et $[Ru(tpy)(dmp)(CH_3CN)]^{2+}$ l'environnement du ruthénium est pseudo-octaédrique. Du fait des contraintes stériques internes à la terpyridine, la liaison entre le métal et l'azote central de ce ligand est plus courte que les autres et ne mesure que 2,00 Å.

Dans presque toutes les structures existantes à base de $[Ru(tpy)(phen)]^{2+}$ [32], les deux liaisons Ru–N avec la phénanthroline n'ont pas la même longueur : celle en *trans* de la liaison avec la pyridine centrale de la terpyridine est plus longue. C'est le cas avec la géométrie optimisée de $[Ru(tpy)(phen)(CH_3CN)]^{2+}$ où ces liaisons mesurent respectivement 2,09 et 2,12 Å. Pour $[Ru(tpy)(dmp)(CH_3CN)]^{2+}$ ces deux distances valent 2,14 et 2,16 Å, du fait de l'encombrement stérique de la diméthylphénanthroline. Cette dernière s'écarte de la terpyridine tout

TAB. 2.4 – *Longueurs de liaisons et angles de valence de [Ru(tpy)(phen)(CH₃CN)]²⁺ et [Ru(tpy)(dmp)(CH₃CN)]²⁺ (en angstroms et en degrés).*

$[Ru(tpy)(phen)(CH_3CN)]^{2+}$		$[Ru(tpy)(dmp)(CH_3CN)]^{2+}$	
	optimisation	*optimisation*	*exp. [32]*
Ru–N1	**2,12**	**2,16**	**2,0934**
Ru–N2	**2,09**	**2,14**	**2,0544**
Ru–N3	2,11	2,12	2,0814
Ru–N4	2,00	2,00	1,9734
Ru–N5	2,11	2,10	2,0754
Ru–N6	2,04	2,04	2,0415
N1–Ru–N2	80	79	79,62
N1–Ru–N3	101	100	101.12
N1–Ru–N4	175	179	174.82
N1–Ru–N5	101	102	99.82
N1–Ru–N6	95	97	95.82
N2–Ru–N3	91	88	88.62
N2–Ru–N4	96	101	95.22
N2–Ru–N5	91	95	93.32
N2–Ru–N6	174	174	175.32
N3–Ru–N4	79	79	79,22
N3–Ru–N5	190	159	159,02
N3–Ru–N6	90	80	91.12
N4–Ru–N5	79	80	79.72
N4–Ru–N6	90	83	89.32
N5–Ru–N6	90	91	88.72

''jb-these'' --- 2004/10/12 --- 19:54 --- page 46 --- #52

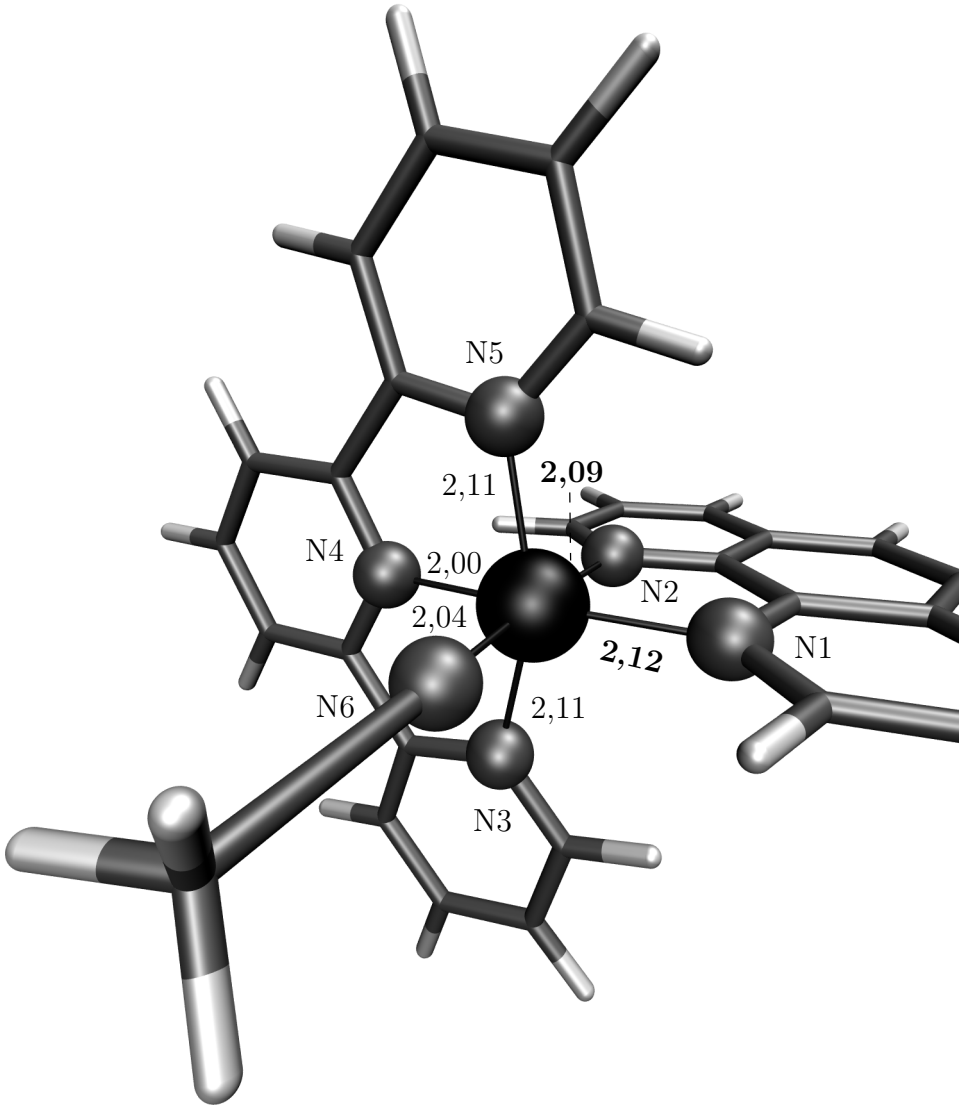


FIG. 2.14 – *[Ru(tpy)(phen)(CH_3CN)]$^{2+}$: géométrie optimisée.*

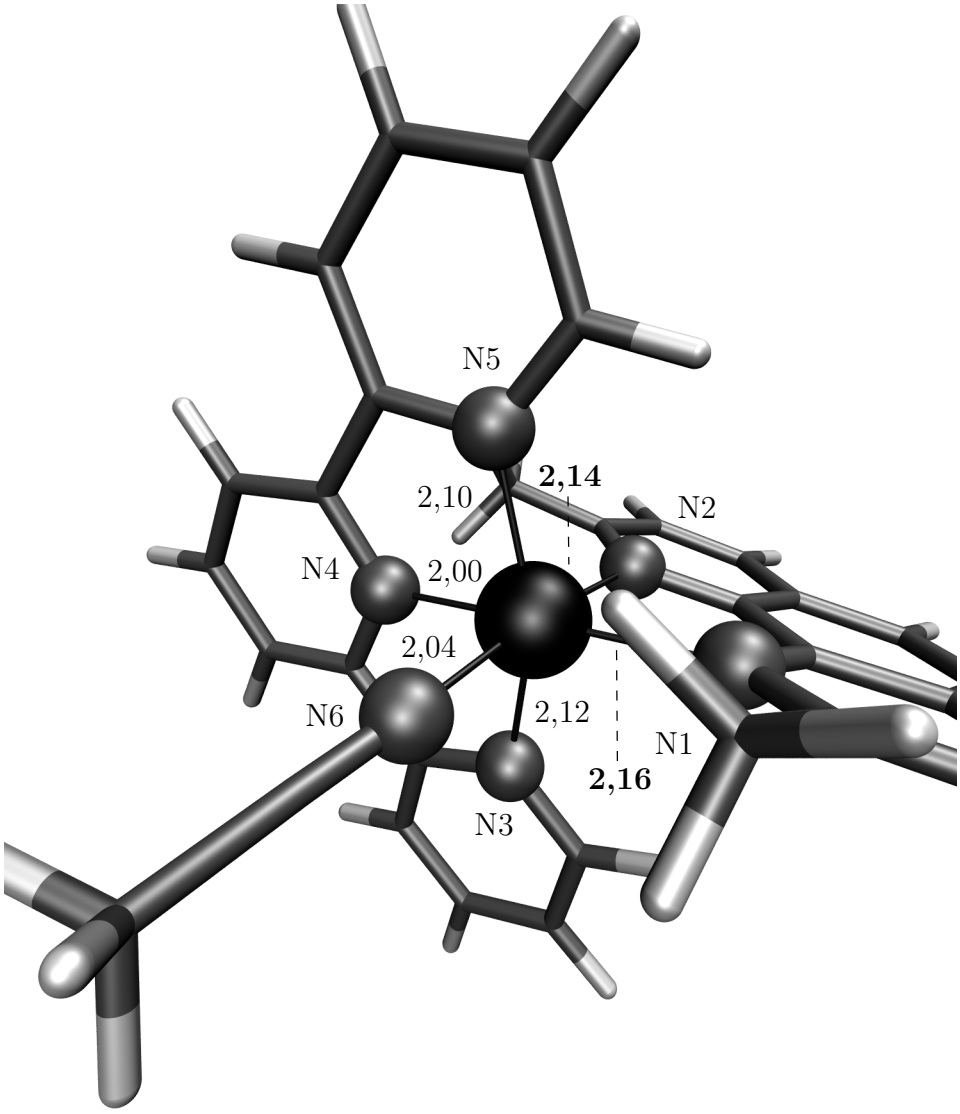


FIG. 2.15 – *$[Ru(tpy)(dmp)(CH_3CN)]^{2+}$: géométrie optimisée.*

''jb-these'' --- 2004/10/12 --- 19:54 --- page 48 --- #54

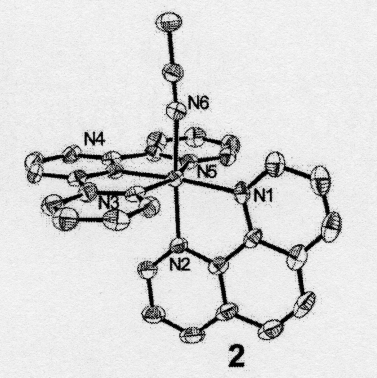


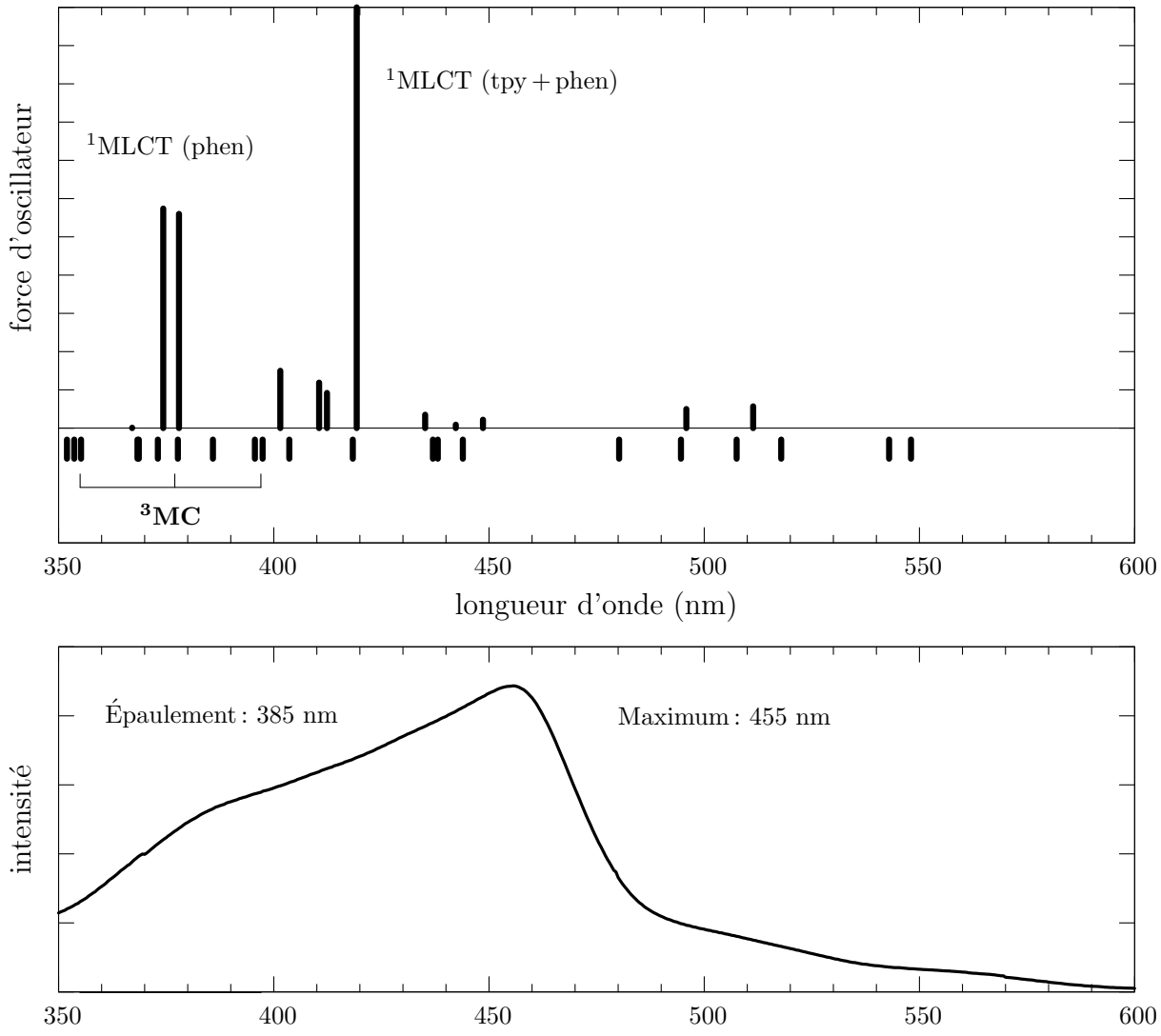
FIG. 2.16 – *Représentation ORTEP (H et cations omis, ellipsoïdes 50 %) de la structure cristallographique de [Ru (tpy)(phen)(CH$_3$CN)]$^{2+}$(PF$_6$)$_2$ [32].*

en repoussant l'acétonitrile (*cf.* angles fig. 2.14 et 2.15). Et à l'instar de la diméthylbipyridine de [Ru(phen)$_2$(dmbp)]$^{2+}$ elle s'incline de 15° environ. Cependant elle reste plane du fait de sa structure plus rigide.

2.3.2 Spectres d'absorption électronique

La figure 2.17 montre le spectre d'absorption électronique théorique de [Ru(tpy)(phen)(CH$_3$CN)]$^{2+}$ dans le visible et le proche ultraviolet. La table 2.5 rassemble les singulets et les triplets calculés jusqu' à 350 nm. Les états singulets sont tous à transfert de charge depuis le métal, soit vers la terpyridine, soit vers la phénanthroline. Un état à transfert de charge vers la terpyridine et la phénanthroline, et deux états à transfert de charge vers la phénanthroline sont calculés respectivement à 419, 378 et 374 nm, avec des forces d'oscillateur de 0,118, 0,056 et 0,057. Sur cette base, le maximum du spectre expérimental de [Ru (tpy)(phen)(CH$_3$CN)]$^{2+}$(PF$_6$)$_2$ (fig. 2.17) situé à 455 nm, peut être attribué à un transfert de charge du ruthénium vers la terpyridine et la phénanthroline, et l'épaulement autour de 385 nm à un transfert de charge vers la phénanthroline. Trois états triplets, à 397, 378 et 355 nm, sont centrés sur le métal.

FIG. 2.17 – *$[Ru(tpy)(phen)(CH_3CN)]^{2+}$: spectre théorique et spectre expérimental dans l'acétonitrile (transmis par S. Bonnet).*



''jb-these'' --- 2004/10/12 --- 19:54 --- page 50 --- #56

TAB. 2.5 – *$[Ru(tpy)(phen)(CH_3CN)]^{2+}$: états excités TD-DFT.*

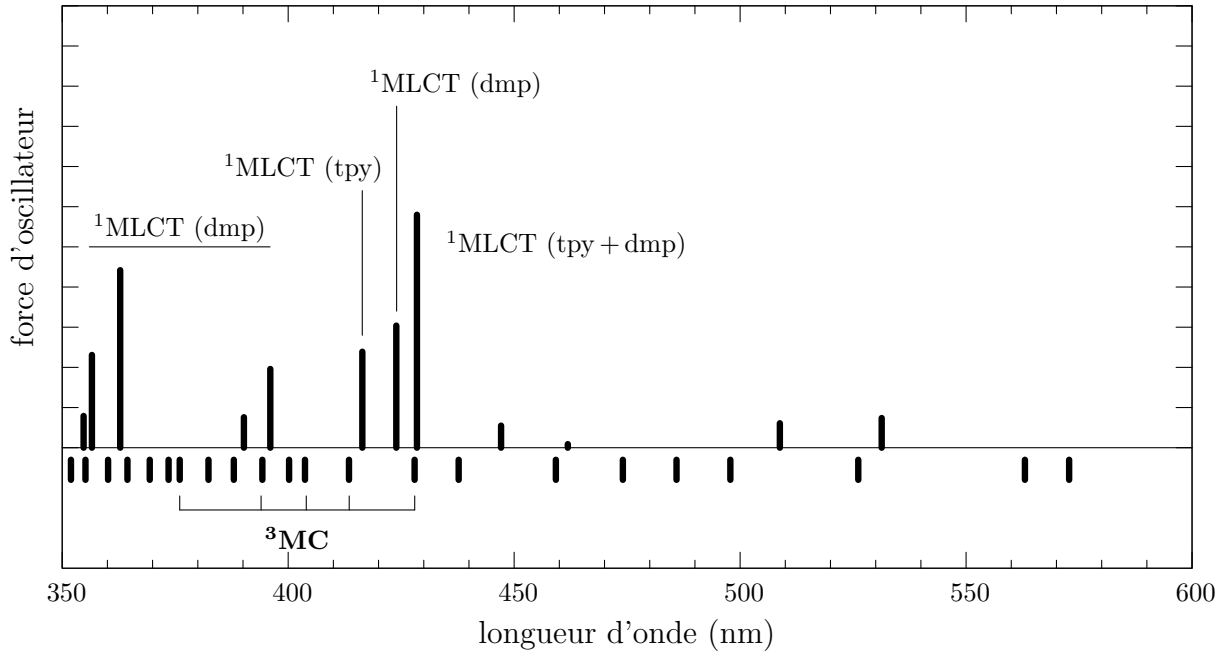
nm	Singulets	f	Triplets	eV
548			^{3}MLCT (tpy)	2.26
543			^{3}MLCT (tpy)	2.28
518			^{3}MLCT (tpy)	2.39
511	^{1}MLCT (tpy)	0.005 7		2.42
508			^{3}MLCT (phen)	2.44
496	^{1}MLCT (tpy)	0.005 0		2.50
495			^{3}MLCT (phen)	2.51
480			^{3}MLCT (tpy)	2.58
449	^{1}MLCT (tpy)	0.002 2		2.76
444			^{3}MLCT (tpy)	2.79
442	^{1}MLCT (phen)	0.000 9		2.80
438			^{3}MLCT (phen)	2.83
437			^{3}MLCT (tpy)	2.84
435	^{1}MLCT (tpy)	0.003 5		2.85
419	**^{1}MLCT (tpy + phen)**	0.118 1		**2.96**
418			^{3}MLCT (phen)	2.96
412	^{1}MLCT (phen)	0.009 2		3.01
411	^{1}MLCT (tpy)	0.011 9		3.02
404			^{3}MLCT (phen)	3.07
402	^{1}MLCT (phen)	0.015 0		3.09
397			**^{3}MC**	**3.12**
396			^{3}IL (tpy)	3.13
386			^{3}IL (tpy)	3.21
378	**^{1}MLCT (phen)**	0.056 0		**3.28**
378			**^{3}MC**	**3.28**
374	**^{1}MLCT (phen)**	0.057 4		**3.31**
373			^{3}MLCT (phen)	3.32
369			^{3}IL (phen)	3.36
368			^{3}MLCT (phen)	3.37
367	^{1}MLCT (phen)	0.000 1		3.38
355			**^{3}MC**	**3.49**
354			^{3}MLCT (tpy)	3.51
352			^{3}IL (phen)	3.52

TAB. 2.6 – *[Ru(tpy)(dmp)(CH₃CN)]²⁺ : états excités TD-DFT.*

nm	Singulets	f	Triplets	eV
573			^{3}MLCT (tpy)	2.16
563			^{3}MLCT (tpy)	2.20
531	^{1}MLCT (tpy)	0.0074		2.33
526			^{3}MLCT (tpy)	2.36
509	^{1}MLCT (tpy)	0.0061		2.44
498			^{3}MLCT (tpy)	2.49
486			^{3}MLCT (dmp)	2.55
474			^{3}MLCT (dmp)	2.62
462	^{1}MLCT (tpy)	0.0009		2.68
459			^{3}MLCT (tpy)	2.70
447	^{1}MLCT (tpy)	0.0055		2.77
438			^{3}MLCT (tpy)	2.83
428	**^{1}MLCT (tpy + dmp)**	0.0580		**2.89**
428			**^{3}MC** + ^{3}MLCT (tpy)	**2.90**
424	**^{1}MLCT (dmp)**	0.0304		**2.92**
416	**^{1}MLCT (tpy)**	0.0239		**2.98**
413			**^{3}MC**	**3.00**
404			**^{3}MC** + ^{3}MLCT (dmp)	**3.07**
400			^{3}IL (dmb)	3.10
396	^{1}MLCT (dmp)	0.0196		3.13
394			**^{3}MC**	**3.14**
390	^{1}MLCT (dmp)	0.0076		3.18
388			^{3}IL (tpy)	3.20
382			^{3}MLCT (dmp)	3.24
376			**^{3}MC**	**3.30**
374			^{3}IL (dmb)	3.32
369			^{3}IL (dmb) + ^{3}MLCT (dmp)	3.36
364			^{3}MLCT (dmp)	3.40
363	^{1}MLCT (dmp)	0.0442		3.42
360			^{3}MLCT (tpy)	3.44
357	^{1}MLCT (dmp)	0.0231		3.48
355			^{3}LLCT (phen→tpy)	3.49
355	^{1}MLCT (tpy)	0.0079		3.50

Le spectre théorique de $[Ru(tpy)(dmp)(CH_3CN)]^{2+}$ est représenté à la figure 2.18. La table 2.6 détaille tous les états singulets et triplets calculés jusqu'à 350 nm. La bande à transfert de charge vers la terpyridine et la diméthylphénanthroline à 428 nm, qui avec une force d'oscillateur de 0,058 est la plus intense, est plus basse que la bande du spectre de $[Ru(tpy)(phen)(CH_3CN)]^{2+}$ la plus intense. Cinq états triplets centrés sur le métal sont calculés entre 428 et 376 nm : le plus bas de ces états est dégénéré avec le singulet à transfert de charge correspondant à la bande d'absorption la plus intense.

FIG. 2.18 – *$[Ru(tpy)(dmp)(CH_3CN)]^{2+}$: spectre d'absorption théorique.*



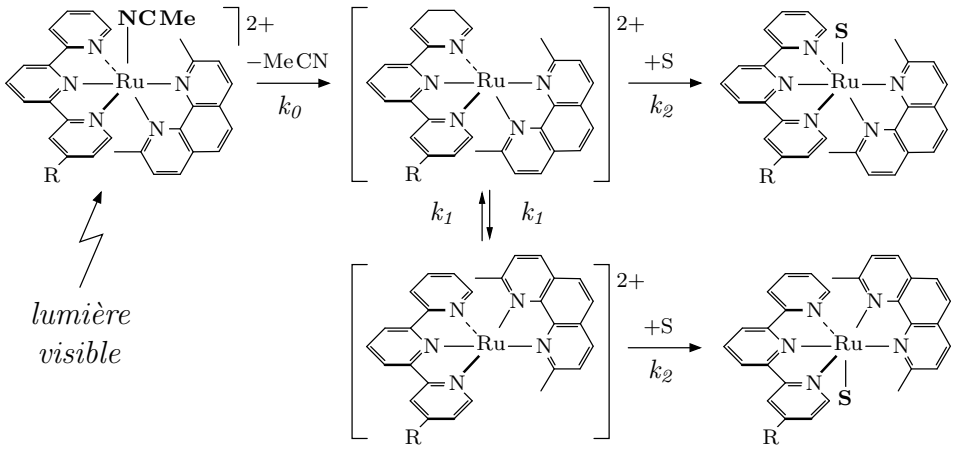


FIG. 2.19 – *Mécanisme dissociatif proposé pour la photoexpulsion de l'acétonitrile d'un dérivé de* $[Ru(tpy)(dmp)(CH_3CN)]^{2+}$ *:* k_0 *détermine la cinétique de la réaction ; si* $k_1 \gg k_2$*, le produit de la réaction ne sera pas énantiomériquement pur.*

2.3.3 Diagrammes de corrélation

Les diagrammes de corrélation entre les états électroniques de $[Ru(tpy)(phen)(CH_3CN)]^{2+}$ et du fragment $[Ru(tpy)(phen)]^{2+}$ d'une part, et de $[Ru(tpy)(dmp)(CH_3CN)]^{2+}$ et du fragment $[Ru(tpy)(dmp)]^{2+}$ d'autre part, sont représentés respectivement sur les figures 2.20 et 2.21. Ces fragments correspondent aux deux complexes, dans leur géométrie optimisée, desquels l'acétonitrile a simplement été retiré, sans que la géométrie soit relaxée, comme indiqué précédemment (§ 2.1). Nous faisons l'hypothèse que la photoexpulsion est plus rapide que la réorganisation de la molécule et du solvant. Cette proposition est cohérente avec le mécanisme dissociatif, proposé par les expérimentateurs, pour les réactions de photosubstitution dans les complexes polyimines du ruthénium (II) [46–48], schématisé dans le cas d'un dérivé de [Ru(tpy)

''jb-these'' --- 2004/10/12 --- 19:54 --- page 54 --- #60

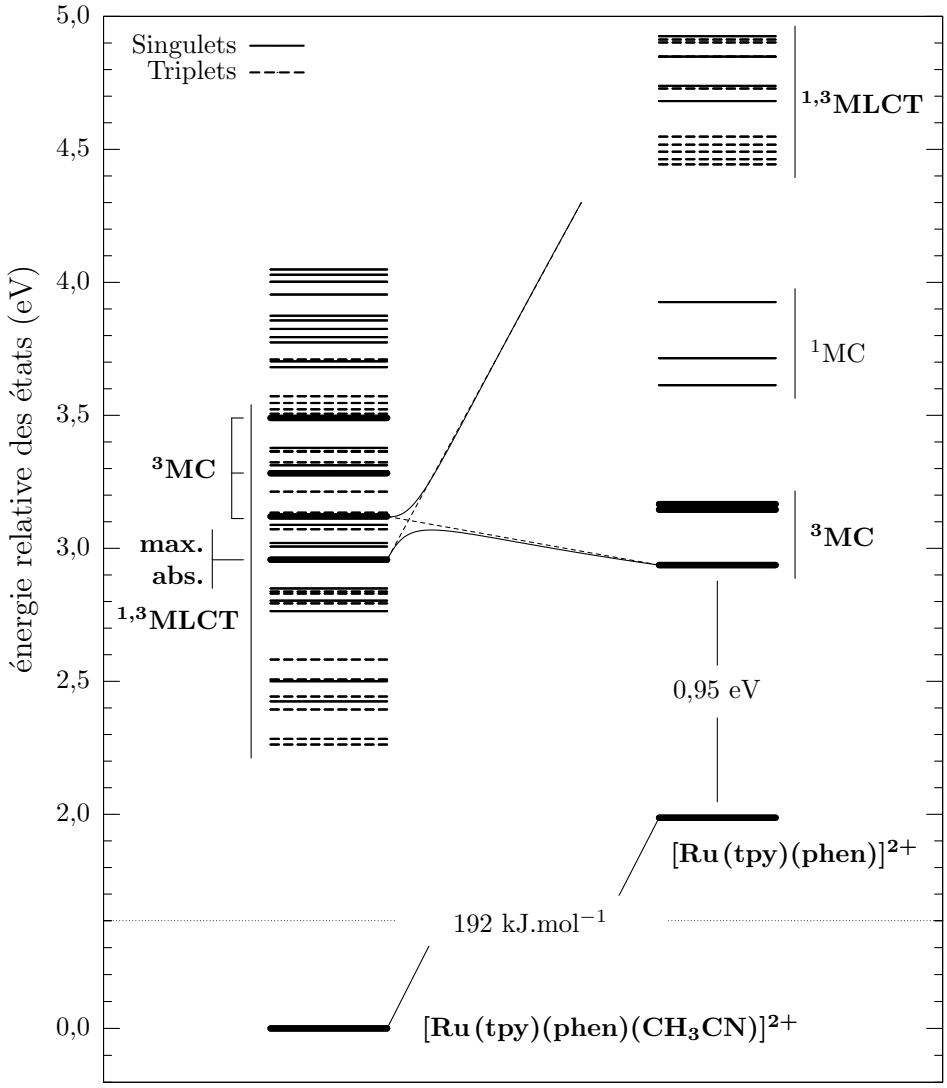


FIG. 2.20 – *[Ru(tpy)(phen)(CH$_3$CN)]$^{2+}$: Diagrammes de corrélation d'états pour la dissociation de CH$_3$CN.*

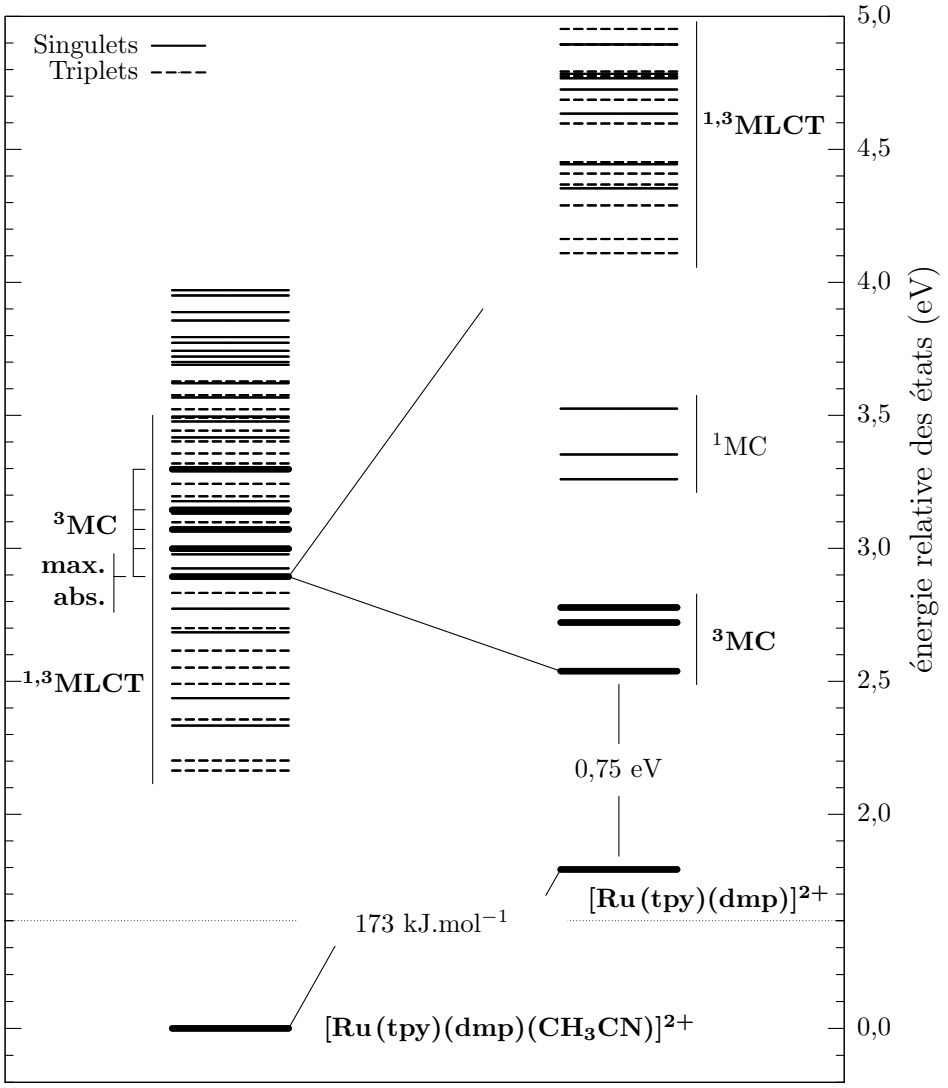


FIG. 2.21 – *[Ru(tpy)(dmp)(CH₃CN)]²⁺: Diagrammes de corrélation d'états pour la dissociation de CH₃CN.*

''jb-these'' --- 2004/10/12 --- 19:54 --- page 56 --- #62

$(dmp)(CH_3CN)]^{2+}$ sur la figure 2.19. La première étape est la photodissociation de l'acétonitrile. C'est elle qui détermine la cinétique de la réaction, ce qui ne signifie pas obligatoirement qu'elle soit lente, elle peut aussi avoir un rendement quantique faible.

Pour $[Ru(tpy)(phen)(CH_3CN)]^{2+}$ l'énergie de liaison DFT de l'acétonitrile au ruthénium vaut 192 $kJ.mol^{-1}$ et pour $[Ru(tpy)(dmp)(CH_3CN)]^{2+}$ 173 $kJ.mol^{-1}$: cette énergie est peut-être un peu surestimée, puisque la géométrie du fragment n'a pas été réoptimisée, mais semble raisonnable [49]. L'ordre et la nature — mais pas l'énergie — des états excités de $[Ru(tpy)(phen)]^{2+}$ et de $[Ru(tpy)(dmp)]^{2+}$ sont similaires : un groupe de trois triplets centrés sur le métal dans un domaine d'énergie de 0,3 eV ; plus haut, après un écart d'un peu moins de 0,5 eV, trois singulets centrés sur le métal dans un domaine de 0,3 eV ; enfin après un écart d'un peu plus de 0,5 eV, une grande densité d'états singulets et triplets à transfert de charge métal-ligands, dans un domaine d'au moins 1 eV (les états excités n'ont pas été calculés au-delà).

Les diagrammes de corrélation, même s'il n'a pas été possible de corréler tous les états un par un, permettent quelques observations qualitatives. Le triplet le plus bas de $[Ru(tpy)(phen)]^{2+}$ est à 0,95 eV et celui de $[Ru(tpy)(dmp)]^{2+}$ à 0,75 eV : ceci confirme la nature dissociante, dans le cas de la photoexpuslion de l'acétonitrile, des états triplets centrés sur le métal des deux complexes étudiés. À cette différence de 0,20 eV, s'ajoute pour $[Ru(tpy)(dmp)(CH_3CN)]^{2+}$ un plus grand abaissement énergétique de ces états triplets, le long de la coordonnée de réaction (*cf.* diagrammes). Enfin, pour ce dernier composé, ces états triplets centrés sur le métal sont plus proches en énergie de l'état singulet qui absorbe, et sont donc plus facilement accessibles, directement ou indirectement, depuis celui-ci. Ces résultats semblent donc indiquer qu'une réaction de photosubstitution de l'acétonotrile de $[Ru(tpy)(dmp)(CH_3CN)]^{2+}$ serait plus efficace qu'avec $[Ru(tpy)(phen)(CH_3CN)]^{2+}$: le rôle des états triplets centrés sur le métal est confirmé,

ainsi que l'influence de la longueur des liaisons ruthénium-azote sur la position énergétique de ces états, et donc l'efficacité de la réaction.

2.3.4 Après la photoexpulsion de CH_3CN

Les réactions de photosubstitution des complexes synthétisés à partir du squelette $[Ru(tpy)(phen)]^{2+}$ peuvent donner lieu à la formation de deux isomères, à partir d'un composé isomériquement pur [32]. Ceci peut s'expliquer par une interconversion entre les deux isomères du fragment produit par l'étape de photolabilisation (fig. 2.19). Pour $[Ru(tpy)(dmp)]^{2+}$ cette supposition est validée par des calculs d'optimi-

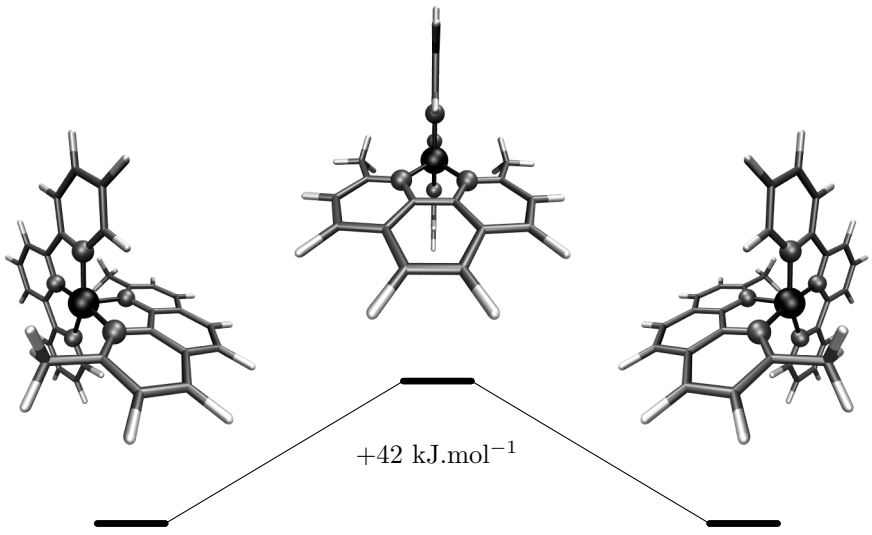


FIG. 2.22 – *État de transition pour l'interconversion entre les deux isomères de l'intermédiaire $[Ru(tpy)(dmp)]^{2+}$ produit par la photoexpulsion de CH_3CN.*

''jb-these'' --- 2004/10/12 --- 19:54 --- page 58 --- #64

sation de géométrie. Le fragment adopte une structure très proche de celle utilisée dans les calculs d'états excités, à savoir un octaèdre avec un site de coordination vacant. La conversion entre les deux isomères se fait par un état de transition de type bipyramide trigonale. La barrière de rotation, qui détermine la constante de vitesse k_1, est calculée à 42 kJ.mol^{-1} pour l'état singulet (fig. 2.22). Reste à calculer l'état triplet, plus bas en énergie pour cette géométrie.

2.4 Conclusion

La structure géométrique des quatre complexes polyimines du ruthénium (II) s'avère rigide. Des calculs TD-DFT ont permis d'établir les spectres électroniques théoriques de $[Ru(phen)_2(bpy)]^{2+}$ et $[Ru(phen)_2(dmbp)]^{2+}$: l'absorption dans le visible et le proche ultraviolet est due à des états à transfert de charge du ruthénium vers les ligands polyimines. Pour les spectres de $[Ru(tpy)(phen)(CH_3CN)]^{2+}$ et $[Ru(tpy)(dmp)(CH_3CN)]^{2+}$ il en va de même.

De plus pour ces deux complexes, l'abaissement, prévu par la théorie du champ des ligands, des états triplets centrés sur le métal, consécutif à l'allongement de deux liaisons ruthénium-azote, est confirmé. La nature dissociante de ces états pour l'acétonitrile est également attestée. Pour $[Ru(tpy)(dmp)(CH_3CN)]^{2+}$ les calculs montrent aussi que ces triplets sont plus proches en énergie du singulet à transfert de charge ayant la plus grande force d'oscillateur. Ils sont donc plus accessibles par relaxation thermique: cette information cruciale pour la photochimie ne peut être déduite de la théorie du champ des ligands. Les diagrammes de corrélation entre états électroniques montrent donc que la photolabilisation de l'acétonitrile serait plus efficace avec $[Ru(tpy)(dmp)(CH_3CN)]^{2+}$ qu'elle ne l'est avec $[Ru(tpy)(phen)(CH_3CN)]^{2+}$: qualitativement ils semblent en effet indiquer que, pour le premier com-

''jb-these'' --- 2004/10/12 --- 19:54 --- page 59 --- #65

plexe, une barrière énergétique existe le long du chemin de dissociation, et que cette barrière disparaît dans le second complexe, suite à la diminution d'énergie des états triplets centrés sur le métal, par rapport aux états à transfert de charge du ruthénium vers les polyimines.

L'analyse des résultats TD-DFT s'avère plus aisée en utilisant des cartes ou des isosurfaces de différences de densité électronique entre états excités et état fondamental. Dans ces systèmes en effet, une analyse en terme d'excitations entre orbitales moléculaires est difficile, tant le nombre de contributions est élevé et leur poids respectif faible. Ces différences de densité électronique sont en tout cas plus proches de la réalité physique que les raisonnements fondés sur les diagrammes d'orbitales moléculaires, peu pertinents pour la photochimie des complexes des métaux de transition, mais toujours fort usités. Par ailleurs, des méthodes, fondées sur la TD-DFT, d'optimisation de géométrie des états excités [50–53] seront bientôt disponibles dans les codes standard. Elles ouvriront la voie à l'étude de la dynamique des états excités des complexes des métaux de transition de grande taille, comme $[Ru(tpy)(phen)(CH_3CN)]^{2+}$ et $[Ru(tpy)(dmp)(CH_3CN)]^{2+}$ par exemple. De plus, dans l'éternelle quête de la fonctionnelle exacte, des améliorations sont à attendre pour le calcul des états à transfert de charge [22, 23].

.0024	-.0194	.0125	.0000	.2160	-.0467	.0000	.0020	-.0001	.0000	-.0012	-.0067	.0035	.0141	-.0152	-.0040	.0000	-.4945	.4072	.0000	-.0868	-.0759
-.0011	.0003	-.0070	.0000	.0080	-.0340	.0000	-.1302	.0000	.0002	-.0205	-.0201	.0018	.0217	-.0430	-.0052	-.6764	.0000	.0000	.3915	-.2386	.1470
.0044	.0053	-.2824	.2763	.0138	.4290	.4562	-.1363	.0001	.0017	-.0042	-.0083	-.0041	.0090	-.0231	-.0049	-.3288	.0000	.0000	-.1754	.0786	.4724
.0033	.0003	-.1437	.1567	.0057	-.1644	-.1654	.0529	.0001	.0013	-.0019	.0005	.0037	.0044	-.0036	.0019	-.2121	.0000	.0000	1.8305	-.3837	-.4488
-.0046	-.0052	-.2144	.2166	.0150	-.1510	-.0446	.0020	.0285	-.0109	.0000	.0409	.0512	-.0059	-.0668	.0000	.0000	.2460	-.2712	.0000	.0837	.0165
.0006	.0001	.0251	-.0378	.0107	.0544	.1140	-.0475	.0623	-.0236	.0000	.0877	.1507	-.0062	-.1787	.0000	.0000	.0989	-.2046	.0000	.0537	-.1081
-.0005	.0068	-.0245	.0237	.0035	-.0220	-.0130	-.0144	.0286	-.0114	.0000	.0500	.0091	-.0267	-.0644	.0000	.0000	-.0165	-.0100	.0000	-.0868	-.0759
-.0001	-.0017	.0012	-.0155	.0159	.0115	.0108	.0089	-.0656	.0296	.0000	-.1079	-.9408	.0362	.3173	.0000	.0000	-.0024	-.0021	.0000	-.2386	.1470
.0044	.0053	-.2824	-.2763	.0138	.4290	-.4562	-.1363	-.0278	.0007	.0000	-.0141	1.2203	.0286	.5997	.0000	.0000	-.7318	-1.4273	.0000	.0786	.4724
.0033	.0003	-.1437	-.1567	.0057	-.1644	.1654	.0529	-.0116	-.0050	.0000	-.0045	-.2203	-.0884	.0001	.0000	.0000	.0404	.0571	.0000	-.3837	-.4488
-.0046	-.0052	-.2144	-.2166	.0150	-.1510	.0446	.0020	-.0459	.0006	.0000	.0544	.0833	.0160	-.0367	.0000	.0000	-1.1939	-1.1592	.0000	-.0119	-.0104
.0006	.0001	.0251	.0378	.0107	.0544	-.1140	-.0475	-.1861	.0024	.0000	.2226	.4267	.0692	-.1848	.0000	-.2348	.0677	-.0374	.1958	.3092	.0930
-.0005	.0068	-.0245	-.0237	.0035	-.0220	.0130	-.0144	-.0136	.0045	.0000	.0280	-.4353	.0151	.1270	.0000	1.0137	-.4782	.2999	-2.0662	-.1861	.0024
-.0001	-.0017	.0012	.0155	.0159	.0115	-.0108	.0089	.0070	-.0588	.0000	-.0445	.9096	-.6158	.3487	.0000	.1373	.0088	-.0108	-.0585	-.0136	.0045
-.0001	-.0005	-.0273	.0000	-.4144	-.0599	.0000	-.2291	.0000	.0141	.0000	-.0186	-.0919	-.0966	.0567	.0000	.2418	.0131	-.1178	-.6914	.0070	-.0588
-.0012	.0006	.0171	.0000	.3706	.0922	.0000	.3208	-.2229	.0790	.0000	-.3247	-.1160	.1074	.8447	.0000	.0642	-.0784	-.1036	-.0452	.0000	.0141
-.0001	-.0001	.0118	.0000	.1870	-.0614	.0000	-.3536	-.0446	-.0031	.0000	-.2653	.5996	-.1427	.2989	.0000	-.1243	.4708	.6028	-.0957	-.2229	.0790
-.0003	.0003	.0023	.0000	.0418	-.0265	.0000	-.1751	-.0203	.0027	.0000	-.0046	.2052	-.0414	.1151	.0000	.2348	.0677	-.0374	-.1958	-.0446	-.0031
.0002	-.0006	-.0036	.0000	.0019	-.0104	.0000	-.0227	.0000	.0000	.0166	.0000	.0000	.0000	.0000	.0185	-1.0137	-.4782	.2999	2.0662	-.0203	.0027
-.0001	.0001	-.4144	.4168	.0263	-.1853	-.2307	.0744	.0000	.0000	.0530	.0000	.0000	.0000	.0000	.6950	-.1373	.0088	-.0108	.0585	.0000	.0000
-.0016	-.0002	.3596	-.3572	-.0305	.2685	.3157	-.0976	.0000	.0000	-.0080	.0000	.0000	.0000	.0000	-.0257	-.2418	.0131	-.1178	.6914	.0000	.0000
.0001	.0000	-.1851	.1861	.0122	.1896	.3364	-.1164	.0558	.0311	.0000	-.6058	-.7230	.8203	-1.1837	.0000	-.0067	.0036	.0141	-.0152	-.0040	-.0324
.0005	-.0003	-.0428	.0409	.0036	.0914	.1692	-.0597	.0373	.0051	.0000	.0152	.3741	.2998	-.0956	.0000	-.0201	.0018	.0217	-.0430	-.0052	.0588
-.0001	.0000	-.0012	.0067	.0036	.0141	.0152	-.0040	-.0034	-.0016	.0000	.0306	.4430	-.0474	.0217	.0000	-.0083	-.0041	.0090	-.0231	-.0049	-.7623
.0000	.0002	-.0205	.0201	.0018	.0217	.0430	-.0052	.1712	-.0635	.0000	-.0581	.1062	.1291	.1483	.0000	.0005	.0037	.0044	-.0036	.0019	.0940
.0001	.0017	-.0042	.0083	-.0041	.0090	.0231	-.0049	-.2901	.0741	.0000	.2978	-.3912	-.4018	-.5295	.0000	.0409	.0512	-.0059	-.0668	.0000	.0097
.0001	.0013	-.0019	-.0005	.0037	.0044	.0036	.0019	-.0001	-.0001	.0118	.0000	.1870	-.0614	.0000	-.3536	.0877	.1507	-.0062	-.1787	.0000	.4261
-.0001	.0001	-.4144	-.4168	.0263	-.1853	.2307	.0744	-.0003	.0003	.0023	.0000	.0418	-.0265	.0000	-.1751	.0500	.0091	-.0267	-.0644	.0000	1.2552
-.0016	-.0002	.3596	.3572	-.0305	.2685	-.3157	-.0976	.0002	-.0006	-.0036	.0000	.0019	-.0104	.0000	-.0227	-.1079	-.9408	.0362	.3173	.0000	.0000
.0001	.0000	-.1851	-.1861	.0122	.1896	-.3364	-.1164	-.0001	.0001	-.4144	.4168	.0263	-.1853	-.2307	.0744	-.0141	1.2203	.0286	.5997	.0000	.0000
.0005	-.0003	-.0428	-.0409	.0036	.0914	-.1692	-.0597	-.0016	-.0002	.3596	-.3572	-.0305	.2685	.3157	-.0976	-.0045	-.2203	-.0884	.0001	.0000	.0000
-.0001	.0000	-.0012	-.0067	.0036	.0141	-.0152	-.0040	.0001	.0000	-.1851	.1861	.0122	.1896	.3364	-.1164	.0544	.0833	.0160	-.0367	.0000	-.1161
.0000	.0002	-.0205	-.0201	.0018	.0217	-.0430	-.0052	.0005	-.0003	-.0428	.0409	.0036	.0914	.1692	-.0597	.2226	.4267	.0692	-.1848	.0000	-.0616
.0001	.0017	-.0042	-.0083	-.0041	.0090	-.0231	-.0049	-.0001	.0000	-.0012	.0067	.0036	.0141	.0152	-.0040	.0280	-.4353	.0151	.1270	.0000	-.0098
.0001	.0013	-.0019	.0005	.0037	.0044	-.0036	.0019	.0000	.0002	-.0205	.0201	.0018	.0217	.0430	-.0052	-.0445	.9096	-.6158	.3487	.0000	.0060
.0285	-.0109	.0000	.0409	.0512	-.0059	-.0668	.0000	.0001	.0017	-.0042	.0083	-.0041	.0090	.0231	-.0049	-.0186	-.0919	-.0966	.0567	.0000	-.6246
.0623	-.0236	.0000	.0877	.1507	-.0062	-.1787	.0000	.0001	.0013	-.0019	-.0005	.0037	.0044	.0036	.0019	-.3247	-.1160	.1074	.8447	.0000	.0287
.0286	-.0114	.0000	.0500	.0091	-.0267	-.0644	.0000	-.0001	.0001	-.4144	-.4168	.0263	-.1853	.2307	.0744	-.2653	.5996	-.1427	.2989	.0000	-.0177
-.0656	.0296	.0000	-.1079	-.9408	.0362	.3173	.0000	-.0016	-.0002	.3596	.3572	-.0305	.2685	-.3157	-.0976	-.0046	.2052	-.0414	.1151	.0000	-.0210
-.0278	.0007	.0000	-.0141	1.2203	.0286	.5997	.0000	.0001	.0000	-.1851	-.1861	.0122	.1896	-.3364	-.1164	.0000	.0000	.0000	.0000	.0185	1.4837
-.0116	-.0050	.0000	-.0045	-.2203	-.0884	.0001	.0000	.0005	-.0003	-.0428	-.0409	.0036	.0914	-.1692	-.0597	.0000	.0000	.0000	.0000	.6950	.0444
-.0459	.0006	.0000	.0544	.0833	.0160	-.0367	.0000	-.0001	.0000	-.0012	-.0067	.0036	.0141	-.0152	-.0040	.0000	.0000	.0000	.0000	-.0257	-.3187
-.1861	.0024	.0000	.2226	.4267	.0692	-.1848	.0000	.3556	-.0752	.0000	-.0362	.0528	.0362	.0723	.0000	-.6058	-.7230	.8203	-1.1837	.0000	.0319
-.0136	.0045	.0000	.0280	-.4353	.0151	.1270	.0000	.0000	-.0396	.0067	.0000	.0000	.0403	.0318	.0000	.0152	.3741	.2998	-.0956	.0000	.0095
.0070	-.0588	.0000	-.0445	.9096	-.6158	.3487	.0000	.0000	-.0709	-.0041	.0000	.0000	.1033	.0518	.0000	.0306	.4430	-.0474	.0217	.0000	-.1427
.0000	.0141	.0000	-.0186	-.0919	-.0966	.0567	.0000	.0000	-.1341	.0939	.0000	.0000	-.0114	.1171	.0000	-.0581	.1062	.1291	.1483	.0000	-.0414
-.2229	.0790	.0000	-.3247	-.1160	.1074	.8447	.0000	.0000	.9661	-.5549	.0000	.0000	.0624	-1.0003	.0000	.2978	-.3912	-.4018	-.5295	.0000	.0000
-.0446	-.0031	.0000	-.2653	.5996	-.1427	.2989	.0000	.0000	-3.0837	1.4836	.0000	.0000	.4159	4.6527	.0000	.0000	.1870	-.0614	.0000	-.3536	.0000
-.0203	.0027	.0000	-.0046	.2052	-.0414	.1151	.0000	.0000	.8521	-.4414	.0000	.0000	.0563	-1.4718	.0000	.0000	.0418	-.0265	.0000	-.1751	.0000
.0000	.0000	.0166	.0000	.0000	.0000	.0000	.0185	.0000	-.0057	.0043	.0000	.0000	-.0136	-.0136	.0000	.0000	.0019	-.0104	.0000	-.0227	.8203
.0000	.0000	.0530	.0000	.0000	.0000	.0000	.6950	.0000	-.0324	.0192	.0000	.0000	-.0646	-.0653	.0000	.4168	.0263	-.1853	-.2307	.0744	.2998
.0000	.0000	-.0080	.0000	.0000	.0000	.0000	-.0257	.0000	.0588	-.0056	.0000	.0000	.0412	.0484	.0000	-.3572	-.0305	.2685	.3157	-.0976	-.0474
.0558	.0311	.0000	-.6058	-.7230	.8203	-1.1837	.0000	.0000	-.7623	.3478	.0000	.0000	-2.2926	-2.4839	.0000	.1861	.0122	.1896	.3364	-.1164	.1291
.0373	.0051	.0000	.0152	.3741	.2998	-.0956	.0000	.0000	.0940	-.4970	.0000	.0000	.8572	1.2004	.0000	.0409	.0036	.0914	.1692	-.0597	-.4018
-.0034	-.0016	.0000	.0306	.4430	-.0474	.0217	.0000	.0000	.0097	-.0026	.0000	.0000	-.0333	.0096	.0000	.0067	.0036	.0141	.0152	-.0040	.1060
.1712	-.0635	.0000	-.0581	.1062	.1291	.1483	.0000	.0000	.4261	-.1253	.0000	.0000	.5989	.6870	.0000	.0201	.0018	.0217	.0430	-.0052	.0025
-.2901	.0741	.0000	.2978	-.3912	-.4018	-.5295	.0000	.0000	1.2552	-.5501	.0000	.0000	-.4945	.4072	.0000	.0083	-.0041	.0090	.0231	-.0049	.0165
.4368	-.1123	.0000	-.0579	-.0143	.1060	.1333	.0000	.3493	.0000	.0000	.0504	-.6764	.0000	.0000	.3915	-.0005	.0037	.0044	.0036	.0019	-.1081
-.1354	.0447	.0000	.1607	.2631	.0025	-.2313	.0000	.8860	.0000	.0000	-.2466	-.3288	.0000	.0000	-.1754	-.4168	.0263	-.1853	.2307	.0744	-.0759
-.0559	.0153	-.0207	-.0377	.0837	.0165	-.0716	.0190	1.3722	.0000	.0000	-.2656	-.2121	.0000	.0000	1.8305	.3572	-.0305	.2685	-.3157	-.0976	.1470
.0741	-.0221	-.0281	-.1093	.0537	-.1081	.0822	-.8775	.0000	-.1161	.0193	.0000	.0000	.2460	-.2712	.0000	-.1861	.0122	.1896	-.3364	-.1164	.4724
.1313	.0060	.0639	.0279	-.0868	-.0759	.0572	-.0938	.0000	-.0616	.0078	.0000	.0000	.0989	-.2046	.0000	-.0409	.0036	.0914	-.1692	-.0597	.3173
-.0586	.0042	.0174	.0572	-.2386	.1470	-.0588	.6671	.0000	-.0098	.0025	.0000	.0000	-.0165	-.0100	.0000	-.0067	.0036	.0141	-.0152	-.0040	.5997
-.0710	-.3063	-.3112	.0575	.0786	.4724	.0862	.5457	.0000	.0060	-.0381	.0000	.0000	-.0024	-.0021	.0000	-.0362	.0528	.0362	.0723	.0000	.0001
.0431	.1679	.1610	-.0309	-.3837	-.4488	-.1981	-.6176	.0000	-.6246	.6761	.0000	.0000	-.7318	-1.4273	.0000	.0000	.0000	.0403	.0318	.0000	-.0367
-.0559	.0153	.0207	-.0377	.0837	.0165	-.0716	-.0190	.0000	.0287	.0066	.0000	.0000	.0404	.0571	.0000	.0000	.0000	.1033	.0518	.0000	-.1848
.0741	-.0221	.0281	-.1093	.0537	-.1081	.0822	.8775	.0000	-.0177	.1882	.0000	.0000	-1.1939	-1.1592	.0000	.0000	.0000	-.0114	.1171	.0000	.1270
.1313	.0060	-.0639	.0279	-.0868	-.0759	.0572	.0938	.0800	-.0210	-.0128	.0046	-.2348	.0677	-.0374	.1958	.0000	.0000	.0624	-1.0003	.0000	.3487
-.0586	.0042	-.0174	.0572	-.2386	.1470	-.0588	-.6671	-.5645	1.4837	-.4838	.7443	1.0137	-.4782	.2999	-2.0662	.0000	.0000	.4159	4.6527	.0000	.0567
-.0710	-.3063	.3112	.0575	.0786	.4724	.0862	-.5457	-.0142	.0444	-.0174	-.0247	.1373	.0088	-.0108	-.0585	.0000	.0000	.0563	-1.4718	.0000	.8447
.0431	.1679	-.1610	-.0309	-.3837	-.4488	-.1981	.6176	.9418	-.3187	.0417	-.1497	.2418	.0131	-.1178	-.6914	.0000	.0000	-.0136	-.0136	.0000	.2989
.0554	-.0057	.0000	.0181	-.0119	-.0104	-.0385	.0000	-.0019	.0319	.1089	.0626	.0642	-.0784	-.1036	-.0452	.0000	.0000	-.0646	-.0653	.0000	.1151
-.1568	.0332	.0000	.0045	.3092	.0930	.0135	.0000	.1388	.0095	-.3517	-.3229	-.1243	.4708	.6028	-.0957	.0000	.0000	.0412	.0484	.0000	.0000
.3556	-.0752	.0000	-.0362	.0528	.0362	.0723	.0000	.5996	-.1427	.2989	.0000	.0000	-3.0837	1.4836	.0000	.0000	.0000	-2.2926	-2.4839	.0000	.0000
.0000	-.0396	.0067	.0000	.0000	.0403	.0318	.0000	.2052	-.0414	.1151	.0000	.0000	.8521	-.4414	.0000	.0000	.0000	.8572	1.2004	.0000	.0000
.0000	-.0709	-.0041	.0000	.0000	.1033	.0518	.0000	.0000	.0000	.0000	.0185	.0000	-.0057	.0043	.0000	.0000	.0000	-.0333	.0096	.0000	-1.1837
.0000	-.1341	.0939	.0000	.0000	-.0114	.1171	.0000	.0000	.0000	.0000	.6950	.0000	-.0324	.0192	.0000	.0000	.0000	.5989	.6870	.0000	-.0956
.0000	.9661	-.5549	.0000	.0000	.0624	-1.0003	.0000	.0000	.0000	.0000	-.0257	.0000	.0588	-.0056	.0000	.0000	.0000	-.4945	.4072	.0000	.0217
.0000	-3.0837	1.4836	.0000	.0000	.4159	4.6527	.0000	-.7230	.8203	-1.1837	.0000	.0000	-.7623	.3478	.0000	.0504	-.6764	.0000	.0000	.3915	.1483
.0000	.8521	-.4414	.0000	.0000	.0563	-1.4718	.0000	.3741	.2998	-.0956	.0000	.0000	.0940	-.4970	.0000	-.2466	-.3288	.0000	.0000	-.1754	-.5295
.0000	-.0057	.0043	.0000	.0000	-.0136	-.0136	.0000	.4430	-.0474	.0217	.0000	.0000	.0097	-.0026	.0000	-.2656	-.2121	.0000	.0000	1.8305	-.5501
.0000	-.0324	.0192	.0000	.0000	-.0646	-.0653	.0000	.1062	.1291	.1483	.0000	.0000	.4261	-.1253	.0000	.0000	.0000	.2460	-.2712	.0000	.0000
.0000	.0588	-.0056	.0000	.0000	.0412	.0484	.0000	-.3912	-.4018	-.5295	.0000	.0000	1.2552	-.5501	.0000	.0000	.0000	.0989	-.2046	.0000	-.0324
.0000	-.7623	.3478	.0000	.0000	-2.2926	-2.4839	.0000	-.0143	.1060	.1333	.0000	.3493	.0000	.0000	.0504	.0000	.0000	-.0165	-.0100	.0000	.0588
.0000	.0940	-.4970	.0000	.0000	.8572	1.2004	.0000	.2631	.0025	-.2313	.0000	.8860	.0000	.0000	-.2466	.0000	.0000	-.0024	-.0021	.0000	-.7623
.0000	.0097	-.0026	.0000	.0000	-.0333	.0096	.0000	.0837	.0165	-.0716	.0190	1.3722	.0000	.0000	-.2656	.0000	.0000	-.7318	-1.4273	.0000	.0940
.0000	.4261	-.1253	.0000	.0000	.5989	.6870	.0000	.0537	-.1081	.0822	-.8775	.0000	-.1161	.0193	.0000	.0000	.0000	.0404	.0571	.0000	.0097
.0000	1.2552	-.5501	.0000	.0000	-.4945	.4072	.0000	-.0868	-.0759	.0572	-.0938	.0000	-.0616	.0078	.0000	.0000	.0000	-1.1939	-1.1592	.0000	.4261
.3493	.0000	.0000	.0504	-.6764	.0000	.0000	.3915	-.2386	.1470	-.0588	.6671	.0000	-.0098	.0025	.0000	.0046	-.2348	.0677	-.0374	.1958	1.2552
.8860	.0000	.0000	-.2466	-.3288	.0000	.0000	-.1754	.0786	.4724	.0862	.5457	.0000	.0060	-.0381	.0000	.7443	1.0137	-.4782	.2999	-2.0662	.0000
1.3722	.0000	.0000	-.2656	-.2121	.0000	.0000	1.8305	-.3837	-.4488	-.1981	-.6176	.0000	-.6246	.6761	.0000	-.0247	.1373	.0088	-.0108	-.0585	.0000
.0000	-.1161	.0193	.0000	.0000	.2460	-.2712	.0000	.0837	.0165	-.0716	-.0190	.0000	.0287	.0066	.0000	-.1497	.2418	.0131	-.1178	-.6914	.0000
.0000	-.0616	.0078	.0000	.0000	.0989	-.2046	.0000	.0537	-.1081	.0822	.8775	.0000	-.0177	.1882	.0000	.0626	.0642	-.0784	-.1036	-.0452	-.1161
.0000	-.0098	.0025	.0000	.0000	-.0165	-.0100	.0000	-.0868	-.0759	.0572	.0938	.0800	-.0210	-.0128	.0046	-.3229	-.1243	.4708	.6028	-.0957	-.0616
.0000	.0060	-.0381	.0000	.0000	-.0024	-.0021	.0000	-.2386	.1470	-.0588	-.6671	-.5645	1.4837	-.4838	.7443	-.0019	-.0005	.0037	.0044	.0036	-.0098
.0000	-.6246	.6761	.0000	.0000	-.7318	-1.4273	.0000	.0786	.4724	.0862	-.5457	-.0142	.0444	-.0174	-.0247	-.4144	-.4168	.0263	-.1853	.2307	.0060
.0000	.0287	.0066	.0000	.0000	.0404	.0571	.0000	-.3837	-.4488	-.1981	.6176	.9418	-.3187	.0417	-.1497	.3596	.3572	-.0305	.2685	-.3157	-.6246
.0000	-.0177	.1882	.0000	.0000	-1.1939	-1.1592	.0000	-.0119	-.0104	-.0385	.0000	-.0019	.0319	.1089	.0626	-.1851	-.1861	.0122	.1896	-.3364	.0287
.0800	-.0210	-.0128	.0046	-.2348	.0677	-.0374	.1958	.3092	.0930	.0135	.0000	.1388	.0095	-.3517	-.3229	-.0428	-.0409	.0036	.0914	-.1692	-.0177
-.5645	1.4837	-.4838	.7443	1.0137	-.4782	.2999	-2.0662	-.1861	.0024	.0000	.2226	.4267	.0692	-.1848	.0000	-.0012	-.0067	.0036	.0141	-.0152	-.0210
-.0142	.0444	-.0174	-.0247	.1373	.0088	-.0108	-.0585	-.0136	.0045	.0000	.0280	-.4353	.0151	.1270	.0000	.0000	-.0362	.0528	.0362	.0723	1.4837
.9418	-.3187	.0417	-.1497	.2418	.0131	-.1178	-.6914	.0070	-.0588	.0000	-.0445	.9096	-.6158	.3487	.0000	.0067	.0000	.0000	.0403	.0318	.0444
-.0019	.0319	.1089	.0626	.0642	-.0784	-.1036	-.0452	.0000	.0141	.0000	-.0186	-.0919	-.0966	.0567	.0000	-.0041	.0000	.0000	.1033	.0518	-.3187
.1388	.0095	-.3517	-.3229	-.1243	.4708	.6028	-.0957	-.2229	.0790	.0000	-.3247	-.1160	.1074	.8447	.0000	.0939	.0000	.0000	-.0114	.1171	.0319
-.0800	-.0210	-.0128	-.0046	.2348	.0677	-.0374	-.1958	-.0446	-.0031	.0000	-.2653	.5996	-.1427	.2989	.0000	-.0019	-.0005	.0037	.0044	.0036	.0095
.5645	1.4837	-.4838	-.7443	-1.0137	-.4782	.2999	2.0662	-.0203	.0027	.0000	-.0046	.2052	-.0414	.1151	.0000	-.4144	-.4168	.0263	-.1853	.2307	-.1427
.0142	.0444	-.0174	.0247	-.1373	.0088	-.0108	.0585	.0000	.0000	.0166	.0000	.0000	.0000	.0000	.0185	.3596	.3572	-.0305	.2685	-.3157	-.0414
-.9418	-.3187	.0417	.1497	-.2418	.0131	-.1178	.6914	.0000	.0000	.0530	.0000	.0000	.0000	.0000	.6950	-.1851	-.1861	.0122	.1896	-.3364	.0000

jb-these - 2004/10/12 - 19:54 - page 62 - #68

.0024	-.0194	.0125	.0000	.2160	.0437	.0000	.0020	-.0000	.0000	.0012	-.0067	.0035	.0141	-.0152	-.0000	.0000	-.0035	.4072	.0000	-.0868	-.0759
-.0011	.0003	-.0070	.0000	.0080	-.0340	.0000	-.1302	.0000	.0002	-.0205	-.0201	.0018	.0217	-.0430	-.0052	-.6764	.0000	.0000	.3915	-.2386	.1470
.0044	.0053	-.2824	.2763	.0138	.4290	.4562	-.1363	.0001	.0017	-.0042	-.0083	-.0041	.0090	-.0231	-.0049	-.3288	.0000	.0000	-.1754	.0786	.4724
.0033	.0003	-.1437	.1567	.0057	-.1644	-.1654	.0529	.0001	.0013	-.0019	.0005	.0037	.0044	-.0036	.0019	-.2121	.0000	.0000	1.8305	-.3837	-.4488
-.0046	-.0052	-.2144	.2166	.0150	-.1510	-.0446	.0020	.0285	-.0109	.0000	.0409	.0512	-.0059	-.0668	.0000	.0000	.2460	-.2712	.0000	.0837	.0165
.0006	.0001	.0251	-.0378	.0107	.0544	.1140	-.0475	.0623	-.0236	.0000	.0877	.1507	-.0062	-.1787	.0000	.0000	.0989	-.2046	.0000	.0537	-.1081
-.0005	.0068	-.0245	.0237	.0035	-.0220	-.0130	-.0144	.0286	-.0114	.0000	.0500	.0091	-.0267	-.0644	.0000	.0000	-.0165	-.0100	.0000	-.0868	-.0759
-.0001	-.0017	.0012	-.0155	.0159	.0115	.0108	.0089	-.0656	.0296	.0000	-.1079	-.9408	.0362	.3173	.0000	.0000	-.0024	-.0021	.0000	-.2386	.1470
.0044	.0053	-.2824	-.2763	.0138	.4290	-.4562	-.1363	-.0278	.0007	.0000	-.0141	1.2203	.0286	.5997	.0000	.0000	-.7318	-1.4273	.0000	.0786	.4724
.0033	.0003	-.1437	-.1567	.0057	-.1644	.1654	.0529	-.0116	-.0050	.0000	-.0045	-.2203	-.0884	.0001	.0000	.0000	.0404	.0571	.0000	-.3837	-.4488
-.0046	-.0052	-.2144	-.2166	.0150	-.1510	.0446	.0020	-.0459	.0006	.0000	.0544	.0833	.0160	-.0367	.0000	.0000	-1.1939	-1.1592	.0000	-.0119	-.0104
.0006	.0001	.0251	.0378	.0107	.0544	-.1140	-.0475	-.1861	.0024	.0000	.2226	.4267	.0692	-.1848	.0000	-.2348	.0677	-.0374	.1958	.3092	.0930
-.0005	.0068	-.0245	-.0237	.0035	-.0220	.0130	-.0144	-.0136	.0045	.0000	.0280	-.4353	.0151	.1270	.0000	1.0137	-.4782	.2999	-2.0662	-.1861	.0024
-.0001	-.0017	.0012	.0155	.0159	.0115	-.0108	.0089	.0070	-.0588	.0000	-.0445	.9096	-.6158	.3487	.0000	.1373	.0088	-.0108	-.0585	-.0136	.0045
-.0001	-.0005	-.0273	.0000	-.4144	-.0599	.0000	-.2291	.0000	.0141	.0000	-.0186	-.0919	-.0966	.0567	.0000	.2418	.0131	-.1178	-.6914	.0070	-.0588
-.0012	.0006	.0171	.0000	.3706	.0922	.0000	.3208	-.2229	.0790	.0000	-.3247	-.1160	.1074	.8447	.0000	.0642	-.0784	-.1036	-.0452	.0000	.0141
-.0001	-.0001	.0118	.0000	.1870	-.0614	.0000	-.3536	-.0446	-.0031	.0000	-.2653	.5996	-.1427	.2989	.0000	-.1243	.4708	.6028	-.0957	-.2229	.0790
-.0003	.0003	.0023	.0000	.0418	-.0265	.0000	-.1751	-.0203	.0027	.0000	-.0046	.2052	-.0414	.1151	.0000	.2348	.0677	-.0374	-.1958	-.0446	-.0031
.0002	-.0006	-.0036	.0000	.0019	-.0104	.0000	-.0227	.0000	.0000	.0166	.0000	.0000	.0000	.0000	.0185	-1.0137	-.4782	.2999	2.0662	-.0203	.0027
-.0001	.0001	-.4144	.4168	.0263	-.1853	-.2307	.0744	.0000	.0000	.0530	.0000	.0000	.0000	.0000	.6950	-.1373	.0088	-.0108	.0585	.0000	.0000
-.0016	-.0002	.3596	-.3572	-.0305	.2685	.3157	-.0976	.0000	.0000	-.0080	.0000	.0000	.0000	.0000	-.0257	-.2418	.0131	-.1178	.6914	.0000	.0000
.0001	.0000	-.1851	.1861	.0122	.1896	.3364	-.1164	.0558	.0311	.0000	-.6058	-.7230	.8203	-1.1837	.0000	-.0067	.0036	.0141	-.0152	-.0040	-.0324
.0005	-.0003	-.0428	.0409	.0036	.0914	.1692	-.0597	.0373	.0051	.0000	.0152	.3741	.2998	-.0956	.0000	-.0201	.0018	.0217	-.0430	-.0052	.0588
-.0001	.0000	-.0012	.0067	.0036	.0141	.0152	-.0040	-.0034	-.0016	.0000	.0306	.4430	-.0474	.0217	.0000	-.0083	-.0041	.0090	-.0231	-.0049	-.7623
.0000	.0002	-.0205	.0201	.0018	.0217	.0430	-.0052	.1712	-.0635	.0000	-.0581	.1062	.1291	.1483	.0000	.0005	.0037	.0044	-.0036	.0019	.0940
.0001	.0017	-.0042	.0083	-.0041	.0090	.0231	-.0049	-.2901	.0741	.0000	.2978	-.3912	-.4018	-.5295	.0000	.0409	.0512	-.0059	-.0668	.0000	.0097
.0001	.0013	-.0019	-.0005	.0037	.0044	.0036	.0019	-.0001	-.0001	.0118	.0000	.1870	-.0614	.0000	-.3536	.0877	.1507	-.0062	-.1787	.0000	.4261
-.0001	.0001	-.4144	-.4168	.0263	-.1853	.2307	.0744	-.0003	.0003	.0023	.0000	.0418	-.0265	.0000	-.1751	.0500	.0091	-.0267	-.0644	.0000	1.2552
-.0016	-.0002	.3596	.3572	-.0305	.2685	-.3157	-.0976	.0002	-.0006	-.0036	.0000	.0019	-.0104	.0000	-.0227	-.1079	-.9408	.0362	.3173	.0000	.0000
.0001	.0000	-.1851	-.1861	.0122	.1896	-.3364	-.1164	-.0001	.0001	-.4144	.4168	.0263	-.1853	-.2307	.0744	-.0141	1.2203	.0286	.5997	.0000	.0000
.0005	-.0003	-.0428	-.0409	.0036	.0914	-.1692	-.0597	-.0016	-.0002	.3596	-.3572	-.0305	.2685	.3157	-.0976	-.0045	-.2203	-.0884	.0001	.0000	.0000
-.0001	.0000	-.0012	-.0067	.0036	.0141	-.0152	-.0040	.0001	.0000	-.1851	.1861	.0122	.1896	.3364	-.1164	.0544	.0833	.0160	-.0367	.0000	-.1161
.0000	.0002	-.0205	-.0201	.0018	.0217	-.0430	-.0052	.0005	-.0003	-.0428	.0409	.0036	.0914	.1692	-.0597	.2226	.4267	.0692	-.1848	.0000	-.0616
.0001	.0017	-.0042	-.0083	-.0041	.0090	-.0231	-.0049	-.0001	.0000	-.0012	.0067	.0036	.0141	.0152	-.0040	.0280	-.4353	.0151	.1270	.0000	-.0098
.0001	.0013	-.0019	.0005	.0037	.0044	-.0036	.0019	.0000	.0002	-.0205	.0201	.0018	.0217	.0430	-.0052	-.0445	.9096	-.6158	.3487	.0000	.0060
.0285	-.0109	.0000	.0409	.0512	-.0059	-.0668	.0000	.0001	.0017	-.0042	.0083	-.0041	.0090	.0231	-.0049	-.0186	-.0919	-.0966	.0567	.0000	-.6246
.0623	-.0236	.0000	.0877	.1507	-.0062	-.1787	.0000	.0001	.0013	-.0019	-.0005	.0037	.0044	.0036	.0019	-.3247	-.1160	.1074	.8447	.0000	.0287
.0286	-.0114	.0000	.0500	.0091	-.0267	-.0644	.0000	-.0001	.0001	-.4144	-.4168	.0263	-.1853	.2307	.0744	-.2653	.5996	-.1427	.2989	.0000	-.0177
-.0656	.0296	.0000	-.1079	-.9408	.0362	.3173	.0000	-.0016	-.0002	.3596	.3572	-.0305	.2685	-.3157	-.0976	-.0046	.2052	-.0414	.1151	.0000	-.0210
-.0278	.0007	.0000	-.0141	1.2203	.0286	.5997	.0000	.0001	.0000	-.1851	-.1861	.0122	.1896	-.3364	-.1164	.0000	.0000	.0000	.0000	.0185	1.4837
-.0116	-.0050	.0000	-.0045	-.2203	-.0884	.0001	.0000	.0005	-.0003	-.0428	-.0409	.0036	.0914	-.1692	-.0597	.0000	.0000	.0000	.0000	.6950	.0444
-.0459	.0006	.0000	.0544	.0833	.0160	-.0367	.0000	-.0001	.0000	-.0012	-.0067	.0036	.0141	-.0152	-.0040	.0000	.0000	.0000	.0000	-.0257	-.3187
-.1861	.0024	.0000	.2226	.4267	.0692	-.1848	.0000	.3556	-.0752	.0000	-.0362	.0528	.0362	.0723	.0000	-.6058	-.7230	.8203	-1.1837	.0000	.0319
-.0136	.0045	.0000	.0280	-.4353	.0151	.1270	.0000	.0000	-.0396	.0067	.0000	.0000	.0403	.0318	.0000	.0152	.3741	.2998	-.0956	.0000	.0095
.0070	-.0588	.0000	-.0445	.9096	-.6158	.3487	.0000	.0000	-.0709	-.0041	.0000	.0000	.1033	.0518	.0000	.0306	.4430	-.0474	.0217	.0000	-.1427
.0000	.0141	.0000	-.0186	-.0919	-.0966	.0567	.0000	.0000	-.1341	.0939	.0000	.0000	-.0114	.1171	.0000	-.0581	.1062	.1291	.1483	.0000	-.0414
-.2229	.0790	.0000	-.3247	-.1160	.1074	.8447	.0000	.0000	.9661	-.5549	.0000	.0000	.0624	-1.0003	.0000	.2978	-.3912	-.4018	-.5295	.0000	.0000
-.0446	-.0031	.0000	-.2653	.5996	-.1427	.2989	.0000	.0000	-3.0837	1.4836	.0000	.0000	.4159	4.6527	.0000	.0000	.1870	-.0614	.0000	-.3536	.0000
-.0203	.0027	.0000	-.0046	.2052	-.0414	.1151	.0000	.0000	.8521	-.4414	.0000	.0000	.0563	-1.4718	.0000	.0000	.0418	-.0265	.0000	-.1751	.0000
.0000	.0000	.0166	.0000	.0000	.0000	.0000	.0185	.0000	-.0057	.0043	.0000	.0000	-.0136	-.0136	.0000	.0000	.0019	-.0104	.0000	-.0227	.8203
.0000	.0000	.0530	.0000	.0000	.0000	.0000	.6950	.0000	-.0324	.0192	.0000	.0000	-.0646	-.0653	.0000	.4168	.0263	-.1853	-.2307	.0744	.2998
.0000	.0000	-.0080	.0000	.0000	.0000	.0000	-.0257	.0000	.0588	-.0056	.0000	.0000	.0412	.0484	.0000	-.3572	-.0305	.2685	.3157	-.0976	-.0474
.0558	.0311	.0000	-.6058	-.7230	.8203	-1.1837	.0000	.0000	-.7623	.3478	.0000	.0000	-2.2926	-2.4839	.0000	.1861	.0122	.1896	.3364	-.1164	.1291
.0373	.0051	.0000	.0152	.3741	.2998	-.0956	.0000	.0000	.0940	-.4970	.0000	.0000	.8572	1.2004	.0000	.0409	.0036	.0914	.1692	-.0597	-.4018
-.0034	-.0016	.0000	.0306	.4430	-.0474	.0217	.0000	.0000	.0097	-.0026	.0000	.0000	-.0333	.0096	.0000	.0067	.0036	.0141	.0152	-.0040	.1060
.1712	-.0635	.0000	-.0581	.1062	.1291	.1483	.0000	.0000	.4261	-.1253	.0000	.0000	.5989	.6870	.0000	.0201	.0018	.0217	.0430	-.0052	.0025
-.2901	.0741	.0000	.2978	-.3912	-.4018	-.5295	.0000	.0000	1.2552	-.5501	.0000	.0000	-.4945	.4072	.0000	.0083	-.0041	.0090	.0231	-.0049	.0165
.4368	-.1123	.0000	-.0579	-.0143	.1060	.1333	.0000	.3493	.0000	.0000	.0504	-.6764	.0000	.0000	.3915	-.0005	.0037	.0044	.0036	.0019	-.1081
-.1354	.0447	.0000	.1607	.2631	.0025	-.2313	.0000	.8860	.0000	.0000	-.2466	-.3288	.0000	.0000	-.1754	-.4168	.0263	-.1853	.2307	.0744	-.0759
-.0559	.0153	-.0207	-.0377	.0837	.0165	-.0716	.0190	1.3722	.0000	.0000	-.2656	-.2121	.0000	.0000	1.8305	.3572	-.0305	.2685	-.3157	-.0976	.1470
.0741	-.0221	-.0281	-.1093	.0537	-.1081	.0822	-.8775	.0000	-.1161	.0193	.0000	.0000	.2460	-.2712	.0000	-.1861	.0122	.1896	-.3364	-.1164	.4724
.1313	.0060	.0639	.0279	-.0868	-.0759	.0572	-.0938	.0000	-.0616	.0078	.0000	.0000	.0989	-.2046	.0000	-.0409	.0036	.0914	-.1692	-.0597	.3173
-.0586	.0042	.0174	.0572	-.2386	.1470	-.0588	.6671	.0000	-.0098	.0025	.0000	.0000	-.0165	-.0100	.0000	-.0067	.0036	.0141	-.0152	-.0040	.5997
-.0710	-.3063	-.3112	.0575	.0786	.4724	.0862	.5457	.0000	.0060	-.0381	.0000	.0000	-.0024	-.0021	.0000	-.0362	.0528	.0362	.0723	.0000	.0001
.0431	.1679	.1610	-.0309	-.3837	-.4488	-.1981	-.6176	.0000	-.6246	.6761	.0000	.0000	-.7318	-1.4273	.0000	.0000	.0000	.0403	.0318	.0000	-.0367
-.0559	.0153	.0207	-.0377	.0837	.0165	-.0716	-.0190	.0000	.0287	.0066	.0000	.0000	.0404	.0571	.0000	.0000	.0000	.1033	.0518	.0000	-.1848
.0741	-.0221	.0281	-.1093	.0537	-.1081	.0822	.8775	.0000	-.0177	.1882	.0000	.0000	-1.1939	-1.1592	.0000	.0000	.0000	-.0114	.1171	.0000	.1270
.1313	.0060	-.0639	.0279	-.0868	-.0759	.0572	.0938	.0800	-.0210	-.0128	.0046	-.2348	.0677	-.0374	.1958	.0000	.0000	.0624	-1.0003	.0000	.3487
-.0586	.0042	-.0174	.0572	-.2386	.1470	-.0588	-.6671	-.5645	1.4837	-.4838	.7443	1.0137	-.4782	.2999	-2.0662	.0000	.0000	.4159	4.6527	.0000	.0567
-.0710	-.3063	.3112	.0575	.0786	.4724	.0862	-.5457	-.0142	.0444	-.0174	-.0247	.1373	.0088	-.0108	-.0585	.0000	.0000	.0563	-1.4718	.0000	.8447
.0431	.1679	-.1610	-.0309	-.3837	-.4488	-.1981	.6176	.9418	-.3187	.0417	-.1497	.2418	.0131	-.1178	-.6914	.0000	.0000	-.0136	-.0136	.0000	.2989
.0554	-.0057	.0000	.0181	-.0119	-.0104	-.0385	.0000	-.0019	.0319	.1089	.0626	.0642	-.0784	-.1036	-.0452	.0000	.0000	-.0646	-.0653	.0000	.1151
-.1568	.0332	.0000	.0045	.3092	.0930	.0135	.0000	.1388	.0095	-.3517	-.3229	-.1243	.4708	.6028	-.0957	.0000	.0000	.0412	.0484	.0000	.0000
.3556	-.0752	.0000	-.0362	.0528	.0362	.0723	.0000	.5996	-.1427	.2989	.0000	.0000	-3.0837	1.4836	.0000	.0000	.0000	-2.2926	-2.4839	.0000	.0000
.0000	-.0396	.0067	.0000	.0000	.0403	.0318	.0000	.2052	-.0414	.1151	.0000	.0000	.8521	-.4414	.0000	.0000	.0000	.8572	1.2004	.0000	.0000
.0000	-.0709	-.0041	.0000	.0000	.1033	.0518	.0000	.0000	.0000	.0000	.0185	.0000	-.0057	.0043	.0000	.0000	.0000	-.0333	.0096	.0000	-1.1837
.0000	-.1341	.0939	.0000	.0000	-.0114	.1171	.0000	.0000	.0000	.0000	.6950	.0000	-.0324	.0192	.0000	.0000	.0000	.5989	.6870	.0000	-.0956
.0000	.9661	-.5549	.0000	.0000	.0624	-1.0003	.0000	.0000	.0000	.0000	-.0257	.0000	.0588	-.0056	.0000	.0000	.0000	-.4945	.4072	.0000	.0217
.0000	-3.0837	1.4836	.0000	.0000	.4159	4.6527	.0000	-.7230	.8203	-1.1837	.0000	.0000	-.7623	.3478	.0000	.0504	-.6764	.0000	.0000	.3915	.1483
.0000	.8521	-.4414	.0000	.0000	.0563	-1.4718	.0000	.3741	.2998	-.0956	.0000	.0000	.0940	-.4970	.0000	-.2466	-.3288	.0000	.0000	-.1754	-.5295
.0000	-.0057	.0043	.0000	.0000	-.0136	-.0136	.0000	.4430	-.0474	.0217	.0000	.0000	.0097	-.0026	.0000	-.2656	-.2121	.0000	.0000	1.8305	-.5501
.0000	-.0324	.0192	.0000	.0000	-.0646	-.0653	.0000	.1062	.1291	.1483	.0000	.0000	.4261	-.1253	.0000	.0000	.0000	.2460	-.2712	.0000	.0000
.0000	.0588	-.0056	.0000	.0000	.0412	.0484	.0000	-.3912	-.4018	-.5295	.0000	.0000	1.2552	-.5501	.0000	.0000	.0000	.0989	-.2046	.0000	-.0324
.0000	-.7623	.3478	.0000	.0000	-2.2926	-2.4839	.0000	-.0143	.1060	.1333	.0000	.3493	.0000	.0000	.0504	.0000	.0000	-.0165	-.0100	.0000	.0588
.0000	.0940	-.4970	.0000	.0000	.8572	1.2004	.0000	.2631	.0025	-.2313	.0000	.8860	.0000	.0000	-.2466	.0000	.0000	-.0024	-.0021	.0000	-.7623
.0000	.0097	-.0026	.0000	.0000	-.0333	.0096	.0000	.0837	.0165	-.0716	.0190	1.3722	.0000	.0000	-.2656	.0000	.0000	-.7318	-1.4273	.0000	.0940
.0000	.4261	-.1253	.0000	.0000	.5989	.6870	.0000	.0537	-.1081	.0822	-.8775	.0000	-.1161	.0193	.0000	.0000	.0000	.0404	.0571	.0000	.0097
.0000	1.2552	-.5501	.0000	.0000	-.4945	.4072	.0000	-.0868	-.0759	.0572	-.0938	.0000	-.0616	.0078	.0000	.0000	.0000	-1.1939	-1.1592	.0000	.4261
.3493	.0000	.0000	.0504	-.6764	.0000	.0000	.3915	-.2386	.1470	-.0588	.6671	.0000	-.0098	.0025	.0000	.0046	-.2348	.0677	-.0374	.1958	1.2552
.8860	.0000	.0000	-.2466	-.3288	.0000	.0000	-.1754	.0786	.4724	.0862	.5457	.0000	.0060	-.0381	.0000	.7443	1.0137	-.4782	.2999	-2.0662	.0000
1.3722	.0000	.0000	-.2656	-.2121	.0000	.0000	1.8305	-.3837	-.4488	-.1981	-.6176	.0000	-.6246	.6761	.0000	-.0247	.1373	.0088	-.0108	-.0585	.0000
.0000	-.1161	.0193	.0000	.0000	.2460	-.2712	.0000	.0837	.0165	-.0716	-.0190	.0000	.0287	.0066	.0000	-.1497	.2418	.0131	-.1178	-.6914	.0000
.0000	-.0616	.0078	.0000	.0000	.0989	-.2046	.0000	.0537	-.1081	.0822	.8775	.0000	-.0177	.1882	.0000	.0626	.0642	-.0784	-.1036	-.0452	-.1161
.0000	-.0098	.0025	.0000	.0000	-.0165	-.0100	.0000	-.0868	-.0759	.0572	.0938	.0800	-.0210	-.0128	.0046	-.3229	-.1243	.4708	.6028	-.0957	-.0616
.0000	.0060	-.0381	.0000	.0000	-.0024	-.0021	.0000	-.2386	.1470	-.0588	-.6671	-.5645	1.4837	-.4838	.7443	-.0019	-.0005	.0037	.0044	.0036	-.0098
.0000	-.6246	.6761	.0000	.0000	-.7318	-1.4273	.0000	.0786	.4724	.0862	-.5457	-.0142	.0444	-.0174	-.0247	-.4144	-.4168	.0263	-.1853	.2307	.0060
.0000	.0287	.0066	.0000	.0000	.0404	.0571	.0000	-.3837	-.4488	-.1981	.6176	.9418	-.3187	.0417	-.1497	.3596	.3572	-.0305	.2685	-.3157	-.6246
.0000	-.0177	.1882	.0000	.0000	-1.1939	-1.1592	.0000	-.0119	-.0104	-.0385	.0000	-.0019	.0319	.1089	.0626	-.1851	-.1861	.0122	.1896	-.3364	.0287
.0800	-.0210	-.0128	.0046	-.2348	.0677	-.0374	.1958	.3092	.0930	.0135	.0000	.1388	.0095	-.3517	-.3229	-.0428	-.0409	.0036	.0914	-.1692	-.0177
-.5645	1.4837	-.4838	.7443	1.0137	-.4782	.2999	-2.0662	-.1861	.0024	.0000	.2226	.4267	.0692	-.1848	.0000	-.0012	-.0067	.0036	.0141	-.0152	-.0210
-.0142	.0444	-.0174	-.0247	.1373	.0088	-.0108	-.0585	-.0136	.0045	.0000	.0280	-.4353	.0151	.1270	.0000	.0000	-.0362	.0528	.0362	.0723	1.4837
.9418	-.3187	.0417	-.1497	.2418	.0131	-.1178	-.6914	.0070	-.0588	.0000	-.0445	.9096	-.6158	.3487	.0000	.0067	.0000	.0000	.0403	.0318	.0444
-.0019	.0319	.1089	.0626	.0642	-.0784	-.1036	-.0452	.0000	.0141	.0000	-.0186	-.0919	-.0966	.0567	.0000	-.0041	.0000	.0000	.1033	.0518	-.3187
.1388	.0095	-.3517	-.3229	-.1243	.4708	.6028	-.0957	-.2229	.0790	.0000	-.3247	-.1160	.1074	.8447	.0000	.0939	.0000	.0000	-.0114	.1171	.0319
-.0800	-.0210	-.0128	-.0046	.2348	.0677	-.0374	-.1958	-.0446	-.0031	.0000	-.2653	.5996	-.1427	.2989	.0000	-.0019	-.0005	.0037	.0044	.0036	.0095
.5645	1.4837	-.4838	-.7443	-1.0137	-.4782	.2999	2.0662	-.0203	.0027	.0000	-.0046	.2052	-.0414	.1151	.0000	-.4144	-.4168	.0263	-.1853	.2307	-.1427
.0142	.0444	-.0174	.0247	-.1373	.0088	-.0108	.0585	.0000	.0000	.0166	.0000	.0000	.0000	.0000	.0185	.3596	.3572	-.0305	.2685	-.3157	-.0414
-.9418	-.3187	.0417	.1497	-.2418	.0131	-.1178	.6914	.0000	.0000	.0530	.0000	.0000	.0000	.0000	.6950	-.1851	-.1861	.0122	.1896	-.3364	.0000

Chapitre 3

Rôle du centre métallique dans la photoisomérisation d'une liaison éthylénique dans le visible

L’ÉTUDE de la photophysique et de la photochimie des complexes carbonyles-diimine du rhénium (I) *fac*-[Re(CO)$_3$(α-diimine)(R)]^n (n = 0 ou +1) [54] a débuté au milieu des années soixante-dix. Certains de ces composés sont de bons luminophores, dont la durée de vie est comprise entre la nanoseconde et la microseconde. Ils sont en outre très sensibles à l’environnement : ce dernier peut activer des processus de désactivation non-radiatifs concurrents de la luminescence. Leur photochimie est en général associée à un transfert d’électron, conduisant à des espèces excitées très réactives, à la fois fortement oxydantes et réductrices. Par ailleurs, une rupture homolytique de la liaison avec le ligand R peut aboutir à la production de radicaux. Cette photoréactivité variée, due à la flexibilité électronique de cette classe de composés, est dépendante de la nature respective de la diimine et du ligand R, dont les multiples combinaisons permettent de synthétiser des complexes aux propriétés photophysiques et photochimiques très différentes.

Les mécanismes de ces réactions font le plus souvent intervenir des états excités à transfert de charge vers la diimine, situés dans le visible, en général entre 400 et 500 nm, dans la partie la plus basse du spectre d’absorption de ces molécules. Le ligand R détermine la nature du transfert de charge, dont l’origine peut être le métal, le ligand R, ou bien la liaison σ Re–R ; l’état excité peut aussi être localisé sur la diimine. En revanche, les états centrés sur le métal, hauts en énergie dans les complexes des métaux de transition de la troisième rangée,

''jb-these'' --- 2004/10/12 --- 19:54 --- page 66 --- #72

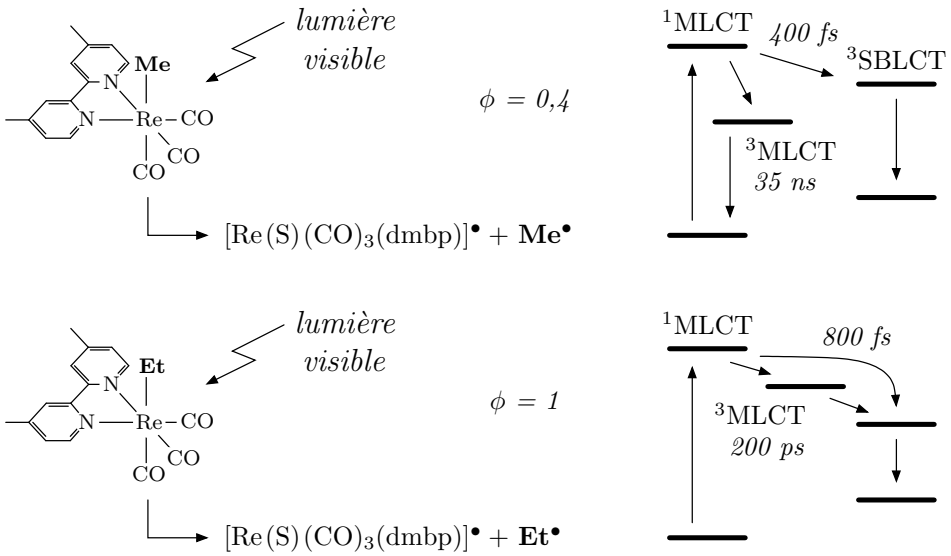


FIG. 3.1 – *Deux mécanismes différents de réactions d'homolyses photoinduites ultra-rapides d'une liaison rhénium-alkyle [55].*

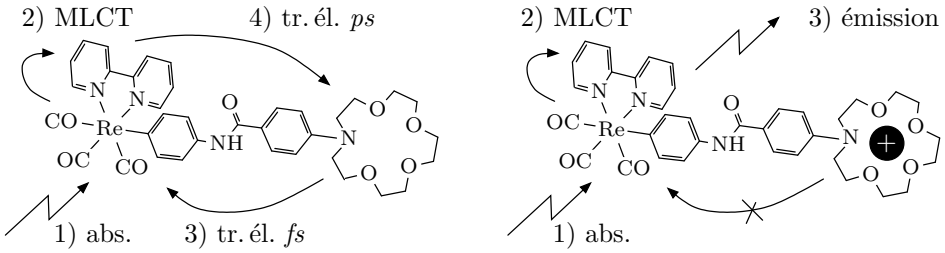


FIG. 3.2 – *Complexe présentant une séparation de charge photoinduite, ou bien une émission lorsqu'un cation est complexé dans l'éther-couronne [56].*

''jb-these'' --- 2004/10/12 --- 19:54 --- page 67 --- #73

n'ont guère d'influence. Enfin, la densité de ces états électroniques est grande, dans un domaine d'énergie restreint, du visible au proche ultraviolet.

Le rôle de ces différents états excités dans la photochimie des complexes carbonyles-diimine du rhénium (I) a été étudié expérimentalement, en particulier à l'aide de techniques de spectroscopie résolue dans le temps [54]. La dynamique de ces réactions s'étend de la femtoseconde à la microseconde. La figure 3.1 montre un exemple de photodissociation ultra-rapide : l'irradiation dans le visible de $[Re(CO)_3(dmbp)(R)]^+$ (R = Me ou Et) aboutit à la formation de deux radicaux par la rupture homolytique de la liaison Re–R [55]. Dans le cas de $[Re(CO)_3(dmbp)(Me)]^+$ le singulet à transfert de charge vers la diméthylbipyridine, initialement peuplé, évolue, en moins de 400 fs, soit vers le triplet correspondant, qui n'est pas réactif et dont le temps de demi-vie est de 35 ns, soit vers un triplet à transfert de charge de la liaison Re–Me vers la bipyridine, qui, lui, est dissociant. Pour $[Re(CO)_3(dmbp)(Et)]^+$ le branchement a lieu après 800 fs environ, mais l'état non réactif se trouve plus haut en énergie que l'état dissociant, et sa désactivation a lieu vers ce dernier en environ 200 ps. Grâce à ce second mécanisme d'homolyse plus lent, la réaction a un rendement quantique de 1 au lieu de 0,4 précédemment.

L'exemple d'un complexe avec une séparation de charge photoinduite à durée de vie longue est représenté figure 3.2 [56]. L'unité $[Re(CO)_3(bpy)]^+$ y est reliée par un espaceur à un éther-couronne azoté donneur d'électron. L'excitation à 400 nm, qui peuple l'état singulet à transfert de charge du rhénium vers la bipyridine, est suivie d'un transfert d'électron de l'éther-couronne vers le métal, à l'échelle de temps de la femtoseconde. La désactivation se fait par un second transfert d'électron, de la bipyridine vers l'éther-couronne, cette fois à l'échelle de la picoseconde. La complexation d'un cation dans l'éther-couronne bloque le premier transfert d'électron et une émission est observée.

Les travaux théoriques sur les complexes carbonyles-diimines sont peu nombreux [57–59]. Une étude par propagation de paquet d'onde sur des surfaces d'énergie potentielle *ab initio* à deux dimensions — calculées au niveau CASSCF/MR-SDCI — a été réalisée pour $HRe(CO)_3$ (dab) (dab désigne le 1,4-diaza-1,4-butadiène) [60, 61]. Ce composé est un modèle pour la photolyse de la liaison R–M dans la classe $RM(CO)_3$(dab), où le radical R est un alkyle, un benzyle, ou un fragment métallique [62, 63]. Seule une rupture homolytique de la liaison Re–H peut se produire pour $HRe(CO)_3$(dab), alors que, pour son analogue de la première rangée $HMn(CO)_3$(dab) seule est observée la photoexpulsion ultra-rapide d'un carbonyle, en moins de 400 fs. Ces travaux montrent que la rétrodonation entre le rhénium et le carbonyle axial est faible, contrairement au cas du manganèse, et que donc l'état singulet qui absorbe, un transfert de charge du métal vers le diazabutadiène, n'est plus dissociant pour ce ligand. Le croisement inter-système vers le triplet dissociant à transfert de charge de la liaison Re–H vers le diazabutadiène devient alors un processus compétitif. Mais seule une faible partie du paquet d'onde emprunte rapidement cette voie, en 50 fs environ, alors que la majorité reste piégée dans l'état singulet. Finalement la réaction est peu efficace.

Outre des phénomènes de luminescence, des réactions de photodissociation, ou des transferts d'énergie ou d'électron, les états à transfert de charge vers la bipyridine du chromophore $[Re(CO)_3(bpy)]^n$ peuvent également être à l'origine de réactions de photoisomérisation. La figure 3.3 montre un exemple de complexe où un ligand dérivé de la styrylpyridine, un analogue azoté du stilbène, subit une photoisomé-

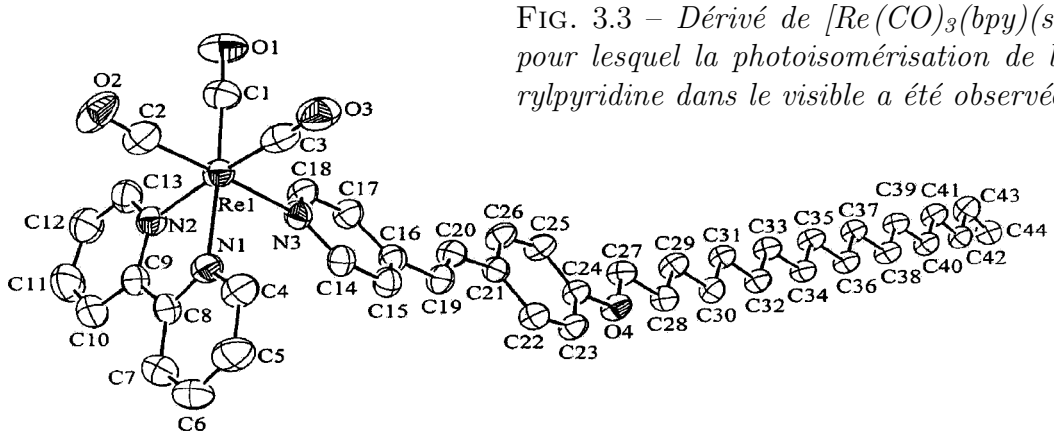


FIG. 3.3 – *Dérivé de $[Re(CO)_3(bpy)(stpy)]^+$ pour lesquel la photoisomérisation de la styrylpyridine dans le visible a été observée [64].*

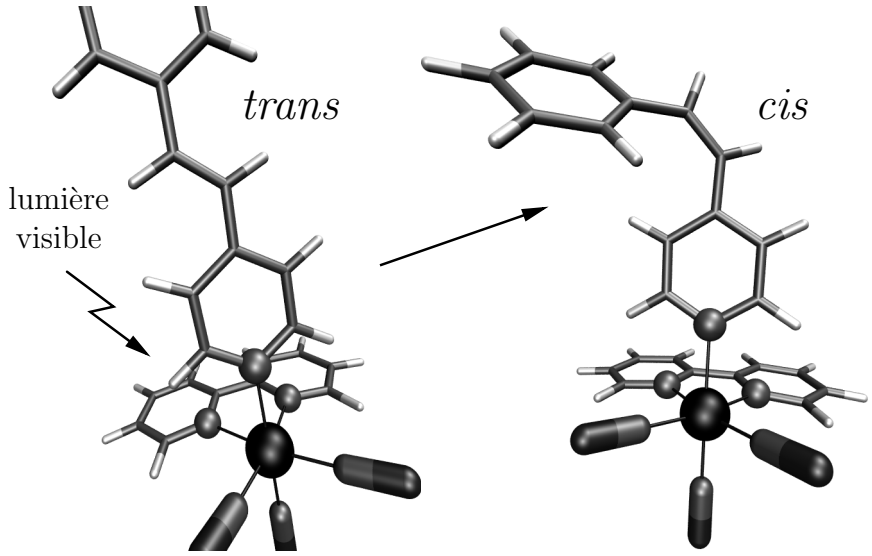


FIG. 3.4 – *Photoisomérisation* trans→cis *de la styrylpyridine du complexe* $[Re(CO)_3(bpy)(stpy)]^+$ *sous irradiation dans le visible [66].*

risation *trans→cis*. Pour ce composé, qui comporte un groupement pouvant s'adsorber sur une surface, un rendement quantique d'environ 0,5 a été mesuré, sous irradiation à 365 nm [64]. Pour un autre système, $[Re(CO)_3(bpy)(stpy\text{-}NEt_2)]^+$ où la styrylpyridine est terminée par un groupement diéthylamine, la réaction n'est observée à 408 nm qu'en milieu acide : la protonation de la diéthylamine contrôle la photoisomérisation [65].

Quand la styrylpyridine est coordinée au rhénium, la photoisomérisation *trans→cis* de la double liaison carbone-carbone centrale devient possible dans le visible, alors que pour la molécule libre elle n'a lieu que dans l'utra-violet. Pour étudier le rôle du métal dans ce processus, nous avons choisi le complexe $[Re(CO)_3(bpy)(stpy)]^+$ (fig. 3.4).

''jb-these'' --- 2004/10/12 --- 19:54 --- page 70 --- #76

3.1 Résultats expérimentaux

La photoisomérisation *trans*→*cis* de $[Re(CO)_3(bpy)(stpy)]^+$ a été rapportée par le groupe du Professeur V. W.-W. Yam à Hong Kong, où la molécule a été synthétisée [66]. Le mécanisme photochimique a fait l'objet d'une investigation détaillée [67], réalisée par M. Busby et le Professeur A. Vlček de Queen Mary à Londres, au moyen d'expériences de spectrocopies pompe-sonde résolues dans le temps.

3.1.1 Mécanisme de photoisomérisation du stilbène

Le mécanisme admis pour la photoisomérisation *trans*→*cis* du stilbène est schématisé sur la figure 3.5 [68–70]. L'absorption d'un photon ultraviolet par une molécule de *trans*-stilbène peuple l'état singulet S_1. Celui-ci peut subir une désactivation thermique vers l'état fondamental S_0. Ou bien il peut évoluer vers une géométrie où la liaison éthylénique est tordue à angle droit, après le passage d'une barrière d'activation, due à un croisement évité avec un état S_2 doublement excité, estimée à 14 kJ.mol^{-1} [71]. Le système retourne ensuite de S_1 à S_0, peut-être par une intersection conique. Cette espèce perpendiculaire est instable dans l'état fondamental, elle correspond à un point selle de la surface d'énergie potentielle. Soit la molécule revient à la forme *trans*, soit la rotation de la double liaison se poursuit pour donner la forme *cis*. Le rendement quantique global de la photoisomérisation est de 0,48 dans le benzène sous irradiation à 313 nm [72]. La barrière d'activation dans l'état fondamental a été estimée à 49 kJ.mol^{-1} [73].

Un second mécanisme est possible, à partir de l'état triplet T_1, qui peut être peuplé avec l'aide d'un composé sensibilisateur. Une fois excitée, la molécule adopte immédiatement la forme perpendiculaire, qui est un minimum de la surface d'énergie potentielle de T_1. Dans cette géométrie les états S_0 et T_1 ont des énergies très proches (mais

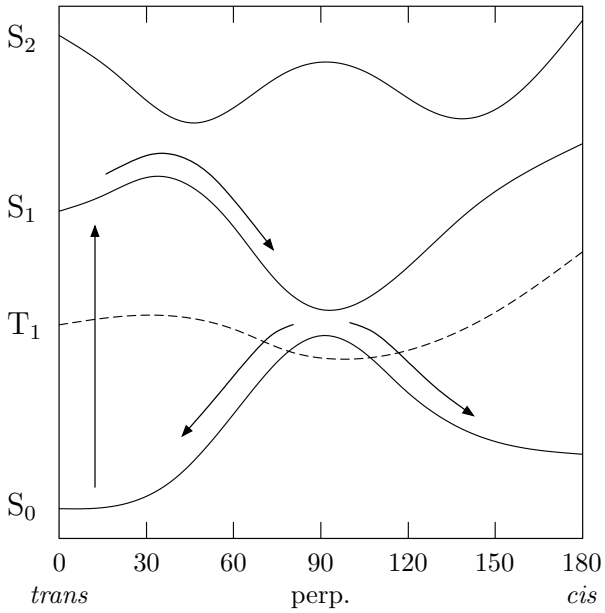


FIG. 3.5 – *Courbes d'énergie potentielle qualitatives des états électroniques du stilbène, en fonction de la rotation de la double liaison, et mécanisme de la photoisomérisation* trans→cis *[68–70].*

ils ne sont pas nécessairement dégénérés). Un croisement inter-système aboutit au même point selle de l'état fondamental que précédemment, pour produire là aussi l'un ou l'autre des deux isomères.

La *trans*-4-styrylpyridine a un spectre d'absorption électronique très similaire à celui du stilbène [74]. L'émission est plus faible d'un ordre de grandeur et la photoisomérisation *trans→cis* un peu moins efficace : les rendements quantiques de ces deux processus dans le *n*-hexane sont de 0,001 6 et 0,37 [75, 76]. Le mécanisme photochimique

est supposé similaire. L'introduction d'un atome d'azote, en position 2 ou 4 d'un des cycles aromatiques, augmente un peu la désactivation par conversion interne, ce qui explique l'efficacité moindre de l'isomérisation [77].

3.1.2 Principe des spectroscopies pompe-sonde

En chimie, la possibilité de générer des impulsions laser ultra-brèves, pouvant atteindre la femtoseconde, a ouvert la voie à l'observation des réactions à l'échelle de temps même de leur déroulement [78]. Les vibrations des molécules, les réactions chimiques, les transferts de charges peuvent ainsi être suivis quasi en temps réel. Pour ce faire, les techniques de spectroscopie résolue dans le temps les plus couramment employées sont de type pompe-sonde.

Le schéma de la figure 3.6 représente le montage simplifié d'une telle expérience. Le faisceau d'une source laser, délivrant des impulsions ultra-brèves, est divisé en deux parties, la pompe et la sonde, qui traversent chacune un dispositif différent de conversion de fréquence. L'impulsion pompe est choisie monochromatique, avec une longueur d'onde destinée, par exemple, à initier un processus photochimique dans le système étudié. Quant à l'impulsion sonde, elle est le plus souvent transformée en un continuum, avant de traverser l'échantillon jusqu'à un détecteur spectral. Un variateur de chemin optique, placé sur son trajet, permet de choisir le délai entre l'arrivée de l'impulsion pompe et l'enregistrement du spectre. Les changements de ce dernier sont suivis dans le temps en répétant la mesure pour plusieurs délais différents.

L'évolution de l'espèce transitoire créée par l'impulsion pompe peut être observée dans un domaine énergétique très large, du térahertz aux rayons X [79]. Pour les réactions photochimiques ultra-rapides des complexes des métaux de transition, les méthodes de spectrocopies résolues

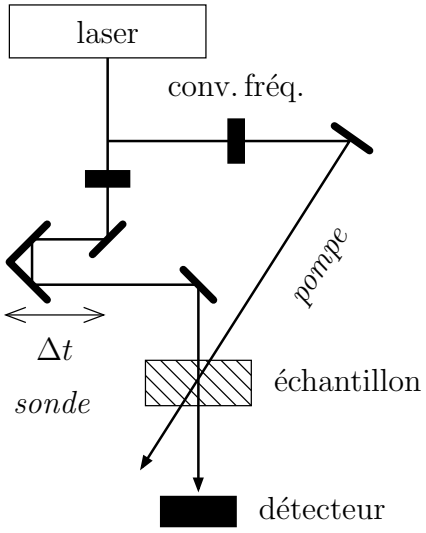


FIG. 3.6 – *Schéma (très simplifié) du montage d'une expérience pompe-sonde résolue dans le temps.*

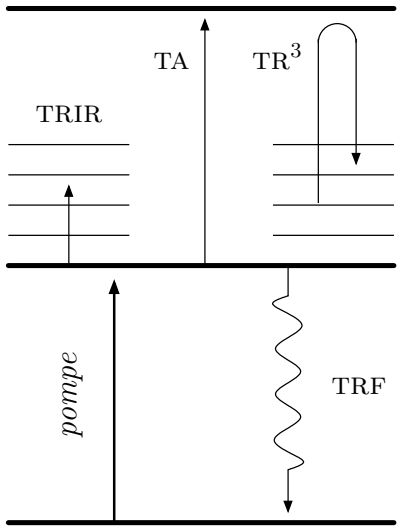


FIG. 3.7 – *Transitions énergétiques mises en jeu dans les différentes méthodes spectroscopiques résolues dans le temps.*

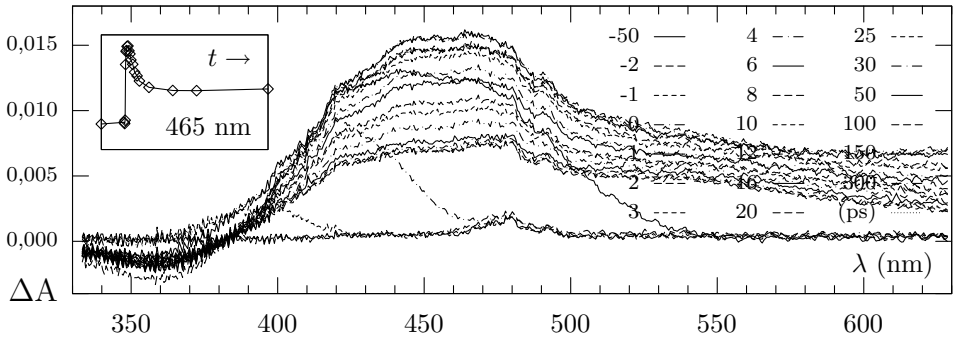


FIG. 3.8 – *Exemple de spectre différentiel d'absorption électronique de l'epsèce transitoire de $[Re(CO)_3(bpy)(stpy)]^+$ (transmis pas M. Busby).*

dans le temps employées (fig. 3.7) sont l'absorption électronique (TA), la fluorescence (TRF), l'infra-rouge (TRIR), le Raman résonant (TR^3), et quelquefois les rayons X (EXAFS et XANES). Pendant ma thèse, j'ai pu participer à des expériences de ce type, au cours d'un séjour au Rutherford Appleton Laboratory. La figure 3.8 montre le spectre d'absorption de l'espèce transitoire de $[Re(CO)_3(bpy)(stpy)]^+$ enregistré à ce moment-là par M. Busby.

Cette approche expérimentale met en évidence des processus élémentaires ultra-rapides jamais observés jusqu'à présent. Elle donne accès à des informations sur les structures électronique et nucléaire des molécules, aux échelles de temps inférieures à la picoseconde. Elle permet de suivre la dynamique de population des états excités, et d'identifier parfois ces derniers, ou du moins de faire des hypothèses quant à leur nature. De son côté, la chimie théorique permet des calculs précis des états électroniques des composés des métaux de transition de taille moyenne : leur nature peut être déterminée avec une grande exactitude, et leur dynamique suivie sur des échelles de temps plus brèves que celles accessibles par l'expérience. Les approches théorique et expérimentale sont donc complémentaires pour l'étude des propriétés photophysiques et photochimiques des complexes métalliques.

3.1.3 Mécanisme proposé pour $[Re(CO)_3(bpy)(stpy)]^+$

Le spectre d'absorption de $[Re(CO)_3(bpy)(stpy)]^+$ dans l'ultraviolet et le visible est reproduit sur la figure 3.9 [67]. La large bande autour de 330 nm a été attribuée au mélange d'un état à transfert de charge du métal vers la bipyridine et d'un état intra-ligand sur la styrylpyridine [66]. Cette attribution est fondée sur deux observations : (i) les complexes de type $[Re(CO)_3(bpy)]^n$ possèdent en général une telle bande à transfert de charge dans ce domaine d'énergie ; (ii) le coefficient d'extinction molaire de cette bande, de l'ordre de 10^4 $M^{-1}cm^{-1}$

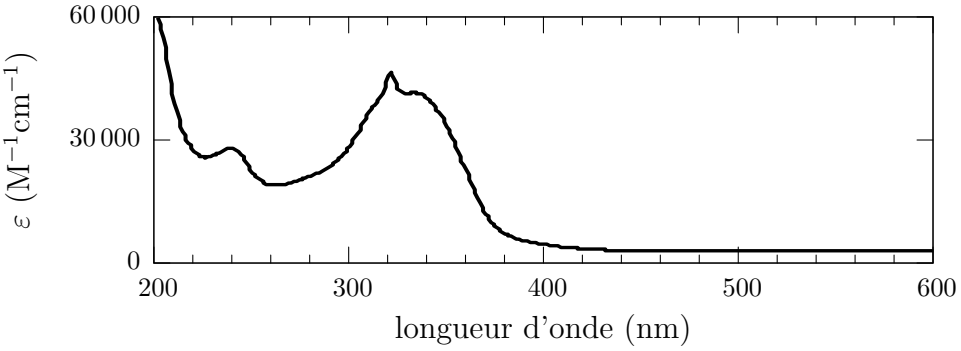


FIG. 3.9 – *Spectre d'absorption électronique expérimental de [Re(CO)$_3$ (bpy)(stpy)]$^+$ dans l'acétonitrile [67].*

au lieu des 10^3 attendus, est proche de ceux qui caractérisent le spectre de la styrylpyridine à l'état libre. Par ailleurs, lorsqu'elle est excitée à des longueurs d'onde supérieures à 350 nm, la molécule présente une émission autour de 540 nm avec une demi-vie de 0,46 μs.

Le mécanisme de photoisomérisation *trans*→*cis* proposé par les expérimentateurs sur la base de spectres Raman résonant, TA, TRIR et TR^3 [67] est schématisé sur la figure 3.10. L'excitation initiale à 400 nm peuple un état singulet à transfert de charge du rhénium vers la bipyridine, qui évolue vers le triplet de même nature en moins de 2 ps. Ce dernier évolue à son tour, en 6 ps environ, vers un triplet localisé sur la styrylpyridine. Dans cet état excité, le ligand adopterait une configuration perpendiculaire, en environ 14 ps. Le passage de cet état triplet vers l'une ou l'autre des formes stables, *cis* ou *trans*, dans l'état fondamental, a lieu en près de 1 ns. Le rôle du centre métallique serait donc d'activer le mécanisme de photoisomérisation par l'état triplet de la styrylpyridine (§ 3.1.1), par l'entremise de l'un des états à transfert de charge vers la bipyridine du chromophore [Re(CO)$_3$(bpy)]$^+$ absorbant dans le visible. Mais souvent, les hypothèses quant à l'interprétation

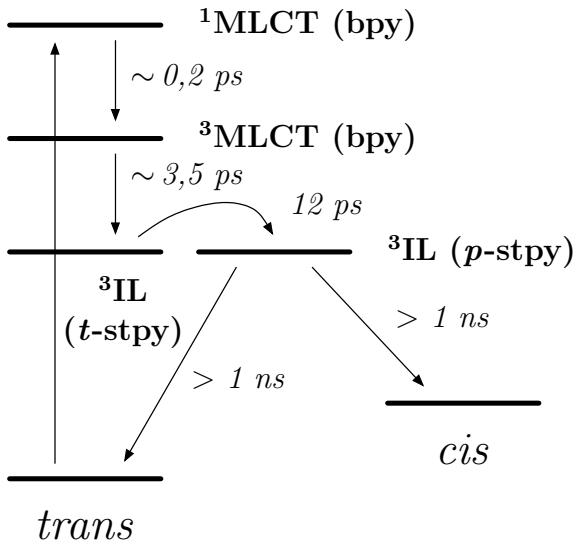


FIG. 3.10 – *Mécanisme proposé pour la photoisomérisation de [Re(CO)$_3$(bpy)(stpy)]$^+$ [67].*

des spectres résolus dans le temps reposent sur des comparaisons avec d'autres systèmes, à défaut de preuves directes. Les conclusions restent donc spéculatives, et la chimie théorique peut parfois apporter des éléments d'analyse supplémentaires.

3.2 Détail des calculs

La géométrie de tous les conformères de chacun des deux isomères *trans* et *cis* de $[Re(CO)_3(bpy)(stpy)]^+$ a été optimisée sans contraintes, au niveau DFT avec la fonctionnelle B3LYP [35, 36]. La table 3.2 page 83 présente l'ensemble des bases utilisées pour cette étude. Pour les optimisations de géométrie, les atomes ont été décrits au moyen de pseudopotentiels relativistes de Dolg et coll. [37, 80]. Pour le rhénium, le cœur comprend 60 électrons, ce qui correspond aux orbitales atomiques jusqu'aux 4d incluses, et les pseudo-orbitales de valence primitives

(8s 7p 6d) sont contractées en [6s 5p 3d]. Ce pseudopotentiel a été employé dans tous les calculs. Pour le carbone, l'azote et l'oxygène, le cœur est constitué des électrons 1s, et les fonctions de base sont les suivantes : (4s 4p)/[2s 2p] pour le carbone et l'azote, (4s 5p)/[2s 3p] pour l'oxygène. Pour l'hydrogène, une base double zeta (4s)/[2s] de Dunning et coll. [38] a été utilisée dans l'ensemble des calculs.

Différentes bases ont ensuite été testées sur le complexe $[\mathrm{Re(CO)_3(bpy)(NHCH_2)}]^+$ (§ 3.3.2), après quoi deux jeux différents ont été retenus pour les calculs d'états excités. Avec la méthode TD-DFT, le carbone, l'azote et l'oxygène ont été décrits par des bases double zeta avec polarisation (9s 5p 1d)/[4s 2p 1d] de Dunning et coll. [38]. Pour les calculs CASSCF, MS-CASPT2 et MR-SDCI ce sont des bases d'orbitales atomiques naturelles ANO-S [81] qui ont été employées, avec la contraction (10s 6p 3d)/[3s 2p 1d].

L'état fondamental ^{1}A de $[\mathrm{Re(CO)_3(bpy)(stpy)}]^+$ est décrit par la configuration électronique à couches complètes $5d_{yz}^2\ 5d_{xz}^2\ 5d_{xy}^2$, comportant 284 électrons au total. L'espace actif utilisé pour les calculs CASSCF corrèle 8 électrons dans 9 orbitales actives (fig. 3.11) : les 5d occupées du rhénium et les d′ de corrélation ; une liante π_{stpy} et une antiliante π^*_{stpy} localisées principalement sur la double liaison centrale de la styrylpyridine ; une orbitale π^*_{bpy} vacante, la plus haute en énergie de la bipyridine au niveau SCF. Les fonctions d'ondes ont été moyennées sur les états les plus bas d'une symétrie (pour les calculs en C_s : 4 racines dans A′ et 2 dans A″) et d'une mutliplicité de spin donnée (singulet ou triplet). Les 32 orbitales de cœur des atomes de la deuxième rangée ont été gelées, et autant de virtuelles supprimées. De même pour les calculs MS-CASPT2, mais cette fois ce sont 62 orbitales virtuelles, dont l'énergie dépassait 2,5 hartree, qui ont été supprimées. Une correction de *level shift* a également été appliquée pour supprimer les états intrus. Les caractéristiques des calculs MR-SDCI sont détaillées plus loin, au paragraphe 3.4.

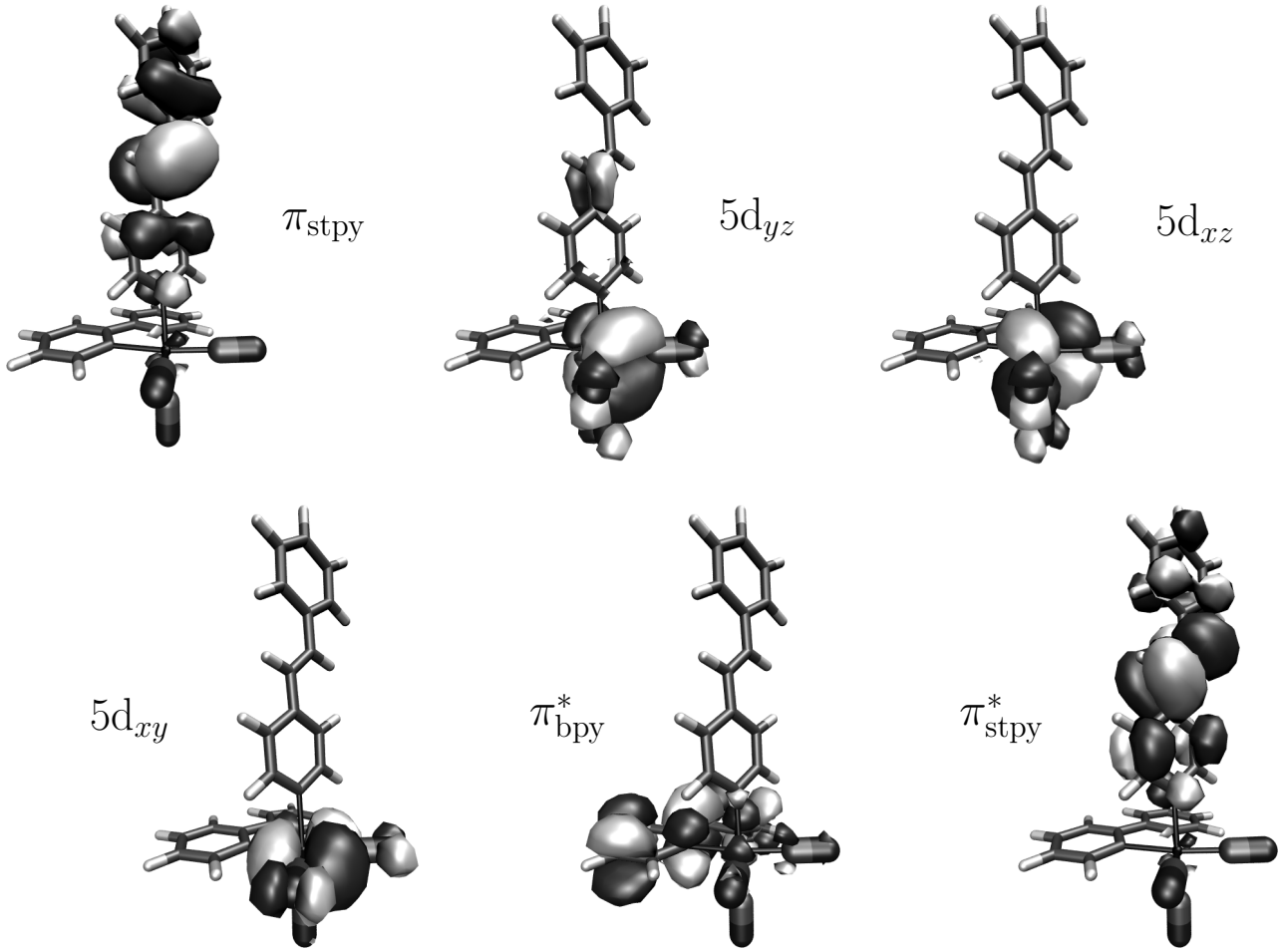


FIG. 3.11 – *Espace actif de 8 électrons dans 9 orbitales (les* d′ *ne sont pas représentées).*

3.3 Études préliminaires

Des calculs préliminaires ont été effectués, avant d'entamer l'étude des états excités de $[\mathrm{Re(CO)_3(bpy)(stpy)}]^+$: des optimisations de géométrie, des tests de bases de fonctions gaussiennes, et une première exploration qualitative du spectre électronique.

3.3.1 Optimisations de géométries

Les optimisations de géométrie ont permis de mettre en évidence l'existence de trois conformères de rotation pour l'isomère *trans* et quatre pour l'isomère *cis*, qui sont représentés sur la figure 3.12 (ou quatre et huit en comptant les images dans un miroir). La différence d'énergie est de l'ordre de 27 kJ.mol^{-1} entre les deux isomères. Quelques valeurs de distances et d'angles caractéristiques sont reportées dans la table 3.1. La géométrie de la sphère de coordination du rhénium est octaédrique, et ne change pas entre les formes *trans* et *cis*. La seule déformation est due à la bipyridine pour laquelle l'angle N–Re–N vaut 74° environ. Ces paramètres géométriques sont cohérents avec la structure cristallographique du surfactant de la figure 3.3 [64]. Les longueurs des liaisons de coordination calculées sont plus grandes de moins de 0,03 Å.

La *trans*-styrylpyridine est plane dans le complexe, comme la 2-*trans*-styrylpyridine ou la 2,6-di-*trans*-styrylpyridine non coordinées étudiées par diffraction des rayons X [82]. La longueur de la double liaison centrale, identique dans les deux isomères, est calculée entre 1,358 et 1,359 Å. Cette valeur est conforme aux données cristallographiques [83] ou résultant d'optimisations CASSCF [84, 85] rapportées pour le stilbène, comprises entre 1,35 et 1,36 Å. Elle est bien plus grande que la valeur de 1,312 Å typique d'une double liaison *trans* non conjuguée [86].

En passant de l'espèce *trans* à l'espèce *cis*, les distances entre les groupes aromatiques et la liaison éthylénique augmentent très légèrement, d'un peu plus de 0,01 Å, ce qui pourrait traduire une faible diminution de la conjugaison par rapport à la forme *trans*. La liaison avec le cycle pyridinique (C16–C19) est plus courte que celle avec le cycle benzénique (C20–C21), très proche de la valeur typique de 1,470 Å pour ce type de liaison, reliant un groupement aromatique à une double liaison [86]. Ceci pourrait indiquer que la conjugaison est

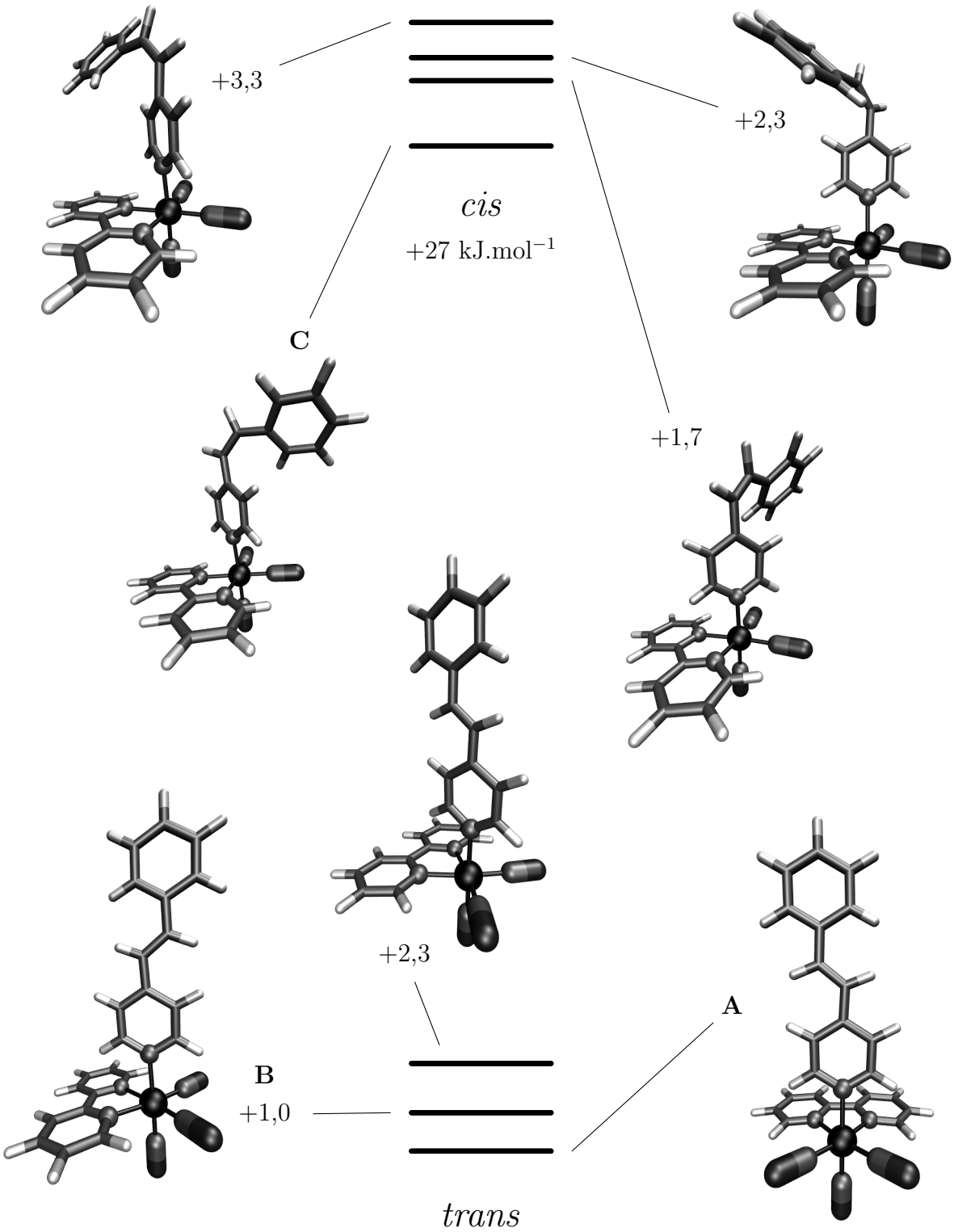


FIG. 3.12 – *Optimisations de géométrie des isomères* trans *et* cis *de [Re(CO)$_3$(bpy)(stpy)]$^+$: les différences d'énergie sont exprimées en kJ.mol^{-1} et relatives, pour chaque isomère, au conformère le plus stable.*

plus importante du côté du cycle pyridinique, ce que semblent confirmer les angles de torsion qui valent entre 25° et 27° pour C17–C16–C19–C20, et entre 35° et 37° pour C19–C20–C21–C22. Enfin, l'angle de torsion de la liaison éthylénique dans la forme *cis* vaut 10° environ.

TAB. 3.1 – *Longueurs de liaisons et angles de valence caractéristiques de [Re(CO)$_3$(bpy)(stpy)]$^+$ (en angstroms et en degrés ; la numérotation des atomes reprend celle de la figure 3.3 ;* cis-*stilbène* cf. *réf. [85]).*

	formes *trans*	formes *cis*	rayons X fig. 3.3	*cis*-stilb. CASSCF
Re–N1	2,202–2,205	2,202–2,206	2,177(4)	
Re–N2	2,202–2,205	2,202–2,206	2,176(6)	
Re–N3	2,245–2,249	2,246–2,251	2,219(4)	
Re–C1	1,943–1,945	1,943–1,945	1,928(7)	
Re–C2	1,951	1,951	1,927(9)	
Re–C3	1,951	1,951	1,927(9)	
N1–Re–N2	74,4–74,6	74,4–74,6	75,0(2)	
N1–Re–C3	97,5–97,8	97,4–97,9	99,4(2)	
N1–Re–C4	97,5–97,8	97,4–97,9	98,6(2)	
C1–Re–C3	90,6–89,8	90,7–89,7	86,9(3)	
C19–C20	**1,358–1,359**	**1,358–1,359**	**1,320(8)**	**1,352**
C20–C21	1,459	1,471–1,472		1,488
C16–C19	1,453	1,464–1,465		1,488
C16–C19–C20	126	131		
C19–C20–C21	127	131–132		
C16–C19–C20–C21	9–10	9–10		
C17–C16–C19–C20	0	35–37		43,5
C19–C20–C21–C22	0	25–27		43,5

Ces déformations de la *cis*-styrylpyridine sont dues à l'encombrement stérique des deux cycles et diminuent la conjugaison entre ceux-ci et la liaison éthylénique, comparé à la *trans*-styrylpyridine.

3.3.2 Tests de bases de fonctions gaussiennes

Pour les calculs d'états excités des complexes de métaux de transition, le choix des bases de fonctions gaussiennes doit tenir compte des différentes configurations électroniques du métal dans la molécule excitée, ainsi que du niveau de la méthode employée [7, 87, 88]. D'un autre côté, avec un composé comme $[Re(CO)_3(bpy)(stpy)]^+$ qui compte 52 atomes, le coût de calcul risque vite d'exploser avec une base étendue. Il faut donc trouver un compromis entre la qualité et la faisabilité du calcul.

Les bases d'orbitales naturelles [81, 89–91] sont connues pour donner de bons résultats au niveau CASSCF, CASPT2 et MR-SDCI, mais ne sont pas disponibles pour les éléments de la troisième rangée. Les potentiels effectifs de cœur relativistes, tels que les pseudopotentiels de Dolg et coll. [37, 80, 92] ou les potentiels modèles *ab initio* de Seijo et coll. [93–96], constituent une bonne alternative. Ils combinent deux avantages : une économie de temps machine, puisque les électrons de cœur ne sont pas pris en compte explicitement, et surtout l'inclusion des effets relativistes scalaires.

Nous avons choisi de tester différentes bases sur le complexe modèle $[Re(CO)_3(bpy)(NHCH_2)]^+$ avant d'entamer l'étude de $[Re(CO)_3(bpy)(stpy)]^+$ proprement dite. La géométrie est dérivée du conformère C_s noté B sur la figure 3.12. Les bases de fonctions gaussiennes testées sont listées dans la table 3.2. Pour le rhénium, où les effets relativistes sont importants, le pseudopotentiel de Dolg et coll. a été utilisé dans tous les cas. Pour chaque base, un calcul CASSCF avec 8 électrons dans 14 orbitales, moyenné sur les 10 états $^1A'$ les plus bas, a été effectué,

complété par un MS-CASPT2 avec un *level shift* de 0,2 hartree. Les résultats sont représentés sur la figure 3.13.

Avec les bases ANO-S et DZP les résultats sont quasi identiques. Au niveau CASSCF, les configurations contribuant le plus à chaque état sont les mêmes, et leurs poids respectifs sont très semblables. Pour un état excité donné, la différence d'énergie d'une base à l'autre est

TAB. 3.2 – *Détail des bases de fonctions gaussiennes testées. Les tableaux indiquent pour chaque base : les primitives et les contractées par atome, leur nombre, ainsi que les totaux pour la molécule ; le nombre d'électrons compris dans le pseudopotentiel, s'il y a lieu ; les références bibliographiques.*

ECP [37, 80] 432/227

At.	Nb	GTO		CGTO		él.
Re	1	8s 7p 6d	59	6s 5p 3d	36	60
C	14	4s 4p	16	2s 2p	8	2
N	3	4s 4p	16	2s 2p	8	2
O	3	4s 5p	19	2s 3p	11	2
H	11	4s	4	2s	2	

ANO-S [81] 963/338

At.	Nb	GTO		CGTO		él.
Re	1	8s 7p 6d	59	6s 5p 3d	36	60
C	14	10s 6p 3d	43	3s 2p 1d	14	
N	3	10s 6p 3d	43	3s 2p 1d	14	
O	3	10s 6p 3d	43	3s 2p 1d	14	
H	11	4s	4	2s	2	

DZP [38] 683/358

At.	Nb	GTO		CGTO		él.
Re	1	8s 7p 6d	59	6s 5p 3d	36	60
C	14	9s 5p 1d	29	4s 2p 1d	15	
N	3	9s 5p 1d	29	4s 2p 1d	15	
O	3	9s 5p 1d	29	4s 2p 1d	15	
H	11	4s	4	2s	2	

ECP-P [37, 80] 532/327

At.	Nb	GTO		CGTO		él.
Re	1	8s 7p 6d	59	6s 5p 3d	36	60
C	14	4s 4p 1d	21	2s 2p 1d	13	2
N	3	4s 4p 1d	21	2s 2p 1d	13	2
O	3	4s 5p 1d	24	2s 3p 1d	16	2
H	11	4s	4	2s	2	

cc-pVDZ [97] 623/338

At.	Nb	GTO		CGTO		él.
Re	1	8s 7p 6d	59	6s 5p 3d	36	60
C	14	9s 4p 1d	26	3s 2p 1d	14	
N	3	9s 4p 1d	26	3s 2p 1d	14	
O	3	9s 4p 1d	26	3s 2p 1d	14	
H	11	4s	4	2s	2	

de 150 cm^{-1} en moyenne, la plus grande déviation n'atteignant pas le double de cette valeur, sachant qu'une erreur par rapport à l'expérience de 1 000 cm^{-1} est généralement attendue avec cette méthode. Il en va de même au niveau MS-CASPT2, où seule une inversion entre les états quasi dégénérés 6 et 7 est à noter. Avec la base cc-pVDZ, les résultats sont assez proches de ceux obtenus avec les deux premières bases. En revanche, avec la base ECP-P au niveau CASSCF, la nature des états calculés change quelque peu par rapport aux trois bases précédentes, et les différences d'énergie pour un état donné sont un peu plus marquées. Enfin, avec la base ECP la nature de la majorité des états est complètement changée.

Ces comparaisons montrent que des fonctions de polarisation sont indispensables sur les ligands. Comme l'indique l'analyse des orbitales moléculaires, ces fonctions sont nécessaires pour décrire correctement les intéractions dπ-pπ avec le métal, et donc les états excités à transfert de charge. L'exemple de $HRe(CO)_5$ [5] montre par contre que l'ajout de fonctions de type f sur le métal n'est pas aussi crucial. Par la suite, nous avons conservé la base ANO-S pour les calculs CASSCF et la base DZP pour les calculs TD-DFT : toutes deux donnent des résultats quasi identiques, mais l'un des programmes mis en œuvre est plus performant avec les contractions généralisées, tandis que l'autre est plus adapté aux contractions segmentées.

3.3.3 Première exploration du spectre

La table 3.3 présente les états excités singulets et triplets de $[Re(CO)_3(bpy)(stpy)]^+$ calculés par TD-DFT. L'allure générale du spectre est la même pour les deux isomères. Trois singulets à transfert de charge du métal vers la bipyridine se situent entre 21 500 et 25 000 cm^{-1} : les deux plus hauts sont quasi dégénérés ; le troisième a une force d'oscillateur significative, qui vaut entre 0,058 et 0,099 suivant le conformère.

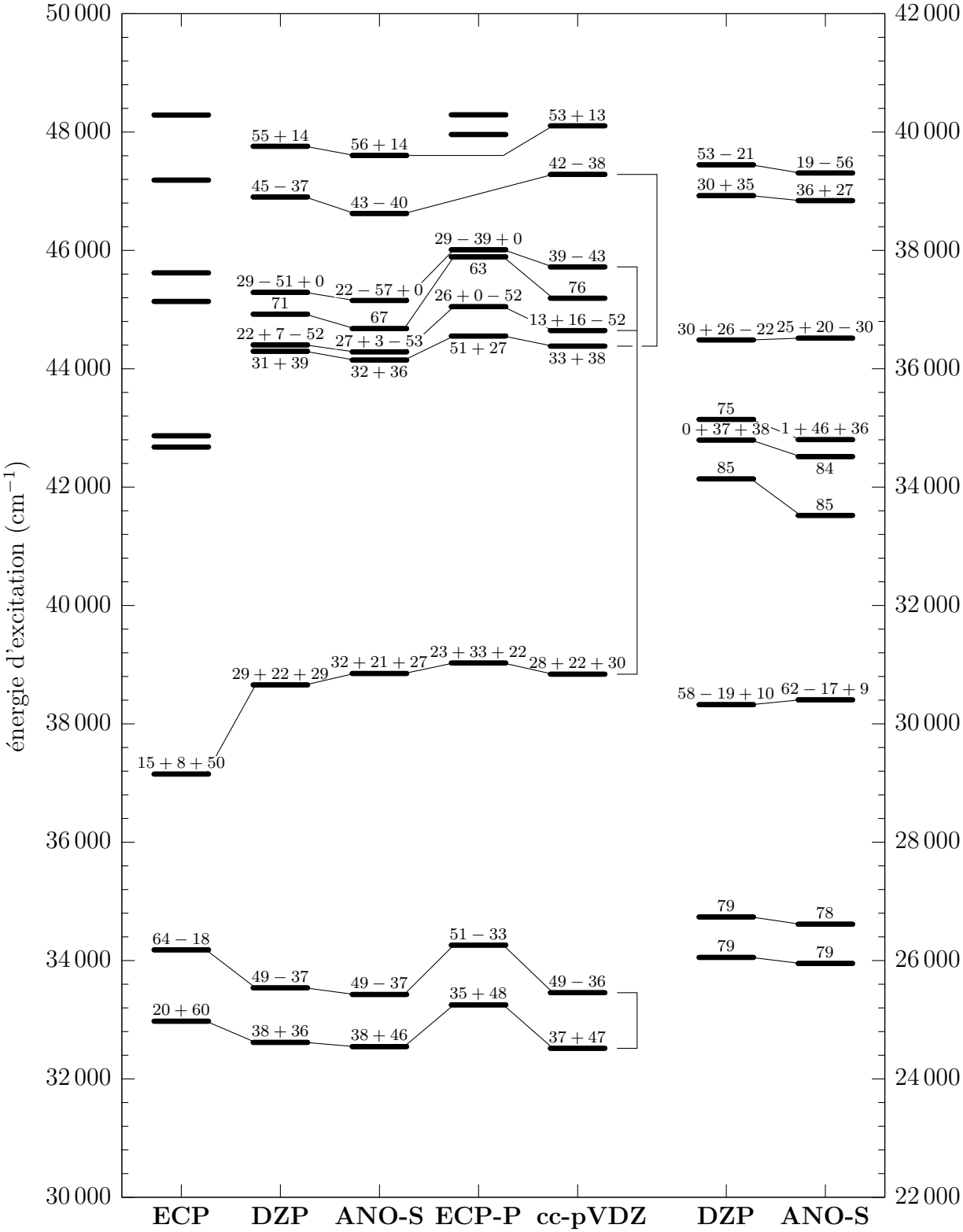


FIG. 3.13 – *Résultats des tests de bases de fonctions gaussiennes sur [Re(CO)$_3$(bpy)(NHCH$_2$)]$^+$: calculs CASSCF à gauche et MS-CASPT2 à droite ; les états de même nature sont reliés par un trait fin ; pour chaque état le poids (en pourcentage) et la phase des configurations principales est indiquée ; les traits verticaux relient les états décrits par des combinaisons linéaires des mêmes configurations.*

TAB. 3.3 – *États excités TD-DFT de $[Re(CO)_3(bpy)(stpy)]^+$ (énergies en cm^{-1} et forces d'oscillateur).*

	Isomère *trans*				Isomère *cis*	
États excités	*forme A*		*forme B*		*forme C*	
^{3}IL (stpy)	16 470		16 450		17 940	
^{3}LLCT (stpy→bpy)	18 070		17 610		18 850	
^{1}LLCT (stpy→bpy)	**18 520**	0,012 6	**17 900**	0,000 8	**19 320**	0,014 7
^{3}MLCT (Re→bpy)	20 240		21 000		20 350	
^{3}MLCT (Re→bpy)	21 680		21 300		21 750	
^{1}MLCT (Re→bpy)	21 690	0,002 5	22 020	0,001 9	21 830	0,002 4
^{3}MLCT (Re→bpy)	22 980		22 970		23 110	
^{1}MLCT (Re→bpy)	23 160	0,008 8	23 090	0,013 4	23 290	0,015 6
^{1}MLCT (Re→bpy)	**23 620**	0,065 5	**23 850**	0,098 9	**23 610**	0,057 7
^{3}IL (bpy)	24 790		24 590		24 800	
^{3}LLCT (stpy→bpy)	25 180		25 000		24 870	
^{1}LLCT (stpy→bpy)	25 210	0,000 3	25 000	0,000 0	24 880	0,000 0
^{1}LLCT (stpy→bpy)	26 030	0,176 5	25 880	0,000 9	27 030	0,030 7
^{1}IL (stpy)	**26 730**	0,966 3	**26 270**	1,109 5	**25 740**	0,377 9

Autour de 26 000 cm^{-1} l'absorption la plus importante, avec une force d'oscillateur entre 0,966 et 1,110 pour les formes *trans* et de 0,378 pour la forme *cis*, est due à un état centré sur la styrylpyridine, principalement caractérisé par une excitation localisée au niveau de la double liaison centrale. Cet état est en partie mélangé avec un état à transfert de charge de la styrylpyridine vers la bipyridine, un peu plus bas que lui en énergie pour l'espèce *trans* et un peu plus haut pour l'espèce *cis*. Un autre état à transfert de charge entre ces deux ligands est calculé vers 25 000 cm^{-1} avec une force d'oscillateur nulle. Pour finir, l'état

singulet le plus bas en énergie prédit par la TD-DFT, vers 18 000 cm^{-1} environ, est aussi à transfert de charge de la styrylpyridine vers la bipyridine. Sa force d'oscillateur, qui vaut environ 0,013 pour les formes A et C, n'est pas négligeable.

Comparées au spectre expérimental de $[Re(CO)_3(bpy)(\textit{trans}\text{-stpy})]^+$ (fig. 3.9), les énergies obtenues pour les bandes des formes A et B sont beaucoup plus basses : pour les états métal-ligand et intra-ligand elles se trouvent, respectivement pour ces deux formes, à 23 620 et 23 850 cm^{-1} (423 et 419 nm), et à 27 730 et 26 270 cm^{-1} (374 et 380 nm). Néanmoins, la différence d'un ordre de grandeur entre les forces d'oscillateur de ces états [66] est confirmée. Pour ce qui est de l'état à transfert de charge de la styrylpyridine vers la bipyridine, tout en bas du spectre théorique TD-DFT, rien dans les expériences pompe-sonde [67] n'indique sa présence. Mais il faut rappeler que la description des états à transfert de charge en TD-DFT, avec les fonctionnelles standard, est d'autant plus problématique que l'étendue spatiale de la délocalisation électronique est grande [22, 23]. L'existence réelle de cette bande est donc à envisager avec circonspection.

3.4 Spectre d'absorption électronique

Comme $[Re(CO)_3(bpy)(stpy)]^+$ est une molécule de grande taille, nous avons choisi de commencer l'étude par le conformère B — le seul à posséder un élément de symétrie — pour bénéficier de temps de calcul plus raisonnables.

3.4.1 Résultats CASSCF/MS-CASPT2

Les résultats CASSCF et MS-CASPT2 sont reportés dans la table 3.4 et sur la figure 3.14. Ils ont été obtenus avec l'espace actif de 8 électrons

dans 9 orbitales décrit précédemment (fig. 3.11). La présence des orbitales π_{stpy}, π^*_{stpy} et π^*_{bpy} devrait garantir que cet espace actif est à même de décrire les transitions observées expérimentalement. Ces orbitales sont de plus très proches de celles impliquées dans les simples excitations de la TD-DFT.

Au niveau CASSCF, l'état singulet intra-ligand de la styrylpyridine, vers 38 000 cm^{-1} environ, possède à nouveau la force d'oscillateur la plus forte : 1,512 soit, là encore, un ordre de grandeur au-dessus de celles des deux états à transfert de charge du métal vers la bipyridine, situés autour de 33 000 cm^{-1} et quasi dégénérés, qui valent 0,140 et 0,209. Comme pour la TD-DFT, ces deux derniers états sont plus hauts que le premier singulet à transfert de charge du métal vers la bipyridine, spectroscopiquement inactif. Mais une différence majeure avec les résultats précédents est l'absence d'états à transfert de charge de la styrylpyridine vers la bipyridine dans la partie basse du spectre. En revanche, deux états de cette nature, un singulet et un triplet, se trouvent vers 37 000 cm^{-1} juste en-dessous du singulet localisé sur la styrylpyridine. À 25 550 cm^{-1} enfin, l'état le plus bas est le triplet correspondant

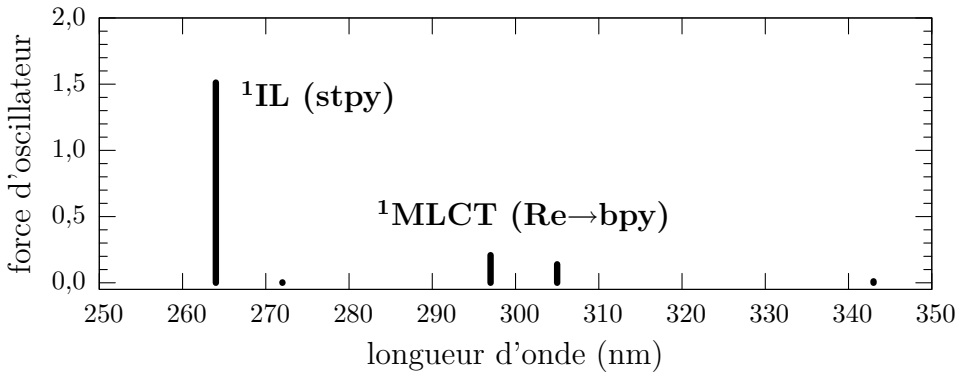


FIG. 3.14 – *Spectre d'absorption CASSCF de [Re(CO)₃(bpy)(stpy)]⁺ (forme* trans *B).*

TAB. 3.4 – *États excités CASSCF et MS-CASPT2 de la forme* trans *B de [Re(CO)$_3$(bpy)(stpy)]$^+$ (longueurs d'onde en nm et énergies en cm^{-1} ; CASPT2 avec un* level shift *de 0,1 hartree).*

États excités			CASSCF			MS-CASPT2	
		config. principale	λ	*énergie*	f	λ	*énergie*
^{3}IL	a^{3}A′	$\pi_{\mathrm{stpy}} \rightarrow \pi^*_{\mathrm{stpy}}$ (92 %)		25 550			20 990
^{3}MLCT	b^{3}A′	$5\mathrm{d}_{yz} \rightarrow \pi^*_{\mathrm{bpy}}$ (81 %)		26 470			24 190
^{3}MLCT	c^{3}A′	$5\mathrm{d}_{x^2-y^2} \rightarrow \pi^*_{\mathrm{bpy}}$ (81 %)		28 000			25 990
^{3}MLCT	a^{3}A″	$5\mathrm{d}_{xz} \rightarrow \pi^*_{\mathrm{bpy}}$ (90 %)		28 790			23 170
^{1}MLCT	a^{1}A″	$5\mathrm{d}_{xz} \rightarrow \pi^*_{\mathrm{bpy}}$ (91 %)	343	29 140	0.011	425	23 550
^{1}MLCT	b^{1}A′	$5\mathrm{d}_{x^2-y^2} \rightarrow \pi^*_{\mathrm{bpy}}$ (60 %)	**305**	**32 830**	0.140	**387**	**25 840**
		$5\mathrm{d}_{yz} \rightarrow \pi^*_{\mathrm{bpy}}$ (33 %)					
^{1}MLCT	c^{1}A′	$5\mathrm{d}_{x^2-y^2} \rightarrow \pi^*_{\mathrm{bpy}}$ (34 %)	**297**	**33 700**	0.209	**373**	**26 800**
		$5\mathrm{d}_{yz} \rightarrow \pi^*_{\mathrm{bpy}}$ (59 %)					
^{3}LLCT	b^{3}A″	$\pi_{\mathrm{stpy}} \rightarrow \pi^*_{\mathrm{bpy}}$ (88 %)		36 670			28 190
^{1}LLCT	b^{1}A″	$\pi_{\mathrm{stpy}} \rightarrow \pi^*_{\mathrm{bpy}}$ (89 %)	272	36 810	0.003	352	28 400
^{1}IL	d^{1}A′	$\pi_{\mathrm{stpy}} \rightarrow \pi^*_{\mathrm{stpy}}$ (91 %)	**264**	**37 950**	1.512	**432**	**23 130**

au singulet intra-ligand localisé sur la double liaison de la styrylpyridine. Tous deux sont séparés de plus de 12 000 cm^{-1} : cet écart est très grand comparé aux autres différences d'énergie entre singulet et triplet de même nature, dans cette molécule et dans les composés des métaux de transition en général, mais est typique des transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ dans une molécule organique comme la styrylpiridine.

L'introduction de la corrélation dynamique au niveau MS-CASPT2 amène une diminution des énergies d'excitation, comprise entre 5 600 et 8 500 cm^{-1} pour les singulets et entre 2 300 et 8 500 cm^{-1} pour les

triplets. Une exception notable cependant, la baisse atteint près de 15 000 cm^{-1} pour l'état singulet intra-ligand de la styrylpyridine, qui se retrouve à 23 000 cm^{-1} environ, seulement 2 000 cm^{-1} au-dessus du triplet intra-ligand. Cela signifierait alors que la coordination de la *trans*-styrylpyridine au chromophore $[Re(CO)_3(bpy)(stpy)]^+$ entraînerait une diminution importante, jusque dans le domaine du visible, de l'énergie de l'état excité singulet par lequel la photoisomérisation *trans*→*cis* a lieu dans la molécule libre. Le rôle du centre métallique ne serait donc pas, comme semblent le montrer les résultats expérimentaux, de rendre accessible le mécanisme par le triplet, à partir d'un état singulet à transfert de charge du rhénium vers la bipyridine.

Mais les méthodes perturbationnelles nécessitent une bonne fonction d'onde à l'ordre zéro : la correction de *level shift*, destinée à supprimer les états intrus des solutions CASPT2, peut également servir à vérifier la qualité de la fonction d'onde CASSCF. La figure 3.15 montre l'évolution des énergies d'excitation CASPT2 en fonction du *level shift*. La plupart de celles-ci sont stables, ne présentant qu'une faible dépendance linéaire par rapport à la correction appliquée. Par contre, pour les deux états intra-ligand de la styrylpyridine, l'énergie d'excitation ne cesse d'augmenter. Le *level shift* élimine les configurations dont l'énergie est proche de celle de la référence, non pas par dégénérescence accidentelle comme pour des états intrus, mais parce que ces configurations participent à la description physique des états excités. Elles auraient donc dues être incluses dans le CASSCF. La baisse spectaculaire de l'énergie du singulet intra-ligand de la styrylpyridine au niveau MS-CASPT2 est donc sujette à caution.

Des études sur le stilbène, au même niveau de théorie, ont montré la nécessité d'inclure l'ensemble du système π de cette molécule dans l'espace actif [84, 85, 98] : l'idéal est de corréler les 14 électrons π dans les 7 orbitales liantes et les 7 anti-liantes. À défaut, plusieurs espaces actifs, un peu plus réduits et destinés à décrire des états spécifiques,

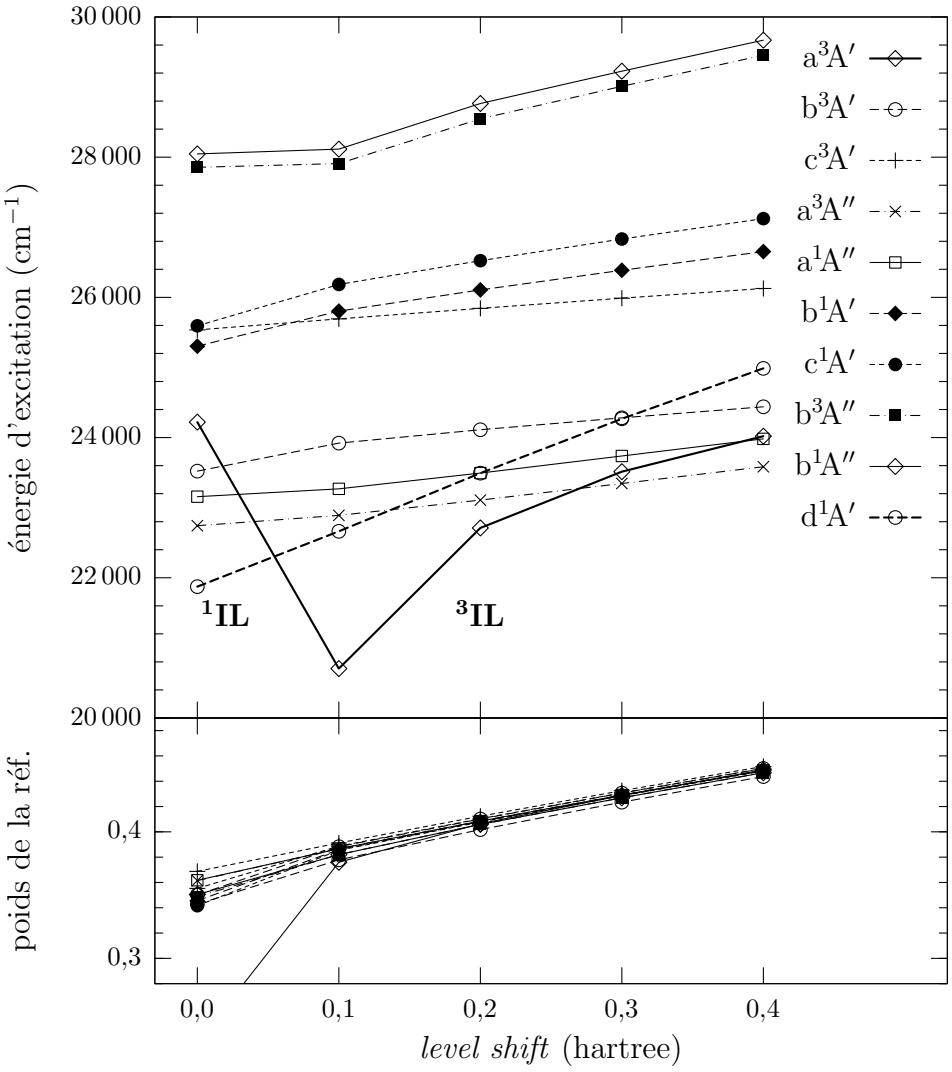


FIG. 3.15 – *Énergies d'excitation CASPT2 vers les états* ^{1}A′ *et poids de la référence CASSCF en fonction du* level shift.

ont été utilisés avec succès ; ou bien encore des espaces RASSCF. Dans le cas de $[Re(CO)_3(bpy)(stpy)]^+$ pour effectuer des calculs moyennés, la nécessité d'inclure en plus les orbitales 5d du métal, les d′ de corrélation, ainsi que les orbitales π et π^* de la bipyridine aboutit à un espace idéal très grand. Pour l'instant, une demi-douzaine d'essais différents d'agrandissement de l'espace actif, ainsi que des calculs RASSCF, et l'emploi d'orbitales locales, n'ont rien donné de probant.

3.4.2 Résultats CASSCF/MR-SDCI

Si les fonctions d'ondes CASSCF sont d'une qualité insuffisante pour la méthode MS-CASPT2, leurs orbitales peuvent servir de point de départ pour des calculs MR-SDCI. Malheureusement, ceux-ci sont encore beaucoup plus chers, en plus de ne pas être *size-consistent*, et ne seront possibles pour $[Re(CO)_3(bpy)(stpy)]^+$ qu'en restreignant la génération des simples et doubles excitations à un petit nombre de configurations de référence, à partir d'un nombre limité d'orbitales moléculaires.

Les résultats MR-SDCI pour les états $^1A'$ sont présentés sur la figure 3.16 et dans la table 3.5. Dans ces calculs, les excitations ont été autorisées vers les 222 premières virtuelles, les 178 autres dont l'éner-

TAB. 3.5 – *Énergies MR-SDCI absolues en hartree avec correction ACPF (dans le même ordre de gauche à droite que sur la figure 3.16).*

États	CASSCF	MR-SDCI		
Fond.	-1 461.240 9	-1 461.282 4	-1 461.637 4	-1 458.691 5
^{1}MLCT	-1 461.091 4	-1 461.124 6	-1 461.483 6	-1 458.532 1
^{1}MLCT	-1 461.087 4	-1 461.121 2	-1 461.480 5	-1 458.528 7
^{1}IL	-1 461.068 0	-1 461.112 1	-1 461.472 8	-1 458.520 9

gie dépassait 1,25 hartree ont été supprimées. Dans un premier temps, toutes les 113 orbitales inactives du CASSCF ont été gelées. Cette méthode s'est avérée donner des résultats proches du CASPT2 dans l'étude des états excités de certains petits complexes de métaux de transition [99–102]. En effet dans ces cas-là, la corrélation dynamique liée aux excitations depuis les liaisons σ ou π des ligands semble être du même ordre de grandeur pour l'état fondamental et les états excités de ces composés, et n'a donc que peu d'effet sur des différences d'énergies. Les configurations de référence pour chaque état ont été sélectionnées

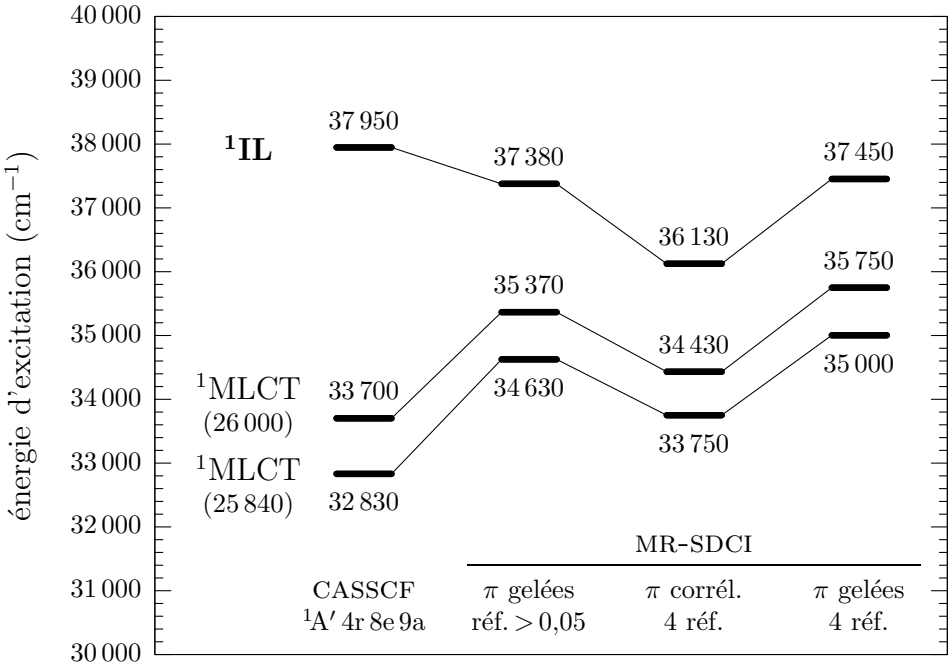


FIG. 3.16 – *Énergies d'excitation MR-SDCI vers les états* ^{1}A′ *de la forme* trans *B (correction ACPF ; valeurs MS-CASPT2 entre parenthèses).*

en intégrant, au fur et à mesure de calculs successifs et jusqu'à convergence de cette procédure, celles dont le coefficient dépassait 0,05 dans la fonction d'onde MR-SDCI, soit une douzaine au total par état.

Par rapport au CASSCF, l'ordre des états ainsi obtenus reste cette fois-ci identique. Mais malheureusement les énergies d'excitation, toujours loin des valeurs expérimentales, augmentent de plus de 1 500 cm^{-1} pour les états à transfert de charge, là où le CASPT2 amenait une baisse de 7 000 cm^{-1} à peu près, et diminue à peine pour l'état intra-ligand. Dans un deuxième temps, les simples et doubles excitations à partir des orbitales π de la bipyridine et de la styrylpyridine ont été prises en compte (sauf la plus basse de la bipyridine, soit 102 orbitales gelées). Le contrecoup étant que seules les quatre configurations principales de l'état fondamental et des trois états excités (*cf.* tab. 3.4) ont pu être utilisées comme référence. Les énergies d'excitation diminuent un peu, mais l'effet n'est pas non plus spectaculaire. Le dernier calcul, où les orbitales π sont à nouveau gelées, semble montrer que la réduction du nombre de références n'est pas à incriminer. Mais dans ce dernier cas, les approximations sont si radicales que les énergies absolues sont beaucoup plus élevées qu'au niveau CASSCF (tab. 3.5). Finalement la solution consisterait peut-être à augmenter la taille de l'espace des virtuelles, mais le coût de l'opération serait prohibitif.

3.5 Photoisomérisation

L'étude du spectre d'absorption électronique de $[Re(CO)_3(bpy)(st\text{-}py)]^+$ montre que des calculs CASSCF permettent d'obtenir une description qualitativement correcte des états excités de la molécule, même si les énergies sont surestimées. Nous avons donc choisi de poursuivre avec cette méthode pour étudier l'évolution des états excités en fonction de la torsion de la double liaison centrale de la styrylpyridine. Cette

''jb-these'' --- 2004/10/12 --- 19:54 --- page 95 --- #101

déformation est la coordonnée de réaction principale, mais d'autres jouent certainement un rôle important dans la photoisomérisation : en particulier la rotation autour des deux liaisons avec les cycles benzénique et pyridinique, dont la torsion angulaire vaut environ 35° dans la forme *cis*, ou encore l'élongation de la double liaison, ou un mouvement de pyramidalisation des carbones [98, 103–105]. Mais puisqu'il s'agit d'obtenir une représentation qualitative, ces modes secondaires peuvent être négligés.

Les calculs ont été menés cette fois-ci à partir du conformère *trans* A, dont la géométrie a été déformée en variant pas à pas l'angle de torsion de la double liaison. Le même espace actif que pour l'étude du spectre, 8 électrons dans 9 orbitales, a été employé, et toujours en moyennant sur 5 ou 6 racines. La figure 3.17 montre l'évolution des états excités en fonction de l'angle de torsion de la liaison éthylénique. À 0° la forme *trans* A présente un spectre similaire à celui du conformère B (tab. 3.4). Parmi les trois singulets à transfert de charge du rhénium vers la bipyridine, l'état responsable de l'absorption initiale, qui est cette fois le plus bas en énergie et reste dégénéré avec l'un des autres états, se situe autour de 30 000 cm^{-1} avec une force d'oscillateur de 0,237. L'état singulet intra-lingand de la styrylpyridine, bien au-dessus à 38 000 cm^{-1} environ, n'a pas bougé et sa force d'oscillateur vaut 1,711.

La rotation de la double liaison de la styrylpyridine entraîne une augmentation de l'énergie de l'état fondamental et des états singulets et triplets à transfert de charge du métal vers la bipyridine. Autour de 60° l'état singulet intra-ligand semble présenter une barrière d'énergie, comme dans le cas du stilbène. Quant au triplet intra-ligand, il reste stable quel que soit l'angle de torsion. La nature liante des états à transfert de charge le long de la coordonnée de réaction confirme leur implication seulement au début du processus photochimique, avant que la double liaison ne commence à tourner.

''jb-these'' --- 2004/10/12 --- 19:54 --- page 96 --- #102

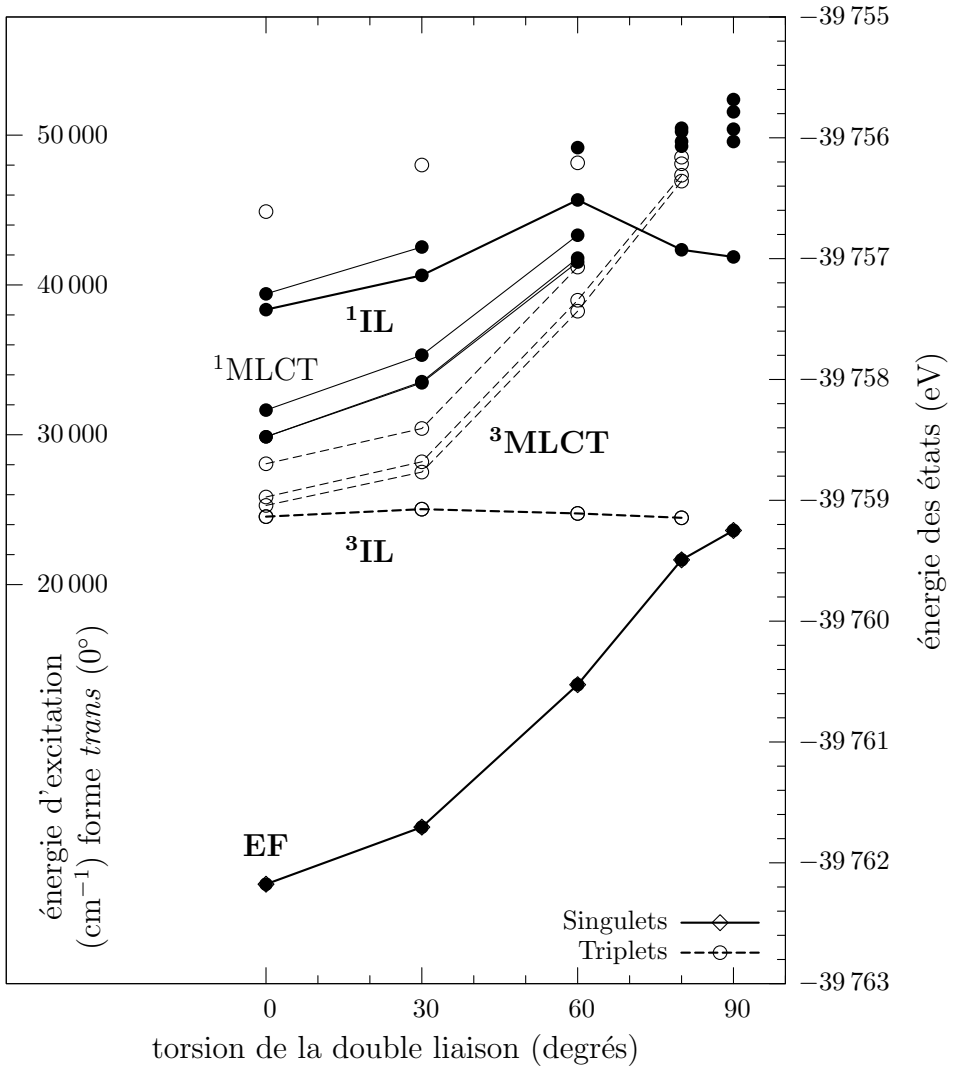


FIG. 3.17 – *États excités CASSCF de [Re(CO)$_3$(bpy)(stpy)]$^+$ en fonction de l'angle de torsion de la liaison éthylénique.*

	Config. / 0°	Struct. VB / 90°	0°	30°	60°	80°	90°	100°	120°
EF	$^1\lvert\pi_{\text{stpy}}\pi_{\text{stpy}}\rangle$			92	+59	+23		+20	+59
	$^1\lvert\pi_{\text{stpy}}\pi^*_{\text{stpy}}\rangle$	$^1\lvert p_{C19}p_{C20}\rangle$			+34	+70	93	−73	−35
^{1}IL	$^1\lvert\pi_{\text{stpy}}\pi_{\text{stpy}}\rangle$	$^1\lvert p^2_{C19}\rangle$		93	+34	+70	93	+73	+35
	$^1\lvert\pi_{\text{stpy}}\pi^*_{\text{stpy}}\rangle$				−59	−23		+20	+59
^{3}IL	$^3\lvert\pi_{\text{stpy}}\pi^*_{\text{stpy}}\rangle$	$^3\lvert p_{C19}p_{C20}\rangle$	93	93	93	94	94	94	

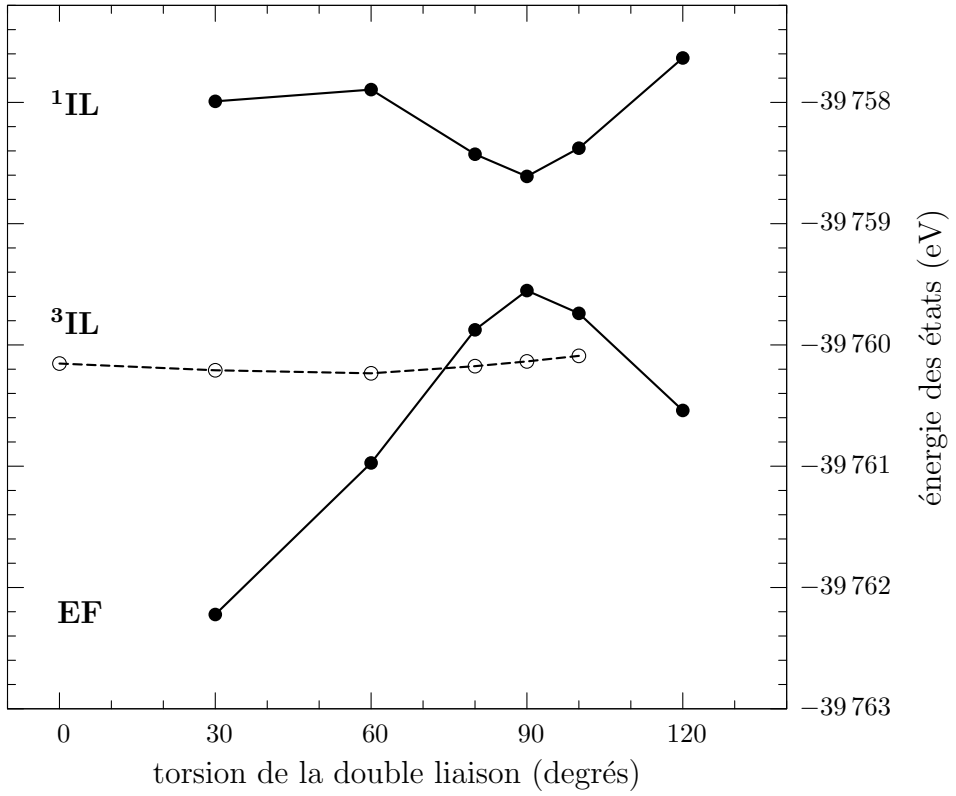


FIG. 3.18 – *État fondamental, singulet et triplet intra-ligand : la table donne les poids des configurations principales (en pourcentage).*

Pour décrire plus précisément les deux états intra-ligand de la styrylpyridine, d'autres calculs CASSCF ont été effectués, avec le même espace actif : des calculs moyennés sur deux racines pour l'état fondamental et le singulet, et des calculs avec une seule racine pour le triplet. Les courbes obtenues ainsi que la fonction d'onde sont présentées sur la figure 3.18. À 90° le triplet a une énergie inférieure à celle de l'état fondamental. Pour cette géométrie, ce dernier présente un croisement évité avec le singulet : à 0° ces deux états sont décrits, en terme d'orbitales moléculaires, respectivement par les configurations $^1|\pi_{\text{stpy}}\pi_{\text{stpy}}\rangle$ et $^1|\pi_{\text{stpy}}\pi^*_{\text{stpy}}\rangle$; à 90° où la liaison π n'existe plus, ils sont décrits, dans le vocabulaire de la théorie de la liaison de valence, respectivement par les structures covalente $^1|\text{p}_{\text{C19}}\text{p}_{\text{C20}}\rangle$ et ionique $^1|\text{p}^2_{\text{C19}}\rangle$.

Ces résultats permettent plusieurs hypothèses quant au mécanisme de la photoisomérisation *trans*→*cis* de $[\text{Re(CO)}_3\text{(bpy)(stpy)}]^+$ dans le visible (fig. 3.19). Tout d'abord l'absorption est le fait d'un état à

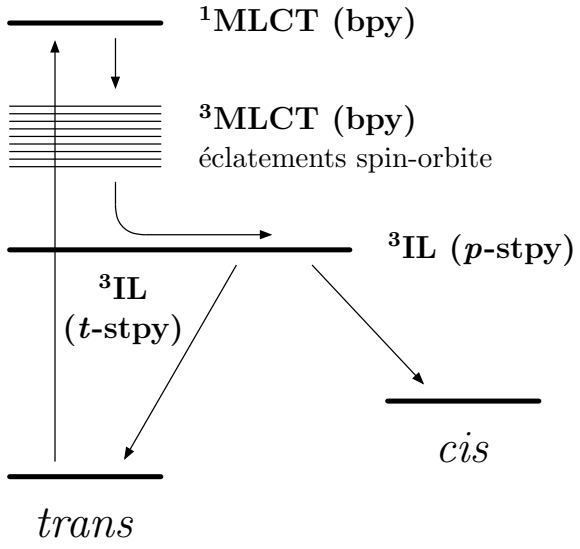


FIG. 3.19 – *Mécanisme proposé pour la photoisomérisation de [Re(CO)₃(bpy)(stpy)]⁺ d'après les calculs.*

''jb-these'' --- 2004/10/12 --- 19:54 --- page 99 --- #105

transfert de charge du rhénium vers la bipyridine. L'état singulet intra-ligand de la styrylpyridine est bien plus haut en énergie et ne joue donc pas de rôle. Ces états à transfert de charge singulets et triplets sont liants le long de la coordonnée de réaction, et leur énergie est supérieure mais proche de l'état triplet intra-ligand de la styrylpyridine : un peuplement de ces triplets depuis le singulet qui absorbe est donc probable. Dans cette région, le couplage spin-orbite induit certainement de nombreux éclatements, multipliant les possibilités d'évolution du système. Outre le passage sur le triplet intra-ligand de la styrylpyridine, différents mécanismes de désactivation sont possibles : une émission, mais celle-ci n'a pas été observée lors des expériences pompe-sonde [67] ; une désactivation thermique, cette voie étant réputée importante dans les styrylpyridines [77]. Une fois parvenue sur le triplet intra-ligand de la styrylpyridine, la molécule peut évoluer vers une géométrie où la liaison éthylénique forme un angle droit, et de là retourner à l'état fondamental pour donner l'un ou l'autre des isomères *trans* ou *cis*. Bien qu'elles ne puissent apporter d'informations sur la dynamique de la photoisomérisation, ces conclusions qualitatives rejoignent celles de l'étude expérimentale par spectroscopie résolue dans le temps (fig. 3.10).

3.6 Conclusion

Cette étude théorique montre que la photoisomérisation dans le visible du ligand styrylpyridine du complexe $[Re(CO)_3(bpy)(stpy)]^+$ a lieu par le mécanisme triplet existant dans la molécule organique. Celui-ci est rendu accessible depuis un état spectroscopique du chromophore $[Re(CO)_3(bpy)]^+$ à transfert de charge du rhénium vers la bipyridine. L'accès à l'état triplet intra-ligand de la styrylpyridine, qui va conduire à l'isomérisation, n'est pas direct mais est contrôlé par le mélange des nombreux états issus de l'éclatement spin-orbite des états à transfert

''jb-these'' --- 2004/10/12 --- 19:54 --- page 100 --- #106

de charge. La dynamique de la photoisomérisation semble donc gouvernée dans les premiers instants, une dizaine de picosecondes d'après les résultats expérimentaux, par l'évolution du système dans les environs immédiats de la région de Franck-Condon. Ensuite, la réaction suit le mécanisme de dissociation triplet propre à la styrylpyridine non coordinée.

Parmi les méthodes employées, la TD-DFT avec une fonctionnelle de la densité standard s'avère un outil exploratoire utile, sans être tout à fait fiable, prévoyant ici la présence d'un état excité qui n'existe pas. D'un autre côté, les méthodes multi-référentielles de la fonction d'onde fournissent une description qualitative correcte du système, mais peinent à donner des énergies quantitatives, en raison de la grande taille de la molécule.

La poursuite de l'étude du rôle du centre métallique dans ce processus photochimique suppose une meilleure description des états excités de $[\mathrm{Re(CO)_3(bpy)(stpy)}]^+$ dans la région de Franck-Condon. En particulier, l'utilisation de la méthode CASSCF et de méthodes d'interaction de configurations plus élaborées, couplées à des techniques de croissance linéaire du temps machine, pourrait permettre de mener à bien les calculs et d'obtenir des données quantitatives. Il faudra prendre en compte le couplage spin-orbite, dont l'effet est crucial dans les complexes des métaux de transition de la troisième rangée, ainsi que les effets de solvant, dont l'influence est grande sur les états excités à transfert de charge.

(jb-these -- 2004/10/12 -- 19:54 -- page 101 -- #107

.0024	-.0194	.0125	.0000	.2180	.0467	.0000	-.0020	.0000	.0000	.0012	-.0067	.0034	-.0141	-.0152	-.0000	.0000	-.0945	.4072	.0000	-.0868	-.0759
-.0011	.0003	-.0070	.0000	.0080	-.0340	.0000	-.1302	.0000	.0002	-.0205	-.0201	.0018	.0217	.0448	-.0052	-.6764	.0000	.0000	.3915	-.2386	.1470
.0044	.0053	-.2824	.2763	.0138	.4290	.4562	-.1363	.0001	.0017	-.0042	-.0083	-.0041	.0090	-.0231	-.0049	-.3288	.0000	.0000	-.1754	.0786	.4724
.0033	.0003	-.1437	.1567	.0057	-.1644	-.1654	.0529	.0001	.0013	-.0019	.0005	.0037	.0044	-.0036	.0019	-.2121	.0000	.0000	1.8305	-.3837	-.4488
-.0046	-.0052	-.2144	.2166	.0150	-.1510	-.0446	.0020	.0285	-.0109	.0000	.0409	.0512	-.0059	-.0668	.0000	.0000	.2460	-.2712	.0000	.0837	.0165
.0006	.0001	.0251	-.0378	.0107	.0544	.1140	-.0475	.0623	-.0236	.0000	.0877	.1507	-.0062	-.1787	.0000	.0000	.0989	-.2046	.0000	.0537	-.1081
-.0005	.0068	-.0245	.0237	.0035	-.0220	-.0130	-.0144	.0286	-.0114	.0000	.0500	.0091	-.0267	-.0644	.0000	.0000	-.0165	-.0100	.0000	-.0868	-.0759
-.0001	-.0017	.0012	-.0155	.0159	.0115	.0108	.0089	-.0656	.0296	.0000	-.1079	-.9408	.0362	.3173	.0000	.0000	-.0024	-.0021	.0000	-.2386	.1470
.0044	.0053	-.2824	-.2763	.0138	.4290	-.4562	-.1363	-.0278	.0007	.0000	-.0141	1.2203	.0286	.5997	.0000	.0000	-.7318	-1.4273	.0000	.0786	.4724
.0033	.0003	-.1437	-.1567	.0057	-.1644	.1654	.0529	-.0116	-.0050	.0000	-.0045	-.2203	-.0884	.0001	.0000	.0000	.0404	.0571	.0000	-.3837	-.4488
-.0046	-.0052	-.2144	-.2166	.0150	-.1510	.0446	.0020	-.0459	.0006	.0000	.0544	.0833	.0160	-.0367	.0000	.0000	-1.1939	-1.1592	.0000	-.0119	-.0104
.0006	.0001	.0251	.0378	.0107	.0544	-.1140	-.0475	-.1861	.0024	.0000	.2226	.4267	.0692	-.1848	.0000	-.2348	.0677	-.0374	.1958	.3092	.0930
-.0005	.0068	-.0245	-.0237	.0035	-.0220	.0130	-.0144	-.0136	.0045	.0000	.0280	-.4353	.0151	.1270	.0000	1.0137	-.4782	.2999	-2.0662	-.1861	.0024
-.0001	-.0017	.0012	.0155	.0159	.0115	-.0108	.0089	.0070	-.0588	.0000	-.0445	.9096	-.6158	.3487	.0000	.1373	.0088	-.0108	-.0585	-.0136	.0045
-.0001	-.0005	-.0273	.0000	-.4144	-.0599	.0000	-.2291	.0000	.0141	.0000	-.0186	-.0919	-.0966	.0567	.0000	.2418	.0131	-.1178	-.6914	.0070	-.0588
-.0012	.0006	.0171	.0000	.3706	.0922	.0000	.3208	-.2229	.0790	.0000	-.3247	-.1160	.1074	.8447	.0000	.0642	-.0784	-.1036	-.0452	.0000	.0141
-.0001	-.0001	.0118	.0000	.1870	-.0614	.0000	-.3536	-.0446	-.0031	.0000	-.2653	.5996	-.1427	.2989	.0000	-.1243	.4708	.6028	-.0957	-.2229	.0790
-.0003	.0003	.0023	.0000	.0418	-.0265	.0000	-.1751	-.0203	.0027	.0000	-.0046	.2052	-.0414	.1151	.0000	.2348	.0677	-.0374	-.1958	-.0446	-.0031
.0002	-.0006	-.0036	.0000	.0019	-.0104	.0000	-.0227	.0000	.0000	.0166	.0000	.0000	.0000	.0000	.0185	-1.0137	-.4782	.2999	2.0662	-.0203	.0027
-.0001	.0001	-.4144	.4168	.0263	-.1853	-.2307	.0744	.0000	.0000	.0530	.0000	.0000	.0000	.0000	.6950	-.1373	.0088	-.0108	.0585	.0000	.0000
-.0016	-.0002	.3596	-.3572	-.0305	.2685	.3157	-.0976	.0000	.0000	-.0080	.0000	.0000	.0000	.0000	-.0257	-.2418	.0131	-.1178	.6914	.0000	.0000
.0001	.0000	-.1851	.1861	.0122	.1896	.3364	-.1164	.0558	.0311	.0000	-.6058	-.7230	.8203	-1.1837	.0000	-.0067	.0036	.0141	-.0152	-.0040	-.0324
.0005	-.0003	-.0428	.0409	.0036	.0914	.1692	-.0597	.0373	.0051	.0000	.0152	.3741	.2998	-.0956	.0000	-.0201	.0018	.0217	-.0430	-.0052	.0588
-.0001	.0000	-.0012	.0067	.0036	.0141	.0152	-.0040	-.0034	-.0016	.0000	.0306	.4430	-.0474	.0217	.0000	-.0083	-.0041	.0090	-.0231	-.0049	-.7623
.0000	.0002	-.0205	.0201	.0018	.0217	.0430	-.0052	.1712	-.0635	.0000	-.0581	.1062	.1291	.1483	.0000	.0005	.0037	.0044	-.0036	.0019	.0940
.0001	.0017	-.0042	.0083	-.0041	.0090	.0231	-.0049	-.2901	.0741	.0000	.2978	-.3912	-.4018	-.5295	.0000	.0409	.0512	-.0059	-.0668	.0000	.0097
.0001	.0013	-.0019	-.0005	.0037	.0044	.0036	.0019	-.0001	-.0001	.0118	.0000	.1870	-.0614	.0000	-.3536	.0877	.1507	-.0062	-.1787	.0000	.4261
-.0001	.0001	-.4144	-.4168	.0263	-.1853	.2307	.0744	-.0003	.0003	.0023	.0000	.0418	-.0265	.0000	-.1751	.0500	.0091	-.0267	-.0644	.0000	1.2552
-.0016	-.0002	.3596	.3572	-.0305	.2685	-.3157	-.0976	.0002	-.0006	-.0036	.0000	.0019	-.0104	.0000	-.0227	-.1079	-.9408	.0362	.3173	.0000	.0000
.0001	.0000	-.1851	-.1861	.0122	.1896	-.3364	-.1164	-.0001	.0001	-.4144	.4168	.0263	-.1853	-.2307	.0744	-.0141	1.2203	.0286	.5997	.0000	.0000
.0005	-.0003	-.0428	-.0409	.0036	.0914	-.1692	-.0597	-.0016	-.0002	.3596	-.3572	-.0305	.2685	.3157	-.0976	-.0045	-.2203	-.0884	.0001	.0000	.0000
-.0001	.0000	-.0012	-.0067	.0036	.0141	-.0152	-.0040	.0001	.0000	-.1851	.1861	.0122	.1896	.3364	-.1164	.0544	.0833	.0160	-.0367	.0000	-.1161
.0000	.0002	-.0205	-.0201	.0018	.0217	-.0430	-.0052	.0005	-.0003	-.0428	.0409	.0036	.0914	.1692	-.0597	.2226	.4267	.0692	-.1848	.0000	-.0616
.0001	.0017	-.0042	-.0083	-.0041	.0090	-.0231	-.0049	-.0001	.0000	-.0012	.0067	.0036	.0141	.0152	-.0040	.0280	-.4353	.0151	.1270	.0000	-.0098
.0001	.0013	-.0019	.0005	.0037	.0044	-.0036	.0019	.0000	.0002	-.0205	.0201	.0018	.0217	.0430	-.0052	-.0445	.9096	-.6158	.3487	.0000	.0060
.0285	-.0109	.0000	.0409	.0512	-.0059	-.0668	.0000	.0001	.0017	-.0042	.0083	-.0041	.0090	.0231	-.0049	-.0186	-.0919	-.0966	.0567	.0000	-.6246
.0623	-.0236	.0000	.0877	.1507	-.0062	-.1787	.0000	.0001	.0013	-.0019	-.0005	.0037	.0044	.0036	.0019	-.3247	-.1160	.1074	.8447	.0000	.0287
.0286	-.0114	.0000	.0500	.0091	-.0267	-.0644	.0000	-.0001	.0001	-.4144	-.4168	.0263	-.1853	.2307	.0744	-.2653	.5996	-.1427	.2989	.0000	-.0177
-.0656	.0296	.0000	-.1079	-.9408	.0362	.3173	.0000	-.0016	-.0002	.3596	.3572	-.0305	.2685	-.3157	-.0976	-.0046	.2052	-.0414	.1151	.0000	-.0210
-.0278	.0007	.0000	-.0141	1.2203	.0286	.5997	.0000	.0001	.0000	-.1851	-.1861	.0122	.1896	-.3364	-.1164	.0000	.0000	.0000	.0000	.0185	1.4837
-.0116	-.0050	.0000	-.0045	-.2203	-.0884	.0001	.0000	.0005	-.0003	-.0428	-.0409	.0036	.0914	-.1692	-.0597	.0000	.0000	.0000	.0000	.6950	.0444
-.0459	.0006	.0000	.0544	.0833	.0160	-.0367	.0000	-.0001	.0000	-.0012	-.0067	.0036	.0141	-.0152	-.0040	.0000	.0000	.0000	.0000	-.0257	-.3187
-.1861	.0024	.0000	.2226	.4267	.0692	-.1848	.0000	.3556	-.0752	.0000	-.0362	.0528	.0362	.0723	.0000	-.6058	-.7230	.8203	-1.1837	.0000	.0319
-.0136	.0045	.0000	.0280	-.4353	.0151	.1270	.0000	.0000	-.0396	.0067	.0000	.0000	.0403	.0318	.0000	.0152	.3741	.2998	-.0956	.0000	.0095
.0070	-.0588	.0000	-.0445	.9096	-.6158	.3487	.0000	.0000	-.0709	-.0041	.0000	.0000	.1033	.0518	.0000	.0306	.4430	-.0474	.0217	.0000	-.1427
.0000	.0141	.0000	-.0186	-.0919	-.0966	.0567	.0000	.0000	-.1341	.0939	.0000	.0000	-.0114	.1171	.0000	-.0581	.1062	.1291	.1483	.0000	-.0414
-.2229	.0790	.0000	-.3247	-.1160	.1074	.8447	.0000	.0000	.9661	-.5549	.0000	.0000	.0624	-1.0003	.0000	.2978	-.3912	-.4018	-.5295	.0000	.0000
-.0446	-.0031	.0000	-.2653	.5996	-.1427	.2989	.0000	.0000	-3.0837	1.4836	.0000	.0000	.4159	4.6527	.0000	.0000	.1870	-.0614	.0000	-.3536	.0000
-.0203	.0027	.0000	-.0046	.2052	-.0414	.1151	.0000	.0000	.8521	-.4414	.0000	.0000	.0563	-1.4718	.0000	.0000	.0418	-.0265	.0000	-.1751	.0000
.0000	.0000	.0166	.0000	.0000	.0000	.0000	.0185	.0000	-.0057	.0043	.0000	.0000	-.0136	-.0136	.0000	.0000	.0019	-.0104	.0000	-.0227	.8203
.0000	.0000	.0530	.0000	.0000	.0000	.0000	.6950	.0000	-.0324	.0192	.0000	.0000	-.0646	-.0653	.0000	.4168	.0263	-.1853	-.2307	.0744	.2998
.0000	.0000	-.0080	.0000	.0000	.0000	.0000	-.0257	.0000	.0588	-.0056	.0000	.0000	.0412	.0484	.0000	-.3572	-.0305	.2685	.3157	-.0976	-.0474
.0558	.0311	.0000	-.6058	-.7230	.8203	-1.1837	.0000	.0000	-.7623	.3478	.0000	.0000	-2.2926	-2.4839	.0000	.1861	.0122	.1896	.3364	-.1164	.1291
.0373	.0051	.0000	.0152	.3741	.2998	-.0956	.0000	.0000	.0940	-.4970	.0000	.0000	.8572	1.2004	.0000	.0409	.0036	.0914	.1692	-.0597	-.4018
-.0034	-.0016	.0000	.0306	.4430	-.0474	.0217	.0000	.0000	.0097	-.0026	.0000	.0000	-.0333	.0096	.0000	.0067	.0036	.0141	.0152	-.0040	.1060
.1712	-.0635	.0000	-.0581	.1062	.1291	.1483	.0000	.0000	.4261	-.1253	.0000	.0000	.5989	.6870	.0000	.0201	.0018	.0217	.0430	-.0052	.0025
-.2901	.0741	.0000	.2978	-.3912	-.4018	-.5295	.0000	.0000	1.2552	-.5501	.0000	.0000	-.4945	.4072	.0000	.0083	-.0041	.0090	.0231	-.0049	.0165
.4368	-.1123	.0000	-.0579	-.0143	.1060	.1333	.0000	.3493	.0000	.0000	.0504	-.6764	.0000	.0000	.3915	-.0005	.0037	.0044	.0036	.0019	-.1081
-.1354	.0447	.0000	.1607	.2631	.0025	-.2313	.0000	.8860	.0000	.0000	-.2466	-.3288	.0000	.0000	-.1754	-.4168	.0263	-.1853	.2307	.0744	-.0759
-.0559	.0153	-.0207	-.0377	.0837	.0165	-.0716	.0190	1.3722	.0000	.0000	-.2656	-.2121	.0000	.0000	1.8305	.3572	-.0305	.2685	-.3157	-.0976	.1470
.0741	-.0221	-.0281	-.1093	.0537	-.1081	.0822	-.8775	.0000	-.1161	.0193	.0000	.0000	.2460	-.2712	.0000	-.1861	.0122	.1896	-.3364	-.1164	.4724
.1313	.0060	.0639	.0279	-.0868	-.0759	.0572	-.0938	.0000	-.0616	.0078	.0000	.0000	.0989	-.2046	.0000	-.0409	.0036	.0914	-.1692	-.0597	.3173
-.0586	.0042	.0174	.0572	-.2386	.1470	-.0588	.6671	.0000	-.0098	.0025	.0000	.0000	-.0165	-.0100	.0000	-.0067	.0036	.0141	-.0152	-.0040	.5997
-.0710	-.3063	-.3112	.0575	.0786	.4724	.0862	.5457	.0000	.0060	-.0381	.0000	.0000	-.0024	-.0021	.0000	-.0362	.0528	.0362	.0723	.0000	.0001
.0431	.1679	.1610	-.0309	-.3837	-.4488	-.1981	-.6176	.0000	-.6246	.6761	.0000	.0000	-.7318	-1.4273	.0000	.0000	.0000	.0403	.0318	.0000	-.0367
-.0559	.0153	.0207	-.0377	.0837	.0165	-.0716	-.0190	.0000	.0287	.0066	.0000	.0000	.0404	.0571	.0000	.0000	.0000	.1033	.0518	.0000	-.1848
.0741	-.0221	.0281	-.1093	.0537	-.1081	.0822	.8775	.0000	-.0177	.1882	.0000	.0000	-1.1939	-1.1592	.0000	.0000	.0000	-.0114	.1171	.0000	.1270
.1313	.0060	-.0639	.0279	-.0868	-.0759	.0572	.0938	.0800	-.0210	-.0128	.0046	-.2348	.0677	-.0374	.1958	.0000	.0000	.0624	-1.0003	.0000	.3487
-.0586	.0042	-.0174	.0572	-.2386	.1470	-.0588	-.6671	-.5645	1.4837	-.4838	.7443	1.0137	-.4782	.2999	-2.0662	.0000	.0000	.4159	4.6527	.0000	.0567
-.0710	-.3063	.3112	.0575	.0786	.4724	.0862	-.5457	-.0142	.0444	-.0174	-.0247	.1373	.0088	-.0108	-.0585	.0000	.0000	.0563	-1.4718	.0000	.8447
.0431	.1679	-.1610	-.0309	-.3837	-.4488	-.1981	.6176	.9418	-.3187	.0417	-.1497	.2418	.0131	-.1178	-.6914	.0000	.0000	-.0136	-.0136	.0000	.2989
.0554	-.0057	.0000	.0181	-.0119	-.0104	-.0385	.0000	-.0019	.0319	.1089	.0626	.0642	-.0784	-.1036	-.0452	.0000	.0000	-.0646	-.0653	.0000	.1151
-.1568	.0332	.0000	.0045	.3092	.0930	.0135	.0000	.1388	.0095	-.3517	-.3229	-.1243	.4708	.6028	-.0957	.0000	.0000	.0412	.0484	.0000	.0000
.3556	-.0752	.0000	-.0362	.0528	.0362	.0723	.0000	.5996	-.1427	.2989	.0000	.0000	-3.0837	1.4836	.0000	.0000	.0000	-2.2926	-2.4839	.0000	.0000
.0000	-.0396	.0067	.0000	.0000	.0403	.0318	.0000	.2052	-.0414	.1151	.0000	.0000	.8521	-.4414	.0000	.0000	.0000	.8572	1.2004	.0000	.0000
.0000	-.0709	-.0041	.0000	.0000	.1033	.0518	.0000	.0000	.0000	.0000	.0185	.0000	-.0057	.0043	.0000	.0000	.0000	-.0333	.0096	.0000	-1.1837
.0000	-.1341	.0939	.0000	.0000	-.0114	.1171	.0000	.0000	.0000	.0000	.6950	.0000	-.0324	.0192	.0000	.0000	.0000	.5989	.6870	.0000	-.0956
.0000	.9661	-.5549	.0000	.0000	.0624	-1.0003	.0000	.0000	.0000	.0000	-.0257	.0000	.0588	-.0056	.0000	.0000	.0000	-.4945	.4072	.0000	.0217
.0000	-3.0837	1.4836	.0000	.0000	.4159	4.6527	.0000	-.7230	.8203	-1.1837	.0000	.0000	-.7623	.3478	.0000	.0504	-.6764	.0000	.0000	.3915	.1483
.0000	.8521	-.4414	.0000	.0000	.0563	-1.4718	.0000	.3741	.2998	-.0956	.0000	.0000	.0940	-.4970	.0000	-.2466	-.3288	.0000	.0000	-.1754	-.5295
.0000	-.0057	.0043	.0000	.0000	-.0136	-.0136	.0000	.4430	-.0474	.0217	.0000	.0000	.0097	-.0026	.0000	-.2656	-.2121	.0000	.0000	1.8305	-.5501
.0000	-.0324	.0192	.0000	.0000	-.0646	-.0653	.0000	.1062	.1291	.1483	.0000	.0000	.4261	-.1253	.0000	.0000	.0000	.2460	-.2712	.0000	.0000
.0000	.0588	-.0056	.0000	.0000	.0412	.0484	.0000	-.3912	-.4018	-.5295	.0000	.0000	1.2552	-.5501	.0000	.0000	.0000	.0989	-.2046	.0000	-.0324
.0000	-.7623	.3478	.0000	.0000	-2.2926	-2.4839	.0000	-.0143	.1060	.1333	.0000	.3493	.0000	.0000	.0504	.0000	.0000	-.0165	-.0100	.0000	.0588
.0000	.0940	-.4970	.0000	.0000	.8572	1.2004	.0000	.2631	.0025	-.2313	.0000	.8860	.0000	.0000	-.2466	.0000	.0000	-.0024	-.0021	.0000	-.7623
.0000	.0097	-.0026	.0000	.0000	-.0333	.0096	.0000	.0837	.0165	-.0716	.0190	1.3722	.0000	.0000	-.2656	.0000	.0000	-.7318	-1.4273	.0000	.0940
.0000	.4261	-.1253	.0000	.0000	.5989	.6870	.0000	.0537	-.1081	.0822	-.8775	.0000	-.1161	.0193	.0000	.0000	.0000	.0404	.0571	.0000	.0097
.0000	1.2552	-.5501	.0000	.0000	-.4945	.4072	.0000	-.0868	-.0759	.0572	-.0938	.0000	-.0616	.0078	.0000	.0000	.0000	-1.1939	-1.1592	.0000	.4261
.3493	.0000	.0000	.0504	-.6764	.0000	.0000	.3915	-.2386	.1470	-.0588	.6671	.0000	-.0098	.0025	.0000	.0046	-.2348	.0677	-.0374	.1958	1.2552
.8860	.0000	.0000	-.2466	-.3288	.0000	.0000	-.1754	.0786	.4724	.0862	.5457	.0000	.0060	-.0381	.0000	.7443	1.0137	-.4782	.2999	-2.0662	.0000
1.3722	.0000	.0000	-.2656	-.2121	.0000	.0000	1.8305	-.3837	-.4488	-.1981	-.6176	.0000	-.6246	.6761	.0000	-.0247	.1373	.0088	-.0108	-.0585	.0000
.0000	-.1161	.0193	.0000	.0000	.2460	-.2712	.0000	.0837	.0165	-.0716	-.0190	.0000	.0287	.0066	.0000	-.1497	.2418	.0131	-.1178	-.6914	.0000
.0000	-.0616	.0078	.0000	.0000	.0989	-.2046	.0000	.0537	-.1081	.0822	.8775	.0000	-.0177	.1882	.0000	.0626	.0642	-.0784	-.1036	-.0452	-.1161
.0000	-.0098	.0025	.0000	.0000	-.0165	-.0100	.0000	-.0868	-.0759	.0572	.0938	.0800	-.0210	-.0128	.0046	-.3229	-.1243	.4708	.6028	-.0957	-.0616
.0000	.0060	-.0381	.0000	.0000	-.0024	-.0021	.0000	-.2386	.1470	-.0588	-.6671	-.5645	1.4837	-.4838	.7443	-.0019	-.0005	.0037	.0044	.0036	-.0098
.0000	-.6246	.6761	.0000	.0000	-.7318	-1.4273	.0000	.0786	.4724	.0862	-.5457	-.0142	.0444	-.0174	-.0247	-.4144	-.4168	.0263	-.1853	.2307	.0060
.0000	.0287	.0066	.0000	.0000	.0404	.0571	.0000	-.3837	-.4488	-.1981	.6176	.9418	-.3187	.0417	-.1497	.3596	.3572	-.0305	.2685	-.3157	-.6246
.0000	-.0177	.1882	.0000	.0000	-1.1939	-1.1592	.0000	-.0119	-.0104	-.0385	.0000	-.0019	.0319	.1089	.0626	-.1851	-.1861	.0122	.1896	-.3364	.0287
.0800	-.0210	-.0128	.0046	-.2348	.0677	-.0374	.1958	.3092	.0930	.0135	.0000	.1388	.0095	-.3517	-.3229	-.0428	-.0409	.0036	.0914	-.1692	-.0177
-.5645	1.4837	-.4838	.7443	1.0137	-.4782	.2999	-2.0662	-.1861	.0024	.0000	.2226	.4267	.0692	-.1848	.0000	-.0012	-.0067	.0036	.0141	-.0152	-.0210
-.0142	.0444	-.0174	-.0247	.1373	.0088	-.0108	-.0585	-.0136	.0045	.0000	.0280	-.4353	.0151	.1270	.0000	.0000	-.0362	.0528	.0362	.0723	1.4837
.9418	-.3187	.0417	-.1497	.2418	.0131	-.1178	-.6914	.0070	-.0588	.0000	-.0445	.9096	-.6158	.3487	.0000	.0067	.0000	.0000	.0403	.0318	.0444
-.0019	.0319	.1089	.0626	.0642	-.0784	-.1036	-.0452	.0000	.0141	.0000	-.0186	-.0919	-.0966	.0567	.0000	-.0041	.0000	.0000	.1033	.0518	-.3187
.1388	.0095	-.3517	-.3229	-.1243	.4708	.6028	-.0957	-.2229	.0790	.0000	-.3247	-.1160	.1074	.8447	.0000	.0939	.0000	.0000	-.0114	.1171	.0319
-.0800	-.0210	-.0128	-.0046	.2348	.0677	-.0374	-.1958	-.0446	-.0031	.0000	-.2653	.5996	-.1427	.2989	.0000	-.0019	-.0005	.0037	.0044	.0036	.0095
.5645	1.4837	-.4838	-.7443	-1.0137	-.4782	.2999	2.0662	-.0203	.0027	.0000	-.0046	.2052	-.0414	.1151	.0000	-.4144	-.4168	.0263	-.1853	.2307	-.1427
.0142	.0444	-.0174	.0247	-.1373	.0088	-.0108	.0585	.0000	.0000	.0166	.0000	.0000	.0000	.0000	.0185	.3596	.3572	-.0305	.2685	-.3157	-.0414
-.9418	-.3187	.0417	.1497	-.2418	.0131	-.1178	.6914	.0000	.0000	.0530	.0000	.0000	.0000	.0000	.6950	-.1851	-.1861	.0122	.1896	-.3364	.0000

(jb-these -- 2004/10/12 -- 19:54 -- page 102 -- #108

.0024	-.0194	.0125	.0000	.2180	.0467	.0000	-.0020	.0000	.0000	.0000	.0012	-.0067	.0034	-.0141	-.0152	-.0000	.0000	-.0945	.4072	.0000	-.0868	-.0759
-.0011	.0003	-.0070	.0000	.0080	-.0340	.0000	-.1302	.0000	.0002	-.0205	-.0201	.0018	.0217	1.0445	-.0052	-.6764	.0000	.0000	.3915	-.2386	.1470	
.0044	.0053	-.2824	.2763	.0138	.4290	.4562	-.1363	.0001	.0017	-.0042	-.0083	-.0041	.0090	-.0231	-.0049	-.3288	.0000	.0000	-.1754	.0786	.4724	
.0033	.0003	-.1437	.1567	.0057	-.1644	-.1654	.0529	.0001	.0013	-.0019	.0005	.0037	.0044	-.0036	.0019	-.2121	.0000	.0000	1.8305	-.3837	-.4488	
-.0046	-.0052	-.2144	.2166	.0150	-.1510	-.0446	.0020	.0285	-.0109	.0000	.0409	.0512	-.0059	-.0668	.0000	.0000	.2460	-.2712	.0000	.0837	.0165	
.0006	.0001	.0251	-.0378	.0107	.0544	.1140	-.0475	.0623	-.0236	.0000	.0877	.1507	-.0062	-.1787	.0000	.0000	.0989	-.2046	.0000	.0537	-.1081	
-.0005	.0068	-.0245	.0237	.0035	-.0220	-.0130	-.0144	.0286	-.0114	.0000	.0500	.0091	-.0267	-.0644	.0000	.0000	-.0165	-.0100	.0000	-.0868	-.0759	
-.0001	-.0017	.0012	-.0155	.0159	.0115	.0108	.0089	-.0656	.0296	.0000	-.1079	-.9408	.0362	.3173	.0000	.0000	-.0024	-.0021	.0000	-.2386	.1470	
.0044	.0053	-.2824	-.2763	.0138	.4290	-.4562	-.1363	-.0278	.0007	.0000	-.0141	1.2203	.0286	.5997	.0000	.0000	-.7318	-1.4273	.0000	.0786	.4724	
.0033	.0003	-.1437	-.1567	.0057	-.1644	.1654	.0529	-.0116	-.0050	.0000	-.0045	-.2203	-.0884	.0001	.0000	.0000	.0404	.0571	.0000	-.3837	-.4488	
-.0046	-.0052	-.2144	-.2166	.0150	-.1510	.0446	.0020	-.0459	.0006	.0000	.0544	.0833	.0160	-.0367	.0000	.0000	-1.1939	-1.1592	.0000	-.0119	-.0104	
.0006	.0001	.0251	.0378	.0107	.0544	-.1140	-.0475	-.1861	.0024	.0000	.2226	.4267	.0692	-.1848	.0000	-.2348	.0677	-.0374	.1958	.3092	.0930	
-.0005	.0068	-.0245	-.0237	.0035	-.0220	.0130	-.0144	-.0136	.0045	.0000	.0280	-.4353	.0151	.1270	.0000	1.0137	-.4782	.2999	-2.0662	-.1861	.0024	
-.0001	-.0017	.0012	.0155	.0159	.0115	-.0108	.0089	.0070	-.0588	.0000	-.0445	.9096	-.6158	.3487	.0000	.1373	.0088	-.0108	-.0585	-.0136	.0045	
-.0001	-.0005	-.0273	.0000	-.4144	-.0599	.0000	-.2291	.0000	.0141	.0000	-.0186	-.0919	-.0966	.0567	.0000	.2418	.0131	-.1178	-.6914	.0070	-.0588	
-.0012	.0006	.0171	.0000	.3706	.0922	.0000	.3208	-.2229	.0790	.0000	-.3247	-.1160	.1074	.8447	.0000	.0642	-.0784	-.1036	-.0452	.0000	.0141	
-.0001	-.0001	.0118	.0000	.1870	-.0614	.0000	-.3536	-.0446	-.0031	.0000	-.2653	.5996	-.1427	.2989	.0000	-.1243	.4708	.6028	-.0957	-.2229	.0790	
-.0003	.0003	.0023	.0000	.0418	-.0265	.0000	-.1751	-.0203	.0027	.0000	-.0046	.2052	-.0414	.1151	.0000	.2348	.0677	-.0374	-.1958	-.0446	-.0031	
.0002	-.0006	-.0036	.0000	.0019	-.0104	.0000	-.0227	.0000	.0000	.0166	.0000	.0000	.0000	.0000	.0185	-1.0137	-.4782	.2999	2.0662	-.0203	.0027	
-.0001	.0001	-.4144	.4168	.0263	-.1853	-.2307	.0744	.0000	.0000	.0530	.0000	.0000	.0000	.0000	.6950	-.1373	.0088	-.0108	.0585	.0000	.0000	
-.0016	-.0002	.3596	-.3572	-.0305	.2685	.3157	-.0976	.0000	.0000	-.0080	.0000	.0000	.0000	.0000	-.0257	-.2418	.0131	-.1178	.6914	.0000	.0000	
.0001	.0000	-.1851	.1861	.0122	.1896	.3364	-.1164	.0558	.0311	.0000	-.6058	-.7230	.8203	-1.1837	.0000	-.0067	.0036	.0141	-.0152	-.0040	-.0324	
.0005	-.0003	-.0428	.0409	.0036	.0914	.1692	-.0597	.0373	.0051	.0000	.0152	.3741	.2998	-.0956	.0000	-.0201	.0018	.0217	-.0430	-.0052	.0588	
-.0001	.0000	-.0012	.0067	.0036	.0141	.0152	-.0040	-.0034	-.0016	.0000	.0306	.4430	-.0474	.0217	.0000	-.0083	-.0041	.0090	-.0231	-.0049	-.7623	
.0000	.0002	-.0205	.0201	.0018	.0217	.0430	-.0052	.1712	-.0635	.0000	-.0581	.1062	.1291	.1483	.0000	.0005	.0037	.0044	-.0036	.0019	.0940	
.0001	.0017	-.0042	.0083	-.0041	.0090	.0231	-.0049	-.2901	.0741	.0000	.2978	-.3912	-.4018	-.5295	.0000	.0409	.0512	-.0059	-.0668	.0000	.0097	
.0001	.0013	-.0019	-.0005	.0037	.0044	.0036	.0019	-.0001	-.0001	.0118	.0000	.1870	-.0614	.0000	-.3536	.0877	.1507	-.0062	-.1787	.0000	.4261	
-.0001	.0001	-.4144	-.4168	.0263	-.1853	.2307	.0744	-.0003	.0003	.0023	.0000	.0418	-.0265	.0000	-.1751	.0500	.0091	-.0267	-.0644	.0000	1.2552	
-.0016	-.0002	.3596	.3572	-.0305	.2685	-.3157	-.0976	.0002	-.0006	-.0036	.0000	.0019	-.0104	.0000	-.0227	-.1079	-.9408	.0362	.3173	.0000	.0000	
.0001	.0000	-.1851	-.1861	.0122	.1896	-.3364	-.1164	-.0001	.0001	-.4144	.4168	.0263	-.1853	-.2307	.0744	-.0141	1.2203	.0286	.5997	.0000	.0000	
.0005	-.0003	-.0428	-.0409	.0036	.0914	-.1692	-.0597	-.0016	-.0002	.3596	-.3572	-.0305	.2685	.3157	-.0976	-.0045	-.2203	-.0884	.0001	.0000	.0000	
-.0001	.0000	-.0012	-.0067	.0036	.0141	-.0152	-.0040	.0001	.0000	-.1851	.1861	.0122	.1896	.3364	-.1164	.0544	.0833	.0160	-.0367	.0000	-.1161	
.0000	.0002	-.0205	-.0201	.0018	.0217	-.0430	-.0052	.0005	-.0003	-.0428	.0409	.0036	.0914	.1692	-.0597	.2226	.4267	.0692	-.1848	.0000	-.0616	
.0001	.0017	-.0042	-.0083	-.0041	.0090	-.0231	-.0049	-.0001	.0000	-.0012	.0067	.0036	.0141	.0152	-.0040	.0280	-.4353	.0151	.1270	.0000	-.0098	
.0001	.0013	-.0019	.0005	.0037	.0044	-.0036	.0019	.0000	.0002	-.0205	.0201	.0018	.0217	.0430	-.0052	-.0445	.9096	-.6158	.3487	.0000	.0060	
.0285	-.0109	.0000	.0409	.0512	-.0059	-.0668	.0000	.0001	.0017	-.0042	.0083	-.0041	.0090	.0231	-.0049	-.0186	-.0919	-.0966	.0567	.0000	-.6246	
.0623	-.0236	.0000	.0877	.1507	-.0062	-.1787	.0000	.0001	.0013	-.0019	-.0005	.0037	.0044	.0036	.0019	-.3247	-.1160	.1074	.8447	.0000	.0287	
.0286	-.0114	.0000	.0500	.0091	-.0267	-.0644	.0000	-.0001	.0001	-.4144	-.4168	.0263	-.1853	.2307	.0744	-.2653	.5996	-.1427	.2989	.0000	-.0177	
-.0656	.0296	.0000	-.1079	-.9408	.0362	.3173	.0000	-.0016	-.0002	.3596	.3572	-.0305	.2685	-.3157	-.0976	-.0046	.2052	-.0414	.1151	.0000	-.0210	
-.0278	.0007	.0000	-.0141	1.2203	.0286	.5997	.0000	.0001	.0000	-.1851	-.1861	.0122	.1896	-.3364	-.1164	.0000	.0000	.0000	.0000	.0185	1.4837	
-.0116	-.0050	.0000	-.0045	-.2203	-.0884	.0001	.0000	.0005	-.0003	-.0428	-.0409	.0036	.0914	-.1692	-.0597	.0000	.0000	.0000	.0000	.6950	.0444	
-.0459	.0006	.0000	.0544	.0833	.0160	-.0367	.0000	-.0001	.0000	-.0012	-.0067	.0036	.0141	-.0152	-.0040	.0000	.0000	.0000	.0000	-.0257	-.3187	
-.1861	.0024	.0000	.2226	.4267	.0692	-.1848	.0000	.3556	-.0752	.0000	-.0362	.0528	.0362	.0723	.0000	-.6058	-.7230	.8203	-1.1837	.0000	.0319	
-.0136	.0045	.0000	.0280	-.4353	.0151	.1270	.0000	.0000	-.0396	.0067	.0000	.0000	.0403	.0318	.0000	.0152	.3741	.2998	-.0956	.0000	.0095	
.0070	-.0588	.0000	-.0445	.9096	-.6158	.3487	.0000	.0000	-.0709	-.0041	.0000	.0000	.1033	.0518	.0000	.0306	.4430	-.0474	.0217	.0000	-.1427	
.0000	.0141	.0000	-.0186	-.0919	-.0966	.0567	.0000	.0000	-.1341	.0939	.0000	.0000	-.0114	.1171	.0000	-.0581	.1062	.1291	.1483	.0000	-.0414	
-.2229	.0790	.0000	-.3247	-.1160	.1074	.8447	.0000	.0000	.9661	-.5549	.0000	.0000	.0624	-1.0003	.0000	.2978	-.3912	-.4018	-.5295	.0000	.0000	
-.0446	-.0031	.0000	-.2653	.5996	-.1427	.2989	.0000	.0000	-3.0837	1.4836	.0000	.0000	.4159	4.6527	.0000	.0000	.1870	-.0614	.0000	-.3536	.0000	
-.0203	.0027	.0000	-.0046	.2052	-.0414	.1151	.0000	.0000	.8521	-.4414	.0000	.0000	.0563	-1.4718	.0000	.0000	.0418	-.0265	.0000	-.1751	.0000	
.0000	.0000	.0166	.0000	.0000	.0000	.0000	.0185	.0000	-.0057	.0043	.0000	.0000	-.0136	-.0136	.0000	.0000	.0019	-.0104	.0000	-.0227	.8203	
.0000	.0000	.0530	.0000	.0000	.0000	.0000	.6950	.0000	-.0324	.0192	.0000	.0000	-.0646	-.0653	.0000	.4168	.0263	-.1853	-.2307	.0744	.2998	
.0000	.0000	-.0080	.0000	.0000	.0000	.0000	-.0257	.0000	.0588	-.0056	.0000	.0000	.0412	.0484	.0000	-.3572	-.0305	.2685	.3157	-.0976	-.0474	
.0558	.0311	.0000	-.6058	-.7230	.8203	-1.1837	.0000	.0000	-.7623	.3478	.0000	.0000	-2.2926	-2.4839	.0000	.1861	.0122	.1896	.3364	-.1164	.1291	
.0373	.0051	.0000	.0152	.3741	.2998	-.0956	.0000	.0000	.0940	-.4970	.0000	.0000	.8572	1.2004	.0000	.0409	.0036	.0914	.1692	-.0597	-.4018	
-.0034	-.0016	.0000	.0306	.4430	-.0474	.0217	.0000	.0000	.0097	-.0026	.0000	.0000	-.0333	.0096	.0000	.0067	.0036	.0141	.0152	-.0040	.1060	
.1712	-.0635	.0000	-.0581	.1062	.1291	.1483	.0000	.0000	.4261	-.1253	.0000	.0000	.5989	.6870	.0000	.0201	.0018	.0217	.0430	-.0052	.0025	
-.2901	.0741	.0000	.2978	-.3912	-.4018	-.5295	.0000	.0000	1.2552	-.5501	.0000	.0000	-.4945	.4072	.0000	.0083	-.0041	.0090	.0231	-.0049	.0165	
.4368	-.1123	.0000	-.0579	-.0143	.1060	.1333	.0000	.3493	.0000	.0000	.0504	-.6764	.0000	.0000	.3915	-.0005	.0037	.0044	.0036	.0019	-.1081	
-.1354	.0447	.0000	.1607	.2631	.0025	-.2313	.0000	.8860	.0000	.0000	-.2466	-.3288	.0000	.0000	-.1754	-.4168	.0263	-.1853	.2307	.0744	-.0759	
-.0559	.0153	-.0207	-.0377	.0837	.0165	-.0716	.0190	1.3722	.0000	.0000	-.2656	-.2121	.0000	.0000	1.8305	.3572	-.0305	.2685	-.3157	-.0976	.1470	
.0741	-.0221	-.0281	-.1093	.0537	-.1081	.0822	-.8775	.0000	-.1161	.0193	.0000	.0000	.2460	-.2712	.0000	-.1861	.0122	.1896	-.3364	-.1164	.4724	
.1313	.0060	.0639	.0279	-.0868	-.0759	.0572	-.0938	.0000	-.0616	.0078	.0000	.0000	.0989	-.2046	.0000	-.0409	.0036	.0914	-.1692	-.0597	.3173	
-.0586	.0042	.0174	.0572	-.2386	.1470	-.0588	.6671	.0000	-.0098	.0025	.0000	.0000	-.0165	-.0100	.0000	-.0067	.0036	.0141	-.0152	-.0040	.5997	
-.0710	-.3063	-.3112	.0575	.0786	.4724	.0862	.5457	.0000	.0060	-.0381	.0000	.0000	-.0024	-.0021	.0000	-.0362	.0528	.0362	.0723	.0000	.0001	
.0431	.1679	.1610	-.0309	-.3837	-.4488	-.1981	-.6176	.0000	-.6246	.6761	.0000	.0000	-.7318	-1.4273	.0000	.0000	.0000	.0403	.0318	.0000	-.0367	
-.0559	.0153	.0207	-.0377	.0837	.0165	-.0716	-.0190	.0000	.0287	.0066	.0000	.0000	.0404	.0571	.0000	.0000	.0000	.1033	.0518	.0000	-.1848	
.0741	-.0221	.0281	-.1093	.0537	-.1081	.0822	.8775	.0000	-.0177	.1882	.0000	.0000	-1.1939	-1.1592	.0000	.0000	.0000	-.0114	.1171	.0000	.1270	
.1313	.0060	-.0639	.0279	-.0868	-.0759	.0572	.0938	.0800	-.0210	-.0128	.0046	-.2348	.0677	-.0374	.1958	.0000	.0000	.0624	-1.0003	.0000	.3487	
-.0586	.0042	-.0174	.0572	-.2386	.1470	-.0588	-.6671	-.5645	1.4837	-.4838	.7443	1.0137	-.4782	.2999	-2.0662	.0000	.0000	.4159	4.6527	.0000	.0567	
-.0710	-.3063	.3112	.0575	.0786	.4724	.0862	-.5457	-.0142	.0444	-.0174	-.0247	.1373	.0088	-.0108	-.0585	.0000	.0000	.0563	-1.4718	.0000	.8447	
.0431	.1679	-.1610	-.0309	-.3837	-.4488	-.1981	.6176	.9418	-.3187	.0417	-.1497	.2418	.0131	-.1178	-.6914	.0000	.0000	-.0136	-.0136	.0000	.2989	
.0554	-.0057	.0000	.0181	-.0119	-.0104	-.0385	.0000	-.0019	.0319	.1089	.0626	.0642	-.0784	-.1036	-.0452	.0000	.0000	-.0646	-.0653	.0000	.1151	
-.1568	.0332	.0000	.0045	.3092	.0930	.0135	.0000	.1388	.0095	-.3517	-.3229	-.1243	.4708	.6028	-.0957	.0000	.0000	.0412	.0484	.0000	.0000	
.3556	-.0752	.0000	-.0362	.0528	.0362	.0723	.0000	.5996	-.1427	.2989	.0000	.0000	-3.0837	1.4836	.0000	.0000	.0000	-2.2926	-2.4839	.0000	.0000	
.0000	-.0396	.0067	.0000	.0000	.0403	.0318	.0000	.2052	-.0414	.1151	.0000	.0000	.8521	-.4414	.0000	.0000	.0000	.8572	1.2004	.0000	.0000	
.0000	-.0709	-.0041	.0000	.0000	.1033	.0518	.0000	.0000	.0000	.0000	.0185	.0000	-.0057	.0043	.0000	.0000	.0000	-.0333	.0096	.0000	-1.1837	
.0000	-.1341	.0939	.0000	.0000	-.0114	.1171	.0000	.0000	.0000	.0000	.6950	.0000	-.0324	.0192	.0000	.0000	.0000	.5989	.6870	.0000	-.0956	
.0000	.9661	-.5549	.0000	.0000	.0624	-1.0003	.0000	.0000	.0000	.0000	-.0257	.0000	.0588	-.0056	.0000	.0000	.0000	-.4945	.4072	.0000	.0217	
.0000	-3.0837	1.4836	.0000	.0000	.4159	4.6527	.0000	-.7230	.8203	-1.1837	.0000	.0000	-.7623	.3478	.0000	.0504	-.6764	.0000	.0000	.3915	.1483	
.0000	.8521	-.4414	.0000	.0000	.0563	-1.4718	.0000	.3741	.2998	-.0956	.0000	.0000	.0940	-.4970	.0000	-.2466	-.3288	.0000	.0000	-.1754	-.5295	
.0000	-.0057	.0043	.0000	.0000	-.0136	-.0136	.0000	.4430	-.0474	.0217	.0000	.0000	.0097	-.0026	.0000	-.2656	-.2121	.0000	.0000	1.8305	-.5501	
.0000	-.0324	.0192	.0000	.0000	-.0646	-.0653	.0000	.1062	.1291	.1483	.0000	.0000	.4261	-.1253	.0000	.0000	.0000	.2460	-.2712	.0000	.0000	
.0000	.0588	-.0056	.0000	.0000	.0412	.0484	.0000	-.3912	-.4018	-.5295	.0000	.0000	1.2552	-.5501	.0000	.0000	.0000	.0989	-.2046	.0000	-.0324	
.0000	-.7623	.3478	.0000	.0000	-2.2926	-2.4839	.0000	-.0143	.1060	.1333	.0000	.3493	.0000	.0000	.0504	.0000	.0000	-.0165	-.0100	.0000	.0588	
.0000	.0940	-.4970	.0000	.0000	.8572	1.2004	.0000	.2631	.0025	-.2313	.0000	.8860	.0000	.0000	-.2466	.0000	.0000	-.0024	-.0021	.0000	-.7623	
.0000	.0097	-.0026	.0000	.0000	-.0333	.0096	.0000	.0837	.0165	-.0716	.0190	1.3722	.0000	.0000	-.2656	.0000	.0000	-.7318	-1.4273	.0000	.0940	
.0000	.4261	-.1253	.0000	.0000	.5989	.6870	.0000	.0537	-.1081	.0822	-.8775	.0000	-.1161	.0193	.0000	.0000	.0000	.0404	.0571	.0000	.0097	
.0000	1.2552	-.5501	.0000	.0000	-.4945	.4072	.0000	-.0868	-.0759	.0572	-.0938	.0000	-.0616	.0078	.0000	.0000	.0000	-1.1939	-1.1592	.0000	.4261	
.3493	.0000	.0000	.0504	-.6764	.0000	.0000	.3915	-.2386	.1470	-.0588	.6671	.0000	-.0098	.0025	.0000	.0046	-.2348	.0677	-.0374	.1958	1.2552	
.8860	.0000	.0000	-.2466	-.3288	.0000	.0000	-.1754	.0786	.4724	.0862	.5457	.0000	.0060	-.0381	.0000	.7443	1.0137	-.4782	.2999	-2.0662	.0000	
1.3722	.0000	.0000	-.2656	-.2121	.0000	.0000	1.8305	-.3837	-.4488	-.1981	-.6176	.0000	-.6246	.6761	.0000	-.0247	.1373	.0088	-.0108	-.0585	.0000	
.0000	-.1161	.0193	.0000	.0000	.2460	-.2712	.0000	.0837	.0165	-.0716	-.0190	.0000	.0287	.0066	.0000	-.1497	.2418	.0131	-.1178	-.6914	.0000	
.0000	-.0616	.0078	.0000	.0000	.0989	-.2046	.0000	.0537	-.1081	.0822	.8775	.0000	-.0177	.1882	.0000	.0626	.0642	-.0784	-.1036	-.0452	-.1161	
.0000	-.0098	.0025	.0000	.0000	-.0165	-.0100	.0000	-.0868	-.0759	.0572	.0938	.0800	-.0210	-.0128	.0046	-.3229	-.1243	.4708	.6028	-.0957	-.0616	
.0000	.0060	-.0381	.0000	.0000	-.0024	-.0021	.0000	-.2386	.1470	-.0588	-.6671	-.5645	1.4837	-.4838	.7443	-.0019	-.0005	.0037	.0044	.0036	-.0098	
.0000	-.6246	.6761	.0000	.0000	-.7318	-1.4273	.0000	.0786	.4724	.0862	-.5457	-.0142	.0444	-.0174	-.0247	-.4144	-.4168	.0263	-.1853	.2307	.0060	
.0000	.0287	.0066	.0000	.0000	.0404	.0571	.0000	-.3837	-.4488	-.1981	.6176	.9418	-.3187	.0417	-.1497	.3596	.3572	-.0305	.2685	-.3157	-.6246	
.0000	-.0177	.1882	.0000	.0000	-1.1939	-1.1592	.0000	-.0119	-.0104	-.0385	.0000	-.0019	.0319	.1089	.0626	-.1851	-.1861	.0122	.1896	-.3364	.0287	
.0800	-.0210	-.0128	.0046	-.2348	.0677	-.0374	.1958	.3092	.0930	.0135	.0000	.1388	.0095	-.3517	-.3229	-.0428	-.0409	.0036	.0914	-.1692	-.0177	
-.5645	1.4837	-.4838	.7443	1.0137	-.4782	.2999	-2.0662	-.1861	.0024	.0000	.2226	.4267	.0692	-.1848	.0000	-.0012	-.0067	.0036	.0141	-.0152	-.0210	
-.0142	.0444	-.0174	-.0247	.1373	.0088	-.0108	-.0585	-.0136	.0045	.0000	.0280	-.4353	.0151	.1270	.0000	.0000	-.0362	.0528	.0362	.0723	1.4837	
.9418	-.3187	.0417	-.1497	.2418	.0131	-.1178	-.6914	.0070	-.0588	.0000	-.0445	.9096	-.6158	.3487	.0000	.0067	.0000	.0000	.0403	.0318	.0444	
-.0019	.0319	.1089	.0626	.0642	-.0784	-.1036	-.0452	.0000	.0141	.0000	-.0186	-.0919	-.0966	.0567	.0000	-.0041	.0000	.0000	.1033	.0518	-.3187	
.1388	.0095	-.3517	-.3229	-.1243	.4708	.6028	-.0957	-.2229	.0790	.0000	-.3247	-.1160	.1074	.8447	.0000	.0939	.0000	.0000	-.0114	.1171	.0319	
-.0800	-.0210	-.0128	-.0046	.2348	.0677	-.0374	-.1958	-.0446	-.0031	.0000	-.2653	.5996	-.1427	.2989	.0000	-.0019	-.0005	.0037	.0044	.0036	.0095	
.5645	1.4837	-.4838	-.7443	-1.0137	-.4782	.2999	2.0662	-.0203	.0027	.0000	-.0046	.2052	-.0414	.1151	.0000	-.4144	-.4168	.0263	-.1853	.2307	-.1427	
.0142	.0444	-.0174	.0247	-.1373	.0088	-.0108	.0585	.0000	.0000	.0166	.0000	.0000	.0000	.0000	.0185	.3596	.3572	-.0305	.2685	-.3157	-.0414	
-.9418	-.3187	.0417	.1497	-.2418	.0131	-.1178	.6914	.0000	.0000	.0530	.0000	.0000	.0000	.0000	.6950	-.1851	-.1861	.0122	.1896	-.3364	.0000	

Conclusion

Ces travaux de chimie théorique ont permis de déterminer la structure géométrique de quatre complexes polyimines du ruthénium (II), ainsi que des deux isomères *trans* et *cis* de $[\mathrm{Re(CO)_3(bpy)(stpy)}]^+$ et de leurs conformères. Les bandes d'absorption des spectres électroniques de ces complexes à transfert de charge métal-ligand ont également été attribuées. Enfin, des hypothèses quant au mécanisme de la photodissociation de l'acétonitrile dans deux des composés du ruthénium ont été formulées, qui expliquent la différence de réactivité de ces deux molécules. De même pour le complexe du rhénium (I), le mécanisme proposé pour la photoisomérisation du ligand styrylpyridine dans le visible est en accord avec les résultats expérimentaux.

Cette thèse s'inscrit dans l'une des thématiques du Laboratoire de chimie quantique, l'étude des états excités des complexes des métaux de transition [106–109]. Plutôt que des composés modèles, elle concerne des molécules réellement synthétisées et étudiées par des expérimentateurs. Elle montre les limites actuelles des méthodes de la fonction d'onde pour les systèmes de grande taille. Elle témoigne aussi de failles de la théorie de la fonctionnelle de la densité pour le traitement des états excités à transfert de charge.

La suite envisagée pour ces études est l'évaluation des surfaces d'énergie potentielle des états électroniques excités de ces systèmes. Soit par l'emploi des nouvelles techniques de gradient de la fonction-

‘‘jb-these’’ --- 2004/10/12 --- 19:54 --- page 104 --- #110

nelle de la densité dépendante du temps, avec des fonctionnelles corrigées du défaut précité. Soit par l'utilisation de méthodes de la fonction d'onde adaptées aux molécules de grande taille. Ces calculs devront prendre en compte le couplage spin-orbite entre états excités, mais aussi les effets de solvant, en particulier sur les états à transfert de charge. Dans la lignée des travaux précédents ou actuels du groupe des états excités, des simulations de dynamique quantique des noyaux permettront alors une modélisation des réactions de photodissociation et de photoisomérisation rapportées dans ce mémoire de thèse.

Bibliographie

[1] D. M. Roundhill. *Photochemistry and photophysics of metal complexes*. New York, Plenum, 1994, *Modern inorganic chemistry*.

[2] A. Volger et H. Kunkely. Photoreactivity of metal-to-ligand charge transfer exited states. *Coord. Chem. Rev.*, 177 : 81–96, 1998.

[3] A. Vlček, Jr. Mechanistic roles of metal-to-ligand charge-transfer excited states in organomettalic photochemistry. *Coord. Chem. Rev.*, 177 : 219–256, 1998.

[4] A. Vlček, Jr. The life and times of excited states of organometallic and coordination compounds. *Coord. Chem. Rev.*, 200–202 : 933–977, 2000.

[5] J. Bossert, N. Ben Amor, A. Strich et C. Daniel. Electronic spectroscopy of $HRe(CO)_5$: A CASSCF/CASPT2 and TD-DFT study. *Chem. Phys. Lett.*, 342 : 617–624, 2001.

[6] P. E. Siegbahn. Electronic structure calculations for molecules containing transition metals. *Adv. Chem. Phys.*, 93 : 333–387, 1996.

[7] C. Daniel. Electronic spectroscopy and photoreactivity in transition metal complexes. *Coord. Chem. Rev.*, 238–239 : 143–166, 2003.

''jb-these'' --- 2004/10/12 --- 19:54 --- page 106 --- #112

[8] K. Pierloot. Calculations of electronic spectra of transition metal complexes. *In : Computational photochemistry*, éd. par M. Olivucci et J. Milch. Amsterdam, Elsevier, 2005.

[9] K. Andersson, M. Barysz, A. Bernhardsson, M. R. A. Blomberg, D. L. Cooper, M. P. Fülscher, C. de Graaf, B. A. Hess, G. Karlström, R. Lindh, P.-Å. Malmqvist, T. Nakajima, P. Neogrády, J. Olsen, B. O. Roos, B. Schimmelpfennig, M. Schütz, L. Seijo, L. Serrano-Andrés, P. E. M. Siegbahn, J. Stålring, T. Thorsteinsson, V. Veryazov et P.-O. Widmark. *Molcas Version 5.4*. Lund University, Sweden, 2002.

[10] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle et J. A. Pople. *Gaussian 98*. Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998.

[11] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima,

Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez et J. A. Pople. *Gaussian 03*. Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.

[12] B. O. Roos. The complete active space SCF method in a Fock-matrix-based super-CI formulation. *Int. J. Quantum Chem. Symp.*, 14 : 175–189, 1980.

[13] B. O. Roos, P. Taylor et E. M. Siegbahn. A complete active space SCF method (CASSCF) using a density matrix formulated super-CI approach. *Chem. Phys.*, 48 : 157–173, 1980.

[14] R. J. Gdanitz et R. Ahlrichs. The averaged coupled-pair functional (ACPF): A size-extensive modification of mr CI(SD). *Chem. Phys. Lett.*, 143 : 413–421, 1988.

[15] K. Andersson, P.-Å. Malmqvist, B. O. Roos, A. J. Sadlej et K. Wolinski. Second-order perturbation theory with a CASSCF reference function. *J. Phys. Chem.*, 94 : 5483–5488, 1990.

[16] K. Andersson, P.-Å. Malmqvist et B. O. Roos. Second-order perturbation theory with a complete active space self-consistent-field reference function. *J. Chem. Phys.*, 96 : 1218–1226, 1992.

[17] B. O. Roos, K. Andersson, M. P. Fülscher, L. Serrano-Andrés, K. Pierloot, M. Merchán et V. Molina. Applications of level shift

corrected perturbation theory in electronic spectroscopy. *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 388 : 257–276, 1996.

[18] B. O. Roos. Theoritical studies of electronically excited states of molecular systems using multiconfigurational perturbation theory. *Acc. Chem. Res.*, 32 : 137–144, 1999.

[19] P. K. The CASPT2 method in organic electronic spectroscopy: from ionic transition metal to covalent actinide complexes. *Mol. Phys.*, 101 : 2083–2094, 2003.

[20] B. O. Roos et K. Andersson. Multiconfigurational pertubation theory with level shift—the Cr_2 potential revisited. *Chem. Phys. Lett.*, 245 : 215–223, 1995.

[21] C. Jamorski, M. E. Casida et D. R. Salahub. Dynamic polarizabilities and excitation spectra from a molecular implementation of time-dependent density-functional response theory: N_2 as a case study. *J. Chem. Phys.*, 104 : 5134–5147, 1996.

[22] M. E. Casida, F. Gutierrez, J. Guan, F.-X. Gadea, D. Salahub et J.-P. Daudey. Charge-transfer correction for improved time-dependent local density approximation excited-state potential energy curves: Analysis within the two-level model with illustration for H_2 and LiH. *J. Chem. Phys.*, 113 : 7062–7071, 2000.

[23] O. Gritsenko et E. J. Baerends. Asymptotic correction of the exchange-correlation kernel of time-dependent density functional theory for long-range charge-transfer excitations. *J. Chem. Phys.*, 121 : 655–660, 2004.

[24] Molecular machines special issue. *Acc. Chem. Res.* volume 34, numéro 6, 2001.

[25] J.-P. Collin, C. Dietrich-Buchecker, P. Gaviña, M. C. Jimenez-Molero et J.-P. Sauvage. Shuttles and muscles: Linear molecular machines based on transition metals. *Acc. Chem. Res.*, 34 : 477–487, 2001.

''jb-these'' --- 2004/10/12 --- 19:54 --- page 109 --- #115

[26] C. Dietrich-Buchecker, M. Jimenez-Molero, V. Sartor et J.-P. Sauvage. Rotaxanes and catenanes as prototypes of molecular machines and motors. *Pure & Appl. Chem.*, 75 : 1383–1393, 2003.

[27] J.-C. Chambron, J.-P. Collin, V. Heitz, D. Jouvenot, J.-M. Kern, D. Pomeranc et J.-P. Sauvage. Rotaxanes and catenanes built around octahedral transition metals. *Eur. J. Org. Chem.*, 2004 : 1627–1638, 2004.

[28] A.-C. Laemmel, J.-P. Collin et J.-P. Sauvage. Efficient and selective photochemical labilization of a given bidentate ligand in mixed ruthenium (II) complexes of the $Ru(phen)_2L^{2+}$ and $Ru(bipy)_2L^{2+}$ family (L = sterically hindering chelate). *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1999 : 383–386, 1999.

[29] E. Baranoff, J.-P. Collin, Y. Furusho, A.-C. Laemmel et J.-P. Sauvage. A photochromic system based on photochemical or thermal chelate exchange on $Ru(phen)_2L^{2+}$ (L = diimine or dinitrile ligand. *Chem. Commun.*, 2000 : 1935–1936, 2000.

[30] J.-P. Collin, A.-C. Laemmel et J.-P. Sauvage. Photochemical expulsion of a $Ru(phen)_2$ unit from a macrocyclic receptor and its thermal reco-ordination. *New J. Chem.*, 25 : 22–24, 2001.

[31] A. Juris et V. Balzani. Ru(II) polypiridine complexes: photophysics, photochemistry, electrochemistry, and chemiluminescence. *Coord. Chem. Rev.*, 84 : 85–277, 1988.

[32] S. Bonnet, J.-P. Collin, N. Gruber, J.-P. Sauvage et E. R. Schofield. Photochemical and thermal synthesis and characterization of polypiridine ruthenium (II) complexes containing different ligands. *Dalton Trans.*, 2003 : 4654–4662, 2003.

[33] S. Bonnet, J.-P. Collin, J.-P. Sauvage et E. R. Schofield. Soumis à *Inorg. Chem.*

''jb-these'' --- 2004/10/12 --- 19:54 --- page 110 --- #116

[34] E. Baranoff, J.-P. Collin, J. Furusho, Y. Furusho, A.-C. Laemmel et J.-P. Sauvage. Photochemical or thermal chelate exchange in the ruthenium coordination sphere of complexes of the $Ru(phen)_2L^{2+}$ family (L = diimine or dinitrile ligands). *Inorg. Chem.*, 41 : 1215–1222, 2002.

[35] C. Lee, W. Yang et R. G. Parr. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B*, 37 : 785–789, 1988.

[36] A. D. Becke. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *J. Chem. Phys.*, 98 : 5648–5652, 1993.

[37] D. Andrae, U. Haeussermann, M. Dolg, H. Stoll et H. Preuß. Energy-adjusted *ab initio* pseudopotentials for the second and third row transition elements. *Theor. Chim. Acta*, 77 : 123–141, 1990.

[38] T. H. J. Dunning et P. J. Hay. Gaussian basis sets for molecular calculations. *In : Methods for electronic structure theory*, éd. par H. F. Schaefer III, chap. 1, p. 1–28. New York, Plenum, 1977.

[39] B. Durham, J. V. Caspar, J. K. Nagle et T. J. Meyer. Photochemistry of $[Ru(bpy)_3]^{2+}$. *J. Am. Chem. Soc.*, 104 : 4803–4810, 1982.

[40] M. Buchs et C. Daul. Geometry optimization and excited states of tris(2,2′-bipyridine)ruthenium(II) using density functional theory. *Chimia*, 52 : 163–166, 1998.

[41] N. H. Damrauer, G. Cerullo, A. Yeh, T. R. Boussie, C. V. Shank et J. K. McCusker. Femtosecond dynamics of excited-state evolution in $[Ru(bpy)_3]^{2+}$. *Science*, 275 : 54–57, 1997.

[42] M. Saes, C. Bressler, R. Abela, D. Grolimund, S. L. Johnson, P. A. Heinmann et M. Chergui. Observing photochemical transients by ultrafast X-ray absorption spectroscopy. *Phys. Rev. Letters*, 90 : 047403, 2003.

''jb-these'' --- 2004/10/12 --- 19:54 --- page 111 --- #117

[43] S. Tachiyashiki et K. Mizumachi. Mechanisms of the phosubstitution of ruthenium(II) polypyridine complexes: Formation of an intermediate with a monodentate polypyridine ligand and its reactions. *Coord. Chem. Rev.*, 132 : 113–120, 1994.

[44] S. Tachiyashiki, K. Nakamaru et K. Mizumachi. A long-lived intermediate with a unidentate dmbpy ligand in the photosubstitution of $[Ru(bpy)_2(dmbpy)]^{2+}$ (dmbpy = 3,3′-dimethyl-2,2′-bypiridine). *Chem. Lett.*, 1992 : 1119–1122, 1992.

[45] S. Tachiyashiki, H. Ikezawa et K. Mizumachi. Identification of an intermediate of the photosubstitution of ruthenium(II) diimine complex with a monodentate chelating ligand: ^{1}H NMR and HPLC evidence. *J. Am. Chem. Soc.*, 33 : 623–625, 1994.

[46] F.-F. Suen, S. W. Wilson, M. Pomerantz et J. L. Walsh. Photosubstitution reactions of terpyridine complexes of ruthenium (II). *Inorg. Chem.*, 28 : 786–791, 1989.

[47] C. R. Hecker, P. E. Fanwick et D. R. McMillin. Evidence for dissociative photosubstitution reactions of $[Ru(trpy)(bpy)(NCCH_3]^{2+}$. Cristal and molecular structure of $[Ru(trpy)(bpy)(py)]^{2+}PF_6\cdot(CH_3)_2CO$. *Inorg. Chem.*, 30 : 659–666, 1991.

[48] A.-C. Laemmel, J.-P. Collin et J.-P. Sauvage. Photosubstitution of ancillary ligands in octahedral mono-terpyridine ruthenium (II) complexes. *C. R. Acad. Sci. Paris, Série* II*c, Chimie*, 3 : 43–49, 2000.

[49] Bonding energetics in organometallic compounds. ACS Symposium Series, vol. 428, éd. par Tobin J. Marks, 1990.

[50] C. Van Caillie et R. D. Amos. Geometric derivatives of excitation energies using SCF and DFT. *Chem. Phys. Lett.*, 308 : 249–255, 1999.

[51] C. Van Caillie et R. D. Amos. Geometric derivatives of density functional theory excitation energies using gradient-corrected

functionals. *Chem. Phys. Lett.*, 317 : 159–164, 2000.

[52] F. Furche. On the density matrix based approach to time-dependent density functional response theory. *J. Chem. Phys.*, 114 : 5982–5992, 2001.

[53] F. Furche et R. Ahlrichs. Adiabatic time-dependent density functional methods for excited state properties. *J. Chem. Phys.*, 117 : 7433–7447, 2002.

[54] D. J. Stufkens et A. Vlček, Jr. Ligand-dependent excited state behaviour of Re(I) and Ru(II) carbonyl-diimine complexes. *Coord. Chem. Rev.*, 177 : 127–179, 1998.

[55] I. R. Farrel, P. Matousek, C. J. Kleverlaan et A. Vlček, Jr. Ultrafast dynamics of photochemical radical formation from [Re(R)$(CO)_3$(dmp)] (R = Me, Et; dmb = 4,4′dimethyl-2,2′-bipyridine): A femtosecond time-resolved visible absorption study. *Chem. Eur. J.*, 6 : 1386–1394, 2000.

[56] J. D. Lewis, L. Bussotti, P. Foggi et J. N. Perutz, R. N. Moore. Picosecond forward electron transfer and nanosecond back electron transfer in an azacrown-substituted $[(bpy)Re(CO)_3(L)]^+$ complex: Direct observation by time-resolved UV-visible absorption spectroscopy. *J. Phys. Chem. A*, 106 : 12202–12208, 2002.

[57] A. Rosa, G. Ricciardi, E. J. Baerends et D. J. Stufkens. Mettal-to-ligand charge transfer (MLCT) photochemistry of *fac*-Mn(Cl)$(CO)_3$(H-DAB): A density functional study. *J. Phys. Chem.*, 100 : 15346–15357, 1996.

[58] A. Rosa, G. Ricciardi, E. J. Baerends et D. J. Stufkens. Mettal-to-ligand charge transfer photochemistry: Homolysis of the Mn–Cl bond in the *mer*-Mn(Cl)$(CO)_3$(α-diimine) complex in the absence of the *fac*-isomer. *Inorg. Chem.*, 37 : 6244–6254, 1998.

[59] C. Daniel. Quantum chemistry and Dick Stufkens photochemistry. *Coord. Chem. Rev.*, 230 : 65–78, 2002.

''jb-these'' --- 2004/10/12 --- 19:54 --- page 113 --- #119

[60] M.-C. Heitz, D. Guillaumont, I. Cote-Bruand et C. Daniel. Photodissociation and electronic spectroscopy of transition metal hydrides carbonyls: quantum chemistry and wave packet dynamics. *J. Organomet. Chem.*, 609(66–76), 2000.

[61] I. Cote-Bruand et C. Daniel. Photodissociation and electronic spectroscopy of $[Re(H)(CO)_3(H\text{-dab})]^+$ (H-dab = 1,4-diaza-1,3-butadiene): Quantum wavepacket dynamics based on ab intio potentials. *Chem. Eur. J.*, 8 : 1361–1371, 2002.

[62] D. Guillaumont et C. Daniel. A quantum chemical investigation of the metal-to-ligand charge-transfer photochemistry. *Coord. Chem. Rev.*, 117 : 181–199, 1998.

[63] D. Guillaumont, K. Finger, M. R. J. Hachey et C. Daniel. Metal-to-ligand charge-transfer photochemistry: Quantum chemistry and dynamics of the systems $RM(CO)_3(DAB)$ (M = Mn; R = H, methyl, ethyl; M = Re, R = H, DAB = 1,4-diaza-1,3-butadiene). *Coord. Chem. Rev.*, 171 : 439–459, 1998.

[64] V. W.-W. Yam, Y. Yang, J. Zhang, B. W.-K. Chu et Z. Niangyong. Synthesis, characterization, and photoisomerization studies of azo- and stilbene-containing surfactant rhenium(I) complexes. *Organometallics*, 20 : 4911–4918, 2001.

[65] J. D. Lewis, R. N. Perutz et J. N. Moore. Proton-controlled photoisomerization: rhenium(I) tricarbonyl bipyridine linked to amine or azacrown ether groups by a styryl pyridine bridging ligand. *Chem. Commun.*, 2000 : 1865–1866, 2000.

[66] V. W.-W. Yam, V. C.-Y. Lau et L.-X. Wu. Synthesis, photophysical, photochemical and electrochemical properties of rhenium(I) diimine complexes with photoisomerizable pyridyl-azo, -ethenyl or -ethyl ligands. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, p. 1461–1468, 1998.

''jb-these'' --- 2004/10/12 --- 19:54 --- page 114 --- #120

[67] M. Busby. *Ultrafast studies on photoisomerisation and charge transfer in organometallic complexes.* Thèse de Doctorat, Queen Mary, University of London, 2004.

[68] D. H. Waldeck. Photoisomerization dynamics of stilbenes. *Chem. Rev.*, 91 : 415–436, 1991.

[69] J. Michl et V. Bonačić-Koutecký. *Electronic Aspects of Organic Photochemistry.* Wiley Interscience, 1990.

[70] M. Klessinger et J. Michl. *Excited states and photochemistry of organic molecules.* VCH, 1995.

[71] J. A. Syage, P. M. Felker et A. H. Zewail. Picosecond dynamics and photoisomerization of stilbene in supersonic beams. II. Reaction rates and potential energy surface. *J. Chem. Phys.*, 81 : 4706–4723, 1984.

[72] G. S. Hammond, J. Saltiel, A. A. Lamola, N. J. Turro, J. S. Bradshaw, D. O. Cowan, R. C. Counsell, V. Vogt et C. Dalton. Mechanisms of photochemical reactions in solution. XXII.1 Photochemical *cis-trans* isomerization. *J. Am. Chem. Soc.*, 86 : 3183–3197, 1964.

[73] H. Meier. The photochemistry of stilbenoid compounds and their role in materials technology. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 31 : 1399–1420, 1992.

[74] A. R. Gregory, W. Siebrand et D. F. Williams. Electronic spectroscopy of *trans*-styrylpyridines and their conjugate acids. *J. Am. Chem. Soc.*, 101 : 1903–1904, 1979.

[75] G. Bartocci, U. Mazzucato, F. Masetti et G. Galiazzo. Excited state reactivity of aza aromatics. 9. Fluorescence an photoisomerization of planar and hindered styrylpyridines. *J. Phys. Chem.*, 84 : 847–851, 1980.

[76] U. Mazzucato. Photophysical and photochemical behaviour of stilbene-like molecules and their aza-analogues. *Pure & Appl. Chem.*, 54 : 1705–1721, 1982.

[77] G. Marconi, G. Bartocci, U. Mazzucato, A. Spalletti, F. Abbate, L. Angeloni et emilio Castellucci. Role of internal conversion on the excited state properties of *trans*-styrylpyridines. *Chem. Phys.*, 196 : 383–393, 1995.

[78] A. H. Zewail. Femtochemistry: Atomic-scale dynamics of the chemical bond using ultrafast lasers (Nobel lecture). *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 39 : 2586–2631, 2000.

[79] Femtochemistry special issue. *Chem. Rev.* volume 104, numéro 4, 2004.

[80] A. Bergner, M. Dolg, W. Küchle, H. Stoll et H. Preuß. *Ab initio* energy-adjusted pseudopotentials for elements of groups 13–17. *Mol. Phys.*, 80 : 1431–1441, 1993.

[81] K. Pierloot, B. Dumez, P.-O. Widmark et B. O. Roos. Density matrix averaged atomic natural orbital (ANO) basis sets for correlated molecular wave functions. IV. Medium size basis sets for the atoms H–Kr. *Theor. Chim. Acta*, 90 : 87, 1995.

[82] V. M. Chapela, M. J. Percino et C. Rodríguez-Barbarín. Crystal structure of 2,6-distyrylpyridine. *J. Chem. Cristallogr.*, 33 : 77–83, 2003.

[83] K. Ogawa, J. Harada et S. Tomoda. Unusually short ethylene bond and large amplitude torsional motion of (E)-stilbenes in crystals. X-ray crystallographic study of 'stiff' stilbenes. *Acta. Crist. B*, 51 : 240–248, 1995.

[84] V. Molina, M. Merchán et B. O. Roos. Theoretical study of the electronic spectrum of *trans*-stilbene. *J. Phys. Chem. A*, 101 : 3478–3487, 1997.

[85] V. Molina, M. Merchán et B. O. Roos. A theoretical study of the electronic spectrum of *cis*-stilbene. *Spectrochim. Acta, Part A*, 55 : 433–446, 1999.

[86] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen et R. Taylor. Tables of bond lengths determined by X-ray and neutron diffraction. part 1. bond lengths in organic compounds. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, 1987 : S1–S19, 1987.

[87] A. Veillard et J. Demuynck. Transition metal compounds. *In : Applications of electronic structure theory*, éd. par H. F. Schaefer III, chap. 1, p. 187–222. New York, Plenum, 1977.

[88] A. Veillard. *Ab initio* calculations of transition-metal organometallics: structure and molecular properties. *Chem. Rev.*, 91 : 743–766, 1991.

[89] P.-O. Widmark, P.-Å. Malmqvist et B. O. Roos. Density matrix averaged atomic natural orbital (ANO) basis sets for correlated molecular wave functions. I. First row atoms. *Theor. Chim. Acta*, 77 : 291–306, 1990.

[90] . P.-O. Widmark, B. J. Persson et B. O. Roos. Density matrix averaged atomic natural orbital (ANO) basis sets for correlated molecular wave functions. II. Second row atoms. *Theor. Chim. Acta*, 79 : 419–432, 1991.

[91] R. Pou-Amérigo, M. Merchán, I. Nebot-Gil, P.-O. Widmark et B. O. Roos. Density matrix averaged atomic natural orbital (ANO) basis sets for correlated molecular wave functions III. First row transition metal atoms. *Theor. Chim. Acta*, 92 : 149–181, 1995.

[92] M. Dolg, U. Weidig, H. Stoll et H. Preuß. Energy-adjusted *ab initio* pseudopotentials for the first row transition elements. *J. Chem. Phys.*, 86 : 866–872, 1987.

[93] S. Huzinaga, L. Seijo, Z. Barandiarán et M. Klobukowski. The *ab initio* model potential method. Main group elements. *J. Chem. Phys.*, 86 : 2132–2145, 1987.

[94] Z. Barandiarán, L. Seijo et S. Huzinaga. The *ab initio* model potential method. Second transition metal elements. *J. Chem. Phys.*, 93 : 5843–5850, 1990.

[95] Z. Barandiarán et L. Seijo. The *ab initio* model potential method. Cowan-Griffin relativistic core potentials and valence basis sets from Li (Z = 3) to La (Z = 57). *Can. J. Chem.*, 70 : 409–415, 1992.

[96] M. Casarrubios et L. Seijo. The *ab initio* model potential method: Third-series transition metal elements. *J. Chem. Phys.*, 110 : 784–796, 1999.

[97] J. Thom H. Dunning. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen. *J. Chem. Phys.*, 90 : 1007–1023, 1989.

[98] L. Gagliardi, G. Orlandi, V. Molina, P.-Å. Malmqvist et B. O. Roos. Theoretical study of the lowest ^1B_u states of *trans*-stilbene. *J. Phys. Chem. A*, 106 : 7355–7361, 2002.

[99] M.-C. Heitz et C. Daniel. A CASPT2 calculation of the lowest excited states of $H_2Fe(CO)_4$. *Chem. Phys. Lett.*, 246 : 488–494, 1995.

[100] O. Rubner, V. Engel, M. R. J. Hachey et C. Daniel. A CASSCF/MR-CI study of the excited states of $Fe(CO)_5$. *Chem. Phys. Lett.*, 302 : 489–494, 1999.

[101] D. Guillaumont et C. Daniel. Photodissociation and electronic spectroscopy of $HM(CO)_3$(DAB) (DAB = 1,4-diaza-1,3-butadiene): Quantum wave packet dynamics based on *ab initio* potentials. *J. Am. Chem. Soc.*, 121 : 11733–11743, 1999.

[102] D. Guillaumont, A. Vlček, Jr et C. Daniel. Photoreactivity of $Cr(CO)_4$(2,2'-bipyridine): Quantum chemistry and photodissociation dynamics. *J. Phys. Chem. A*, 105 : 1107–1114, 2001.

[103] G.-W. Han, T. Lovell, T. Liu et L. Noodleman. Density fonctional studies of the ground- and excited-state potential-energy curves of stilbene *cis-trans* isomerizarion. *ChemPhysChem*, 3 : 167–178, 2002.

[104] Y. Dou et R. E. Allen. Detailed dynamics of a complex photochemical reaction: *Cis-trans* photoisomerization of stiblene. *J. Chem. Phys.*, 119 : 10658–10666, 2003.

[105] J. Quenneville et T. J. Martinez. *Ab initio* study of *cis-trans* photoisomerization in stilbene and ethylene. *jpca*, 107 : 829–837, 2003.

[106] M.-C. Heitz. *Dynamique de dissociation des composés hydrures des métaux de transition.* Thèse de Doctorat, Université Louis Pasteur, Strasbourg, 1996.

[107] D. Guillaumont. *Photochimie des composés de coordination : États excités et dynamique de photodissociation.* Thèse de Doctorat, Université Louis Pasteur, Strasbourg, 1998.

[108] M. R. Turki. *Spectroscopie électronique et dynamique de photodissociation des complexes du ruthénium. Dynamique de relaxation de la chaîne du polydiacétylène.* Thèse de Doctorat, Université Louis Pasteur, Strasbourg, 2001.

[109] I. Cote-Bruand. *Étude théorique de la photophysique et de la photochimie de composés de coordination.* Thèse de Doctorat, Université Louis Pasteur, Strasbourg, 2002.

.0024	-.0194	.0125	.0000	.2160	.0467	.0000	-.0020	.0001	.0000	.0012	-.0067	.0036	.0141	-.0152	-.0040	.0000	-.4945	.4072	.0000	-.0868	-.0759
-.0011	.0003	-.0070	.0000	.0080	-.0340	.0000	-.1302	.0000	.0002	-.0205	-.0201	.0018	.0217	-.0430	-.0052	-.6764	.0000	.0000	.3915	-.2386	.1470
.0044	.0053	-.2824	.2763	.0138	.4290	.4562	-.1363	.0001	.0017	-.0042	-.0083	-.0041	.0090	-.0231	-.0049	-.3288	.0000	.0000	-.1754	.0786	.4724
.0033	.0003	-.1437	.1567	.0057	-.1644	-.1654	.0529	.0001	.0013	-.0019	.0005	.0037	.0044	-.0036	.0019	-.2121	.0000	.0000	1.8305	-.3837	-.4488
-.0046	-.0052	-.2144	.2166	.0150	-.1510	-.0446	.0020	.0285	-.0109	.0000	.0409	.0512	-.0059	-.0668	.0000	.0000	.2460	-.2712	.0000	.0837	.0165
.0006	.0001	.0251	-.0378	.0107	.0544	.1140	-.0475	.0623	-.0236	.0000	.0877	.1507	-.0062	-.1787	.0000	.0000	.0989	-.2046	.0000	.0537	-.1081
-.0005	.0068	-.0245	.0237	.0035	-.0220	-.0130	-.0144	.0286	-.0114	.0000	.0500	.0091	-.0267	-.0644	.0000	.0000	-.0165	-.0100	.0000	-.0868	-.0759
-.0001	-.0017	.0012	-.0155	.0159	.0115	.0108	.0089	-.0656	.0296	.0000	-.1079	-.9408	.0362	.3173	.0000	.0000	-.0024	-.0021	.0000	-.2386	.1470
.0044	.0053	-.2824	-.2763	.0138	.4290	-.4562	-.1363	-.0278	.0007	.0000	-.0141	1.2203	.0286	.5997	.0000	.0000	-.7318	-1.4273	.0000	.0786	.4724
.0033	.0003	-.1437	-.1567	.0057	-.1644	.1654	.0529	-.0116	-.0050	.0000	-.0045	-.2203	-.0884	.0001	.0000	.0000	.0404	.0571	.0000	-.3837	-.4488
-.0046	-.0052	-.2144	-.2166	.0150	-.1510	.0446	.0020	-.0459	.0006	.0000	.0544	.0833	.0160	-.0367	.0000	.0000	-1.1939	-1.1592	.0000	-.0119	-.0104
.0006	.0001	.0251	.0378	.0107	.0544	-.1140	-.0475	-.1861	.0024	.0000	.2226	.4267	.0692	-.1848	.0000	-.2348	.0677	-.0374	.1958	.3092	.0930
-.0005	.0068	-.0245	-.0237	.0035	-.0220	.0130	-.0144	-.0136	.0045	.0000	.0280	-.4353	.0151	.1270	.0000	1.0137	-.4782	.2999	-2.0662	-.1861	.0024
-.0001	-.0017	.0012	.0155	.0159	.0115	-.0108	.0089	.0070	-.0588	.0000	-.0445	.9096	-.6158	.3487	.0000	.1373	.0088	-.0108	-.0585	-.0136	.0045
-.0001	-.0005	-.0273	.0000	-.4144	-.0599	.0000	-.2291	.0000	.0141	.0000	-.0186	-.0919	-.0966	.0567	.0000	.2418	.0131	-.1178	-.6914	.0070	-.0588
-.0012	.0006	.0171	.0000	.3706	.0922	.0000	.3208	-.2229	.0790	.0000	-.3247	-.1160	.1074	.8447	.0000	.0642	-.0784	-.1036	-.0452	.0000	.0141
-.0001	-.0001	.0118	.0000	.1870	-.0614	.0000	-.3536	-.0446	-.0031	.0000	-.2653	.5996	-.1427	.2989	.0000	-.1243	.4708	.6028	-.0957	-.2229	.0790
-.0003	.0003	.0023	.0000	.0418	-.0265	.0000	-.1751	-.0203	.0027	.0000	-.0046	.2052	-.0414	.1151	.0000	.2348	.0677	-.0374	-.1958	-.0446	-.0031
.0002	-.0006	-.0036	.0000	.0019	-.0104	.0000	-.0227	.0000	.0000	.0166	.0000	.0000	.0000	.0000	.0185	-1.0137	-.4782	.2999	2.0662	-.0203	.0027
-.0001	.0001	-.4144	.4168	.0263	-.1853	-.2307	.0744	.0000	.0000	.0530	.0000	.0000	.0000	.0000	.6950	-.1373	.0088	-.0108	.0585	.0000	.0000
-.0016	-.0002	.3596	-.3572	-.0305	.2685	.3157	-.0976	.0000	.0000	-.0080	.0000	.0000	.0000	.0000	-.0257	-.2418	.0131	-.1178	.6914	.0000	.0000
.0001	.0000	-.1851	.1861	.0122	.1896	.3364	-.1164	.0558	.0311	.0000	-.6058	-.7230	.8203	-1.1837	.0000	-.0067	.0036	.0141	-.0152	-.0040	-.0324
.0005	-.0003	-.0428	.0409	.0036	.0914	.1692	-.0597	.0373	.0051	.0000	.0152	.3741	.2998	-.0956	.0000	-.0201	.0018	.0217	-.0430	-.0052	.0588
-.0001	.0000	-.0012	.0067	.0036	.0141	.0152	-.0040	-.0034	-.0016	.0000	.0306	.4430	-.0474	.0217	.0000	-.0083	-.0041	.0090	-.0231	-.0049	-.7623
.0000	.0002	-.0205	.0201	.0018	.0217	.0430	-.0052	.1712	-.0635	.0000	-.0581	.1062	.1291	.1483	.0000	.0005	.0037	.0044	-.0036	.0019	.0940
.0001	.0017	-.0042	.0083	-.0041	.0090	.0231	-.0049	-.2901	.0741	.0000	.2978	-.3912	-.4018	-.5295	.0000	.0409	.0512	-.0059	-.0668	.0000	.0097
.0001	.0013	-.0019	-.0005	.0037	.0044	.0036	.0019	-.0001	-.0001	.0118	.0000	.1870	-.0614	.0000	-.3536	.0877	.1507	-.0062	-.1787	.0000	.4261
-.0001	.0001	-.4144	-.4168	.0263	-.1853	.2307	.0744	-.0003	.0003	.0023	.0000	.0418	-.0265	.0000	-.1751	.0500	.0091	-.0267	-.0644	.0000	1.2552
-.0016	-.0002	.3596	.3572	-.0305	.2685	-.3157	-.0976	.0002	-.0006	-.0036	.0000	.0019	-.0104	.0000	-.0227	-.1079	-.9408	.0362	.3173	.0000	.0000
.0001	.0000	-.1851	-.1861	.0122	.1896	-.3364	-.1164	-.0001	.0001	-.4144	.4168	.0263	-.1853	-.2307	.0744	-.0141	1.2203	.0286	.5997	.0000	.0000
.0005	-.0003	-.0428	-.0409	.0036	.0914	-.1692	-.0597	-.0016	-.0002	.3596	-.3572	-.0305	.2685	.3157	-.0976	-.0045	-.2203	-.0884	.0001	.0000	.0000
-.0001	.0000	-.0012	-.0067	.0036	.0141	-.0152	-.0040	.0001	.0000	-.1851	.1861	.0122	.1896	.3364	-.1164	.0544	.0833	.0160	-.0367	.0000	-.1161
.0000	.0002	-.0205	-.0201	.0018	.0217	-.0430	-.0052	.0005	-.0003	-.0428	.0409	.0036	.0914	.1692	-.0597	.2226	.4267	.0692	-.1848	.0000	-.0616
.0001	.0017	-.0042	-.0083	-.0041	.0090	-.0231	-.0049	-.0001	.0000	-.0012	.0067	.0036	.0141	.0152	-.0040	.0280	-.4353	.0151	.1270	.0000	-.0098
.0001	.0013	-.0019	.0005	.0037	.0044	-.0036	.0019	.0000	.0002	-.0205	.0201	.0018	.0217	.0430	-.0052	-.0445	.9096	-.6158	.3487	.0000	.0060
.0285	-.0109	.0000	.0409	.0512	-.0059	-.0668	.0000	.0001	.0017	-.0042	.0083	-.0041	.0090	.0231	-.0049	-.0186	-.0919	-.0966	.0567	.0000	-.6246
.0623	-.0236	.0000	.0877	.1507	-.0062	-.1787	.0000	.0001	.0013	-.0019	-.0005	.0037	.0044	.0036	.0019	-.3247	-.1160	.1074	.8447	.0000	.0287
.0286	-.0114	.0000	.0500	.0091	-.0267	-.0644	.0000	-.0001	.0001	-.4144	-.4168	.0263	-.1853	.2307	.0744	-.2653	.5996	-.1427	.2989	.0000	-.0177
-.0656	.0296	.0000	-.1079	-.9408	.0362	.3173	.0000	-.0016	-.0002	.3596	.3572	-.0305	.2685	-.3157	-.0976	-.0046	.2052	-.0414	.1151	.0000	-.0210
-.0278	.0007	.0000	-.0141	1.2203	.0286	.5997	.0000	.0001	.0000	-.1851	-.1861	.0122	.1896	-.3364	-.1164	.0000	.0000	.0000	.0000	.0185	1.4837
-.0116	-.0050	.0000	-.0045	-.2203	-.0884	.0001	.0000	.0005	-.0003	-.0428	-.0409	.0036	.0914	-.1692	-.0597	.0000	.0000	.0000	.0000	.6950	.0444
-.0459	.0006	.0000	.0544	.0833	.0160	-.0367	.0000	-.0001	.0000	-.0012	-.0067	.0036	.0141	-.0152	-.0040	.0000	.0000	.0000	.0000	-.0257	-.3187
-.1861	.0024	.0000	.2226	.4267	.0692	-.1848	.0000	.3556	-.0752	.0000	-.0362	.0528	.0362	.0723	.0000	-.6058	-.7230	.8203	-1.1837	.0000	.0319
-.0136	.0045	.0000	.0280	-.4353	.0151	.1270	.0000	.0000	-.0396	.0067	.0000	.0000	.0403	.0318	.0000	.0152	.3741	.2998	-.0956	.0000	.0095
.0070	-.0588	.0000	-.0445	.9096	-.6158	.3487	.0000	.0000	-.0709	-.0041	.0000	.0000	.1033	.0518	.0000	.0306	.4430	-.0474	.0217	.0000	-.1427
.0000	.0141	.0000	-.0186	-.0919	-.0966	.0567	.0000	.0000	-.1341	.0939	.0000	.0000	-.0114	.1171	.0000	-.0581	.1062	.1291	.1483	.0000	-.0414
-.2229	.0790	.0000	-.3247	-.1160	.1074	.8447	.0000	.0000	.9661	-.5549	.0000	.0000	.0624	-1.0003	.0000	.2978	-.3912	-.4018	-.5295	.0000	.0000
-.0446	-.0031	.0000	-.2653	.5996	-.1427	.2989	.0000	.0000	-3.0837	1.4836	.0000	.0000	.4159	4.6527	.0000	.0000	.1870	-.0614	.0000	-.3536	.0000
-.0203	.0027	.0000	-.0046	.2052	-.0414	.1151	.0000	.0000	.8521	-.4414	.0000	.0000	.0563	-1.4718	.0000	.0000	.0418	-.0265	.0000	-.1751	.0000
.0000	.0000	.0166	.0000	.0000	.0000	.0000	.0185	.0000	-.0057	.0043	.0000	.0000	-.0136	-.0136	.0000	.0000	.0019	-.0104	.0000	-.0227	.8203
.0000	.0000	.0530	.0000	.0000	.0000	.0000	.6950	.0000	-.0324	.0192	.0000	.0000	-.0646	-.0653	.0000	.4168	.0263	-.1853	-.2307	.0744	.2998
.0000	.0000	-.0080	.0000	.0000	.0000	.0000	-.0257	.0000	.0588	-.0056	.0000	.0000	.0412	.0484	.0000	-.3572	-.0305	.2685	.3157	-.0976	-.0474
.0558	.0311	.0000	-.6058	-.7230	.8203	-1.1837	.0000	.0000	-.7623	.3478	.0000	.0000	-2.2926	-2.4839	.0000	.1861	.0122	.1896	.3364	-.1164	.1291
.0373	.0051	.0000	.0152	.3741	.2998	-.0956	.0000	.0000	.0940	-.4970	.0000	.0000	.8572	1.2004	.0000	.0409	.0036	.0914	.1692	-.0597	-.4018
-.0034	-.0016	.0000	.0306	.4430	-.0474	.0217	.0000	.0000	.0097	-.0026	.0000	.0000	-.0333	.0096	.0000	.0067	.0036	.0141	.0152	-.0040	.1060
.1712	-.0635	.0000	-.0581	.1062	.1291	.1483	.0000	.0000	.4261	-.1253	.0000	.0000	.5989	.6870	.0000	.0201	.0018	.0217	.0430	-.0052	.0025
-.2901	.0741	.0000	.2978	-.3912	-.4018	-.5295	.0000	.0000	1.2552	-.5501	.0000	.0000	-.4945	.4072	.0000	.0083	-.0041	.0090	.0231	-.0049	.0165
.4368	-.1123	.0000	-.0579	-.0143	.1060	.1333	.0000	.3493	.0000	.0000	.0504	-.6764	.0000	.0000	.3915	-.0005	.0037	.0044	.0036	.0019	-.1081
-.1354	.0447	.0000	.1607	.2631	.0025	-.2313	.0000	.8860	.0000	.0000	-.2466	-.3288	.0000	.0000	-.1754	-.4168	.0263	-.1853	.2307	.0744	-.0759
-.0559	.0153	-.0207	-.0377	.0837	.0165	-.0716	.0190	1.3722	.0000	.0000	-.2656	-.2121	.0000	.0000	1.8305	.3572	-.0305	.2685	-.3157	-.0976	.1470
.0741	-.0221	-.0281	-.1093	.0537	-.1081	.0822	-.8775	.0000	-.1161	.0193	.0000	.0000	.2460	-.2712	.0000	-.1861	.0122	.1896	-.3364	-.1164	.4724
.1313	.0060	.0639	.0279	-.0868	-.0759	.0572	-.0938	.0000	-.0616	.0078	.0000	.0000	.0989	-.2046	.0000	-.0409	.0036	.0914	-.1692	-.0597	.3173
-.0586	.0042	.0174	.0572	-.2386	.1470	-.0588	.6671	.0000	-.0098	.0025	.0000	.0000	-.0165	-.0100	.0000	-.0067	.0036	.0141	-.0152	-.0040	.5997
-.0710	-.3063	-.3112	.0575	.0786	.4724	.0862	.5457	.0000	.0060	-.0381	.0000	.0000	-.0024	-.0021	.0000	-.0362	.0528	.0362	.0723	.0000	.0001
.0431	.1679	.1610	-.0309	-.3837	-.4488	-.1981	-.6176	.0000	-.6246	.6761	.0000	.0000	-.7318	-1.4273	.0000	.0000	.0000	.0403	.0318	.0000	-.0367
-.0559	.0153	.0207	-.0377	.0837	.0165	-.0716	-.0190	.0000	.0287	.0066	.0000	.0000	.0404	.0571	.0000	.0000	.0000	.1033	.0518	.0000	-.1848
.0741	-.0221	.0281	-.1093	.0537	-.1081	.0822	.8775	.0000	-.0177	.1882	.0000	.0000	-1.1939	-1.1592	.0000	.0000	.0000	-.0114	.1171	.0000	.1270
.1313	.0060	-.0639	.0279	-.0868	-.0759	.0572	.0938	.0800	-.0210	-.0128	.0046	-.2348	.0677	-.0374	.1958	.0000	.0000	.0624	-1.0003	.0000	.3487
-.0586	.0042	-.0174	.0572	-.2386	.1470	-.0588	-.6671	-.5645	1.4837	-.4838	.7443	1.0137	-.4782	.2999	-2.0662	.0000	.0000	.4159	4.6527	.0000	.0567
-.0710	-.3063	.3112	.0575	.0786	.4724	.0862	-.5457	-.0142	.0444	-.0174	-.0247	.1373	.0088	-.0108	-.0585	.0000	.0000	.0563	-1.4718	.0000	.8447
.0431	.1679	-.1610	-.0309	-.3837	-.4488	-.1981	.6176	.9418	-.3187	.0417	-.1497	.2418	.0131	-.1178	-.6914	.0000	.0000	-.0136	-.0136	.0000	.2989
.0554	-.0057	.0000	.0181	-.0119	-.0104	-.0385	.0000	-.0019	.0319	.1089	.0626	.0642	-.0784	-.1036	-.0452	.0000	.0000	-.0646	-.0653	.0000	.1151
-.1568	.0332	.0000	.0045	.3092	.0930	.0135	.0000	.1388	.0095	-.3517	-.3229	-.1243	.4708	.6028	-.0957	.0000	.0000	.0412	.0484	.0000	.0000
.3556	-.0752	.0000	-.0362	.0528	.0362	.0723	.0000	.5996	-.1427	.2989	.0000	.0000	-3.0837	1.4836	.0000	.0000	.0000	-2.2926	-2.4839	.0000	.0000
.0000	-.0396	.0067	.0000	.0000	.0403	.0318	.0000	.2052	-.0414	.1151	.0000	.0000	.8521	-.4414	.0000	.0000	.0000	.8572	1.2004	.0000	.0000
.0000	-.0709	-.0041	.0000	.0000	.1033	.0518	.0000	.0000	.0000	.0000	.0185	.0000	-.0057	.0043	.0000	.0000	.0000	-.0333	.0096	.0000	-1.1837
.0000	-.1341	.0939	.0000	.0000	-.0114	.1171	.0000	.0000	.0000	.0000	.6950	.0000	-.0324	.0192	.0000	.0000	.0000	.5989	.6870	.0000	-.0956
.0000	.9661	-.5549	.0000	.0000	.0624	-1.0003	.0000	.0000	.0000	.0000	-.0257	.0000	.0588	-.0056	.0000	.0000	.0000	-.4945	.4072	.0000	.0217
.0000	-3.0837	1.4836	.0000	.0000	.4159	4.6527	.0000	-.7230	.8203	-1.1837	.0000	.0000	-.7623	.3478	.0000	.0504	-.6764	.0000	.0000	.3915	.1483
.0000	.8521	-.4414	.0000	.0000	.0563	-1.4718	.0000	.3741	.2998	-.0956	.0000	.0000	.0940	-.4970	.0000	-.2466	-.3288	.0000	.0000	-.1754	-.5295
.0000	-.0057	.0043	.0000	.0000	-.0136	-.0136	.0000	.4430	-.0474	.0217	.0000	.0000	.0097	-.0026	.0000	-.2656	-.2121	.0000	.0000	1.8305	-.5501
.0000	-.0324	.0192	.0000	.0000	-.0646	-.0653	.0000	.1062	.1291	.1483	.0000	.0000	.4261	-.1253	.0000	.0000	.0000	.2460	-.2712	.0000	.0000
.0000	.0588	-.0056	.0000	.0000	.0412	.0484	.0000	-.3912	-.4018	-.5295	.0000	.0000	1.2552	-.5501	.0000	.0000	.0000	.0989	-.2046	.0000	-.0324
.0000	-.7623	.3478	.0000	.0000	-2.2926	-2.4839	.0000	-.0143	.1060	.1333	.0000	.3493	.0000	.0000	.0504	.0000	.0000	-.0165	-.0100	.0000	.0588
.0000	.0940	-.4970	.0000	.0000	.8572	1.2004	.0000	.2631	.0025	-.2313	.0000	.8860	.0000	.0000	-.2466	.0000	.0000	-.0024	-.0021	.0000	-.7623
.0000	.0097	-.0026	.0000	.0000	-.0333	.0096	.0000	.0837	.0165	-.0716	.0190	1.3722	.0000	.0000	-.2656	.0000	.0000	-.7318	-1.4273	.0000	.0940
.0000	.4261	-.1253	.0000	.0000	.5989	.6870	.0000	.0537	-.1081	.0822	-.8775	.0000	-.1161	.0193	.0000	.0000	.0000	.0404	.0571	.0000	.0097
.0000	1.2552	-.5501	.0000	.0000	-.4945	.4072	.0000	-.0868	-.0759	.0572	-.0938	.0000	-.0616	.0078	.0000	.0000	.0000	-1.1939	-1.1592	.0000	.4261
.3493	.0000	.0000	.0504	-.6764	.0000	.0000	.3915	-.2386	.1470	-.0588	.6671	.0000	-.0098	.0025	.0000	.0046	-.2348	.0677	-.0374	.1958	1.2552
.8860	.0000	.0000	-.2466	-.3288	.0000	.0000	-.1754	.0786	.4724	.0862	.5457	.0000	.0060	-.0381	.0000	.7443	1.0137	-.4782	.2999	-2.0662	.0000
1.3722	.0000	.0000	-.2656	-.2121	.0000	.0000	1.8305	-.3837	-.4488	-.1981	-.6176	.0000	-.6246	.6761	.0000	-.0247	.1373	.0088	-.0108	-.0585	.0000
.0000	-.1161	.0193	.0000	.0000	.2460	-.2712	.0000	.0837	.0165	-.0716	-.0190	.0000	.0287	.0066	.0000	-.1497	.2418	.0131	-.1178	-.6914	.0000
.0000	-.0616	.0078	.0000	.0000	.0989	-.2046	.0000	.0537	-.1081	.0822	.8775	.0000	-.0177	.1882	.0000	.0626	.0642	-.0784	-.1036	-.0452	-.1161
.0000	-.0098	.0025	.0000	.0000	-.0165	-.0100	.0000	-.0868	-.0759	.0572	.0938	.0800	-.0210	-.0128	.0046	-.3229	-.1243	.4708	.6028	-.0957	-.0616
.0000	.0060	-.0381	.0000	.0000	-.0024	-.0021	.0000	-.2386	.1470	-.0588	-.6671	-.5645	1.4837	-.4838	.7443	-.0019	-.0005	.0037	.0044	.0036	-.0098
.0000	-.6246	.6761	.0000	.0000	-.7318	-1.4273	.0000	.0786	.4724	.0862	-.5457	-.0142	.0444	-.0174	-.0247	-.4144	-.4168	.0263	-.1853	.2307	.0060
.0000	.0287	.0066	.0000	.0000	.0404	.0571	.0000	-.3837	-.4488	-.1981	.6176	.9418	-.3187	.0417	-.1497	.3596	.3572	-.0305	.2685	-.3157	-.6246
.0000	-.0177	.1882	.0000	.0000	-1.1939	-1.1592	.0000	-.0119	-.0104	-.0385	.0000	-.0019	.0319	.1089	.0626	-.1851	-.1861	.0122	.1896	-.3364	.0287
.0800	-.0210	-.0128	.0046	-.2348	.0677	-.0374	.1958	.3092	.0930	.0135	.0000	.1388	.0095	-.3517	-.3229	-.0428	-.0409	.0036	.0914	-.1692	-.0177
-.5645	1.4837	-.4838	.7443	1.0137	-.4782	.2999	-2.0662	-.1861	.0024	.0000	.2226	.4267	.0692	-.1848	.0000	-.0012	-.0067	.0036	.0141	-.0152	-.0210
-.0142	.0444	-.0174	-.0247	.1373	.0088	-.0108	-.0585	-.0136	.0045	.0000	.0280	-.4353	.0151	.1270	.0000	.0000	-.0362	.0528	.0362	.0723	1.4837
.9418	-.3187	.0417	-.1497	.2418	.0131	-.1178	-.6914	.0070	-.0588	.0000	-.0445	.9096	-.6158	.3487	.0000	.0067	.0000	.0000	.0403	.0318	.0444
-.0019	.0319	.1089	.0626	.0642	-.0784	-.1036	-.0452	.0000	.0141	.0000	-.0186	-.0919	-.0966	.0567	.0000	-.0041	.0000	.0000	.1033	.0518	-.3187
.1388	.0095	-.3517	-.3229	-.1243	.4708	.6028	-.0957	-.2229	.0790	.0000	-.3247	-.1160	.1074	.8447	.0000	.0939	.0000	.0000	-.0114	.1171	.0319
-.0800	-.0210	-.0128	-.0046	.2348	.0677	-.0374	-.1958	-.0446	-.0031	.0000	-.2653	.5996	-.1427	.2989	.0000	-.0019	-.0005	.0037	.0044	.0036	.0095
.5645	1.4837	-.4838	-.7443	-1.0137	-.4782	.2999	2.0662	-.0203	.0027	.0000	-.0046	.2052	-.0414	.1151	.0000	-.4144	-.4168	.0263	-.1853	.2307	-.1427
.0142	.0444	-.0174	.0247	-.1373	.0088	-.0108	.0585	.0000	.0000	.0166	.0000	.0000	.0000	.0000	.0185	.3596	.3572	-.0305	.2685	-.3157	-.0414
-.9418	-.3187	.0417	.1497	-.2418	.0131	-.1178	.6914	.0000	.0000	.0530	.0000	.0000	.0000	.0000	.6950	-.1851	-.1861	.0122	.1896	-.3364	.0000

(jb-these -- 2004/10/12 -- 19:54 -- page 120 -- #126

.0024	-.0194	.0125	.0000	.2180	.0467	.0000	-.0020	.0000	.0000	.0012	-.0067	.0034	-.0141	-.0152	-.0040	.0000	-.0945	.4072	.0000	-.0868	-.0759
-.0011	.0003	-.0070	.0000	.0080	-.0340	.0000	-.1302	.0000	.0002	-.0205	-.0201	.0018	.0217	.0445	-.0052	-.6764	.0000	.0000	.3915	-.2386	.1470
.0044	.0053	-.2824	.2763	.0138	.4290	.4562	-.1363	.0001	.0017	-.0042	-.0083	-.0041	.0090	-.0231	-.0049	-.3288	.0000	.0000	-.1754	.0786	.4724
.0033	.0003	-.1437	.1567	.0057	-.1644	-.1654	.0529	.0001	.0013	-.0019	.0005	.0037	.0044	-.0036	.0019	-.2121	.0000	.0000	1.8305	-.3837	-.4488
-.0046	-.0052	-.2144	.2166	.0150	-.1510	-.0446	.0020	.0285	-.0109	.0000	.0409	.0512	-.0059	-.0668	.0000	.0000	.2460	-.2712	.0000	.0837	.0165
.0006	.0001	.0251	-.0378	.0107	.0544	.1140	-.0475	.0623	-.0236	.0000	.0877	.1507	-.0062	-.1787	.0000	.0000	.0989	-.2046	.0000	.0537	-.1081
-.0005	.0068	-.0245	.0237	.0035	-.0220	-.0130	-.0144	.0286	-.0114	.0000	.0500	.0091	-.0267	-.0644	.0000	.0000	-.0165	-.0100	.0000	-.0868	-.0759
-.0001	-.0017	.0012	-.0155	.0159	.0115	.0108	.0089	-.0656	.0296	.0000	-.1079	-.9408	.0362	.3173	.0000	.0000	-.0024	-.0021	.0000	-.2386	.1470
.0044	.0053	-.2824	-.2763	.0138	.4290	-.4562	-.1363	-.0278	.0007	.0000	-.0141	1.2203	.0286	.5997	.0000	.0000	-.7318	-1.4273	.0000	.0786	.4724
.0033	.0003	-.1437	-.1567	.0057	-.1644	.1654	.0529	-.0116	-.0050	.0000	-.0045	-.2203	-.0884	.0001	.0000	.0000	.0404	.0571	.0000	-.3837	-.4488
-.0046	-.0052	-.2144	-.2166	.0150	-.1510	.0446	.0020	-.0459	.0006	.0000	.0544	.0833	.0160	-.0367	.0000	.0000	-1.1939	-1.1592	.0000	-.0119	-.0104
.0006	.0001	.0251	.0378	.0107	.0544	-.1140	-.0475	-.1861	.0024	.0000	.2226	.4267	.0692	-.1848	.0000	-.2348	.0677	-.0374	.1958	.3092	.0930
-.0005	.0068	-.0245	-.0237	.0035	-.0220	.0130	-.0144	-.0136	.0045	.0000	.0280	-.4353	.0151	.1270	.0000	1.0137	-.4782	.2999	-2.0662	-.1861	.0024
-.0001	-.0017	.0012	.0155	.0159	.0115	-.0108	.0089	.0070	-.0588	.0000	-.0445	.9096	-.6158	.3487	.0000	.1373	.0088	-.0108	-.0585	-.0136	.0045
-.0001	-.0005	-.0273	.0000	-.4144	-.0599	.0000	-.2291	.0000	.0141	.0000	-.0186	-.0919	-.0966	.0567	.0000	.2418	.0131	-.1178	-.6914	.0070	-.0588
-.0012	.0006	.0171	.0000	.3706	.0922	.0000	.3208	-.2229	.0790	.0000	-.3247	-.1160	.1074	.8447	.0000	.0642	-.0784	-.1036	-.0452	.0000	.0141
-.0001	-.0001	.0118	.0000	.1870	-.0614	.0000	-.3536	-.0446	-.0031	.0000	-.2653	.5996	-.1427	.2989	.0000	-.1243	.4708	.6028	-.0957	-.2229	.0790
-.0003	.0003	.0023	.0000	.0418	-.0265	.0000	-.1751	-.0203	.0027	.0000	-.0046	.2052	-.0414	.1151	.0000	.2348	.0677	-.0374	-.1958	-.0446	-.0031
.0002	-.0006	-.0036	.0000	.0019	-.0104	.0000	-.0227	.0000	.0000	.0166	.0000	.0000	.0000	.0000	.0185	-1.0137	-.4782	.2999	2.0662	-.0203	.0027
-.0001	.0001	-.4144	.4168	.0263	-.1853	-.2307	.0744	.0000	.0000	.0530	.0000	.0000	.0000	.0000	.6950	-.1373	.0088	-.0108	.0585	.0000	.0000
-.0016	-.0002	.3596	-.3572	-.0305	.2685	.3157	-.0976	.0000	.0000	-.0080	.0000	.0000	.0000	.0000	-.0257	-.2418	.0131	-.1178	.6914	.0000	.0000
.0001	.0000	-.1851	.1861	.0122	.1896	.3364	-.1164	.0558	.0311	.0000	-.6058	-.7230	.8203	-1.1837	.0000	-.0067	.0036	.0141	-.0152	-.0040	-.0324
.0005	-.0003	-.0428	.0409	.0036	.0914	.1692	-.0597	.0373	.0051	.0000	.0152	.3741	.2998	-.0956	.0000	-.0201	.0018	.0217	-.0430	-.0052	.0588
-.0001	.0000	-.0012	.0067	.0036	.0141	.0152	-.0040	-.0034	-.0016	.0000	.0306	.4430	-.0474	.0217	.0000	-.0083	-.0041	.0090	-.0231	-.0049	-.7623
.0000	.0002	-.0205	.0201	.0018	.0217	.0430	-.0052	.1712	-.0635	.0000	-.0581	.1062	.1291	.1483	.0000	.0005	.0037	.0044	-.0036	.0019	.0940
.0001	.0017	-.0042	.0083	-.0041	.0090	.0231	-.0049	-.2901	.0741	.0000	.2978	-.3912	-.4018	-.5295	.0000	.0409	.0512	-.0059	-.0668	.0000	.0097
.0001	.0013	-.0019	-.0005	.0037	.0044	.0036	.0019	-.0001	-.0001	.0118	.0000	.1870	-.0614	.0000	-.3536	.0877	.1507	-.0062	-.1787	.0000	.4261
-.0001	.0001	-.4144	-.4168	.0263	-.1853	.2307	.0744	-.0003	.0003	.0023	.0000	.0418	-.0265	.0000	-.1751	.0500	.0091	-.0267	-.0644	.0000	1.2552
-.0016	-.0002	.3596	.3572	-.0305	.2685	-.3157	-.0976	.0002	-.0006	-.0036	.0000	.0019	-.0104	.0000	-.0227	-.1079	-.9408	.0362	.3173	.0000	.0000
.0001	.0000	-.1851	-.1861	.0122	.1896	-.3364	-.1164	-.0001	.0001	-.4144	.4168	.0263	-.1853	-.2307	.0744	-.0141	1.2203	.0286	.5997	.0000	.0000
.0005	-.0003	-.0428	-.0409	.0036	.0914	-.1692	-.0597	-.0016	-.0002	.3596	-.3572	-.0305	.2685	.3157	-.0976	-.0045	-.2203	-.0884	.0001	.0000	.0000
-.0001	.0000	-.0012	-.0067	.0036	.0141	-.0152	-.0040	.0001	.0000	-.1851	.1861	.0122	.1896	.3364	-.1164	.0544	.0833	.0160	-.0367	.0000	-.1161
.0000	.0002	-.0205	-.0201	.0018	.0217	-.0430	-.0052	.0005	-.0003	-.0428	.0409	.0036	.0914	.1692	-.0597	.2226	.4267	.0692	-.1848	.0000	-.0616
.0001	.0017	-.0042	-.0083	-.0041	.0090	-.0231	-.0049	-.0001	.0000	-.0012	.0067	.0036	.0141	.0152	-.0040	.0280	-.4353	.0151	.1270	.0000	-.0098
.0001	.0013	-.0019	.0005	.0037	.0044	-.0036	.0019	.0000	.0002	-.0205	.0201	.0018	.0217	.0430	-.0052	-.0445	.9096	-.6158	.3487	.0000	.0060
.0285	-.0109	.0000	.0409	.0512	-.0059	-.0668	.0000	.0001	.0017	-.0042	.0083	-.0041	.0090	.0231	-.0049	-.0186	-.0919	-.0966	.0567	.0000	-.6246
.0623	-.0236	.0000	.0877	.1507	-.0062	-.1787	.0000	.0001	.0013	-.0019	-.0005	.0037	.0044	.0036	.0019	-.3247	-.1160	.1074	.8447	.0000	.0287
.0286	-.0114	.0000	.0500	.0091	-.0267	-.0644	.0000	-.0001	.0001	-.4144	-.4168	.0263	-.1853	.2307	.0744	-.2653	.5996	-.1427	.2989	.0000	-.0177
-.0656	.0296	.0000	-.1079	-.9408	.0362	.3173	.0000	-.0016	-.0002	.3596	.3572	-.0305	.2685	-.3157	-.0976	-.0046	.2052	-.0414	.1151	.0000	-.0210
-.0278	.0007	.0000	-.0141	1.2203	.0286	.5997	.0000	.0001	.0000	-.1851	-.1861	.0122	.1896	-.3364	-.1164	.0000	.0000	.0000	.0000	.0185	1.4837
-.0116	-.0050	.0000	-.0045	-.2203	-.0884	.0001	.0000	.0005	-.0003	-.0428	-.0409	.0036	.0914	-.1692	-.0597	.0000	.0000	.0000	.0000	.6950	.0444
-.0459	.0006	.0000	.0544	.0833	.0160	-.0367	.0000	-.0001	.0000	-.0012	-.0067	.0036	.0141	-.0152	-.0040	.0000	.0000	.0000	.0000	-.0257	-.3187
-.1861	.0024	.0000	.2226	.4267	.0692	-.1848	.0000	.3556	-.0752	.0000	-.0362	.0528	.0362	.0723	.0000	-.6058	-.7230	.8203	-1.1837	.0000	.0319
-.0136	.0045	.0000	.0280	-.4353	.0151	.1270	.0000	.0000	-.0396	.0067	.0000	.0000	.0403	.0318	.0000	.0152	.3741	.2998	-.0956	.0000	.0095
.0070	-.0588	.0000	-.0445	.9096	-.6158	.3487	.0000	.0000	-.0709	-.0041	.0000	.0000	.1033	.0518	.0000	.0306	.4430	-.0474	.0217	.0000	-.1427
.0000	.0141	.0000	-.0186	-.0919	-.0966	.0567	.0000	.0000	-.1341	.0939	.0000	.0000	-.0114	.1171	.0000	-.0581	.1062	.1291	.1483	.0000	-.0414
-.2229	.0790	.0000	-.3247	-.1160	.1074	.8447	.0000	.0000	.9661	-.5549	.0000	.0000	.0624	-1.0003	.0000	.2978	-.3912	-.4018	-.5295	.0000	.0000
-.0446	-.0031	.0000	-.2653	.5996	-.1427	.2989	.0000	.0000	-3.0837	1.4836	.0000	.0000	.4159	4.6527	.0000	.0000	.1870	-.0614	.0000	-.3536	.0000
-.0203	.0027	.0000	-.0046	.2052	-.0414	.1151	.0000	.0000	.8521	-.4414	.0000	.0000	.0563	-1.4718	.0000	.0000	.0418	-.0265	.0000	-.1751	.0000
.0000	.0000	.0166	.0000	.0000	.0000	.0000	.0185	.0000	-.0057	.0043	.0000	.0000	-.0136	-.0136	.0000	.0000	.0019	-.0104	.0000	-.0227	.8203
.0000	.0000	.0530	.0000	.0000	.0000	.0000	.6950	.0000	-.0324	.0192	.0000	.0000	-.0646	-.0653	.0000	.4168	.0263	-.1853	-.2307	.0744	.2998
.0000	.0000	-.0080	.0000	.0000	.0000	.0000	-.0257	.0000	.0588	-.0056	.0000	.0000	.0412	.0484	.0000	-.3572	-.0305	.2685	.3157	-.0976	-.0474
.0558	.0311	.0000	-.6058	-.7230	.8203	-1.1837	.0000	.0000	-.7623	.3478	.0000	.0000	-2.2926	-2.4839	.0000	.1861	.0122	.1896	.3364	-.1164	.1291
.0373	.0051	.0000	.0152	.3741	.2998	-.0956	.0000	.0000	.0940	-.4970	.0000	.0000	.8572	1.2004	.0000	.0409	.0036	.0914	.1692	-.0597	-.4018
-.0034	-.0016	.0000	.0306	.4430	-.0474	.0217	.0000	.0000	.0097	-.0026	.0000	.0000	-.0333	.0096	.0000	.0067	.0036	.0141	.0152	-.0040	.1060
.1712	-.0635	.0000	-.0581	.1062	.1291	.1483	.0000	.0000	.4261	-.1253	.0000	.0000	.5989	.6870	.0000	.0201	.0018	.0217	.0430	-.0052	.0025
-.2901	.0741	.0000	.2978	-.3912	-.4018	-.5295	.0000	.0000	1.2552	-.5501	.0000	.0000	-.4945	.4072	.0000	.0083	-.0041	.0090	.0231	-.0049	.0165
.4368	-.1123	.0000	-.0579	-.0143	.1060	.1333	.0000	.3493	.0000	.0000	.0504	-.6764	.0000	.0000	.3915	-.0005	.0037	.0044	.0036	.0019	-.1081
-.1354	.0447	.0000	.1607	.2631	.0025	-.2313	.0000	.8860	.0000	.0000	-.2466	-.3288	.0000	.0000	-.1754	-.4168	.0263	-.1853	.2307	.0744	-.0759
-.0559	.0153	-.0207	-.0377	.0837	.0165	-.0716	.0190	1.3722	.0000	.0000	-.2656	-.2121	.0000	.0000	1.8305	.3572	-.0305	.2685	-.3157	-.0976	.1470
.0741	-.0221	-.0281	-.1093	.0537	-.1081	.0822	-.8775	.0000	-.1161	.0193	.0000	.0000	.2460	-.2712	.0000	-.1861	.0122	.1896	-.3364	-.1164	.4724
.1313	.0060	.0639	.0279	-.0868	-.0759	.0572	-.0938	.0000	-.0616	.0078	.0000	.0000	.0989	-.2046	.0000	-.0409	.0036	.0914	-.1692	-.0597	.3173
-.0586	.0042	.0174	.0572	-.2386	.1470	-.0588	.6671	.0000	-.0098	.0025	.0000	.0000	-.0165	-.0100	.0000	-.0067	.0036	.0141	-.0152	-.0040	.5997
-.0710	-.3063	-.3112	.0575	.0786	.4724	.0862	.5457	.0000	.0060	-.0381	.0000	.0000	-.0024	-.0021	.0000	-.0362	.0528	.0362	.0723	.0000	.0001
.0431	.1679	.1610	-.0309	-.3837	-.4488	-.1981	-.6176	.0000	-.6246	.6761	.0000	.0000	-.7318	-1.4273	.0000	.0000	.0000	.0403	.0318	.0000	-.0367
-.0559	.0153	.0207	-.0377	.0837	.0165	-.0716	-.0190	.0000	.0287	.0066	.0000	.0000	.0404	.0571	.0000	.0000	.0000	.1033	.0518	.0000	-.1848
.0741	-.0221	.0281	-.1093	.0537	-.1081	.0822	.8775	.0000	-.0177	.1882	.0000	.0000	-1.1939	-1.1592	.0000	.0000	.0000	-.0114	.1171	.0000	.1270
.1313	.0060	-.0639	.0279	-.0868	-.0759	.0572	.0938	.0800	-.0210	-.0128	.0046	-.2348	.0677	-.0374	.1958	.0000	.0000	.0624	-1.0003	.0000	.3487
-.0586	.0042	-.0174	.0572	-.2386	.1470	-.0588	-.6671	-.5645	1.4837	-.4838	.7443	1.0137	-.4782	.2999	-2.0662	.0000	.0000	.4159	4.6527	.0000	.0567
-.0710	-.3063	.3112	.0575	.0786	.4724	.0862	-.5457	-.0142	.0444	-.0174	-.0247	.1373	.0088	-.0108	-.0585	.0000	.0000	.0563	-1.4718	.0000	.8447
.0431	.1679	-.1610	-.0309	-.3837	-.4488	-.1981	.6176	.9418	-.3187	.0417	-.1497	.2418	.0131	-.1178	-.6914	.0000	.0000	-.0136	-.0136	.0000	.2989
.0554	-.0057	.0000	.0181	-.0119	-.0104	-.0385	.0000	-.0019	.0319	.1089	.0626	.0642	-.0784	-.1036	-.0452	.0000	.0000	-.0646	-.0653	.0000	.1151
-.1568	.0332	.0000	.0045	.3092	.0930	.0135	.0000	.1388	.0095	-.3517	-.3229	-.1243	.4708	.6028	-.0957	.0000	.0000	.0412	.0484	.0000	.0000
.3556	-.0752	.0000	-.0362	.0528	.0362	.0723	.0000	.5996	-.1427	.2989	.0000	.0000	-3.0837	1.4836	.0000	.0000	.0000	-2.2926	-2.4839	.0000	.0000
.0000	-.0396	.0067	.0000	.0000	.0403	.0318	.0000	.2052	-.0414	.1151	.0000	.0000	.8521	-.4414	.0000	.0000	.0000	.8572	1.2004	.0000	.0000
.0000	-.0709	-.0041	.0000	.0000	.1033	.0518	.0000	.0000	.0000	.0000	.0185	.0000	-.0057	.0043	.0000	.0000	.0000	-.0333	.0096	.0000	-1.1837
.0000	-.1341	.0939	.0000	.0000	-.0114	.1171	.0000	.0000	.0000	.0000	.6950	.0000	-.0324	.0192	.0000	.0000	.0000	.5989	.6870	.0000	-.0956
.0000	.9661	-.5549	.0000	.0000	.0624	-1.0003	.0000	.0000	.0000	.0000	-.0257	.0000	.0588	-.0056	.0000	.0000	.0000	-.4945	.4072	.0000	.0217
.0000	-3.0837	1.4836	.0000	.0000	.4159	4.6527	.0000	-.7230	.8203	-1.1837	.0000	.0000	-.7623	.3478	.0000	.0504	-.6764	.0000	.0000	.3915	.1483
.0000	.8521	-.4414	.0000	.0000	.0563	-1.4718	.0000	.3741	.2998	-.0956	.0000	.0000	.0940	-.4970	.0000	-.2466	-.3288	.0000	.0000	-.1754	-.5295
.0000	-.0057	.0043	.0000	.0000	-.0136	-.0136	.0000	.4430	-.0474	.0217	.0000	.0000	.0097	-.0026	.0000	-.2656	-.2121	.0000	.0000	1.8305	-.5501
.0000	-.0324	.0192	.0000	.0000	-.0646	-.0653	.0000	.1062	.1291	.1483	.0000	.0000	.4261	-.1253	.0000	.0000	.0000	.2460	-.2712	.0000	.0000
.0000	.0588	-.0056	.0000	.0000	.0412	.0484	.0000	-.3912	-.4018	-.5295	.0000	.0000	1.2552	-.5501	.0000	.0000	.0000	.0989	-.2046	.0000	-.0324
.0000	-.7623	.3478	.0000	.0000	-2.2926	-2.4839	.0000	-.0143	.1060	.1333	.0000	.3493	.0000	.0000	.0504	.0000	.0000	-.0165	-.0100	.0000	.0588
.0000	.0940	-.4970	.0000	.0000	.8572	1.2004	.0000	.2631	.0025	-.2313	.0000	.8860	.0000	.0000	-.2466	.0000	.0000	-.0024	-.0021	.0000	-.7623
.0000	.0097	-.0026	.0000	.0000	-.0333	.0096	.0000	.0837	.0165	-.0716	.0190	1.3722	.0000	.0000	-.2656	.0000	.0000	-.7318	-1.4273	.0000	.0940
.0000	.4261	-.1253	.0000	.0000	.5989	.6870	.0000	.0537	-.1081	.0822	-.8775	.0000	-.1161	.0193	.0000	.0000	.0000	.0404	.0571	.0000	.0097
.0000	1.2552	-.5501	.0000	.0000	-.4945	.4072	.0000	-.0868	-.0759	.0572	-.0938	.0000	-.0616	.0078	.0000	.0000	.0000	-1.1939	-1.1592	.0000	.4261
.3493	.0000	.0000	.0504	-.6764	.0000	.0000	.3915	-.2386	.1470	-.0588	.6671	.0000	-.0098	.0025	.0000	.0046	-.2348	.0677	-.0374	.1958	1.2552
.8860	.0000	.0000	-.2466	-.3288	.0000	.0000	-.1754	.0786	.4724	.0862	.5457	.0000	.0060	-.0381	.0000	.7443	1.0137	-.4782	.2999	-2.0662	.0000
1.3722	.0000	.0000	-.2656	-.2121	.0000	.0000	1.8305	-.3837	-.4488	-.1981	-.6176	.0000	-.6246	.6761	.0000	-.0247	.1373	.0088	-.0108	-.0585	.0000
.0000	-.1161	.0193	.0000	.0000	.2460	-.2712	.0000	.0837	.0165	-.0716	-.0190	.0000	.0287	.0066	.0000	-.1497	.2418	.0131	-.1178	-.6914	.0000
.0000	-.0616	.0078	.0000	.0000	.0989	-.2046	.0000	.0537	-.1081	.0822	.8775	.0000	-.0177	.1882	.0000	.0626	.0642	-.0784	-.1036	-.0452	-.1161
.0000	-.0098	.0025	.0000	.0000	-.0165	-.0100	.0000	-.0868	-.0759	.0572	.0938	.0800	-.0210	-.0128	.0046	-.3229	-.1243	.4708	.6028	-.0957	-.0616
.0000	.0060	-.0381	.0000	.0000	-.0024	-.0021	.0000	-.2386	.1470	-.0588	-.6671	-.5645	1.4837	-.4838	.7443	-.0019	-.0005	.0037	.0044	.0036	-.0098
.0000	-.6246	.6761	.0000	.0000	-.7318	-1.4273	.0000	.0786	.4724	.0862	-.5457	-.0142	.0444	-.0174	-.0247	-.4144	-.4168	.0263	-.1853	.2307	.0060
.0000	.0287	.0066	.0000	.0000	.0404	.0571	.0000	-.3837	-.4488	-.1981	.6176	.9418	-.3187	.0417	-.1497	.3596	.3572	-.0305	.2685	-.3157	-.6246
.0000	-.0177	.1882	.0000	.0000	-1.1939	-1.1592	.0000	-.0119	-.0104	-.0385	.0000	-.0019	.0319	.1089	.0626	-.1851	-.1861	.0122	.1896	-.3364	.0287
.0800	-.0210	-.0128	.0046	-.2348	.0677	-.0374	.1958	.3092	.0930	.0135	.0000	.1388	.0095	-.3517	-.3229	-.0428	-.0409	.0036	.0914	-.1692	-.0177
-.5645	1.4837	-.4838	.7443	1.0137	-.4782	.2999	-2.0662	-.1861	.0024	.0000	.2226	.4267	.0692	-.1848	.0000	-.0012	-.0067	.0036	.0141	-.0152	-.0210
-.0142	.0444	-.0174	-.0247	.1373	.0088	-.0108	-.0585	-.0136	.0045	.0000	.0280	-.4353	.0151	.1270	.0000	.0000	-.0362	.0528	.0362	.0723	1.4837
.9418	-.3187	.0417	-.1497	.2418	.0131	-.1178	-.6914	.0070	-.0588	.0000	-.0445	.9096	-.6158	.3487	.0000	.0067	.0000	.0000	.0403	.0318	.0444
-.0019	.0319	.1089	.0626	.0642	-.0784	-.1036	-.0452	.0000	.0141	.0000	-.0186	-.0919	-.0966	.0567	.0000	-.0041	.0000	.0000	.1033	.0518	-.3187
.1388	.0095	-.3517	-.3229	-.1243	.4708	.6028	-.0957	-.2229	.0790	.0000	-.3247	-.1160	.1074	.8447	.0000	.0939	.0000	.0000	-.0114	.1171	.0319
-.0800	-.0210	-.0128	-.0046	.2348	.0677	-.0374	-.1958	-.0446	-.0031	.0000	-.2653	.5996	-.1427	.2989	.0000	-.0019	-.0005	.0037	.0044	.0036	.0095
.5645	1.4837	-.4838	-.7443	-1.0137	-.4782	.2999	2.0662	-.0203	.0027	.0000	-.0046	.2052	-.0414	.1151	.0000	-.4144	-.4168	.0263	-.1853	.2307	-.1427
.0142	.0444	-.0174	.0247	-.1373	.0088	-.0108	.0585	.0000	.0000	.0166	.0000	.0000	.0000	.0000	.0185	.3596	.3572	-.0305	.2685	-.3157	-.0414
-.9418	-.3187	.0417	.1497	-.2418	.0131	-.1178	.6914	.0000	.0000	.0530	.0000	.0000	.0000	.0000	.6950	-.1851	-.1861	.0122	.1896	-.3364	.0000

Dessin de Lefred-Thouron paru dans le Canard enchaîné *du 21 juin 2000.*

SPECTROSCOPIE ÉLECTRONIQUE ET PHOTOCHIMIE DE COMPLEXES À TRANSFERT DE CHARGE DU RHÉNIUM ET DU RUTHÉNIUM. Cette thèse de chimie théorique porte sur la photophysique et la photochimie de complexes de métaux de transition étudiés par les méthodes de la chimie quantique. Ces molécules sont caractérisées par une grande densité d'états électroniques excités de natures très diverses dans l'ultraviolet-visible. La position relative de ces états est contrôlée par la nature respective du métal et des ligands et influe sur la réactivité induite par la lumière. Cette flexibilité électronique du centre métallique est à l'origine de la richesse de la photophysique et de la photochimie de ces composés. L'étude théorique de ces phénomènes nécessite l'emploi de méthodes prenant en compte la corrélation électronique : soit des méthodes qualitatives fondées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité ; soit des méthodes ab initio avec des fonctions d'onde multi-référentielles utilisées dans des calculs pertubationnels ou des interactions de configurations. La première partie de la thèse rapporte l'étude de la spectroscopie électronique de $HRe(CO)_5$ par les méthodes TD-DFT et CASSCF/CASPT2. La deuxième partie concerne des complexes polyimines du ruthénium (II) : la spectroscopie électronique de $[Ru(phen)_2(bpy)]^{2+}$ et $[Ru(phen)_2(dmbp)]^{2+}$; la photodissociation de l'acétonitrile dans $[Ru(tpy)(phen)(CH_3CN)]^{2+}$ et $[Ru(tpy)(dmp)(CH_3CN)]^{2+}$ pour lesquels des diagrammes de corrélation entre états électroniques ont été établis par la méthode TD-DFT. Dans la troisième partie le rôle du centre métallique dans la photoisomérisation dans le visible de la double liaison carbone-carbone du ligand styrylpyridine d'un complexe carbonyle-diimine du rhénium (I) $[Re(CO)_3(bpy)(stpy)]^+$ est étudié sur la base de calculs *ab initio* et TD-DFT : alors que pour la styrylpyridine non coordinée la réaction a lieu dans l'ultraviolet, l'étude montre que dans le complexe la présence d'états à transfert de charge du rhénium vers la bipyridine favorise cette réaction via un état triplet $\pi \rightarrow \pi^*$ de la styrylpyridine.

ELECTRONIC SPECTROSCOPY AND PHOTOCHEMISTRY OF RHENIUM AND RUTHENIUM CHARGE TRANSFER COMPLEXES. The scope of this thesis in theoretical chemistry is the study of the photophysics and photochemistry of transition metal compounds. These molecules are characterized by a high density of electronic excited states of different nature in the ultraviolet-visible spectral domain. The relative position and the character of these excited states which influence light induced reactivity are controlled by the nature of the metal and surrounding ligands. In particular the metal center electronic flexibility is responsible for the richness of the photophysics and photochemistry of these compounds. The theoretical study of excited states properties requires approaches based on electronic correlated methods of quantum chemistry: either density fonctional theory based methods or ab initio methods using multi-reference wave function in perturbational calculations or configuration interactions. The first part of the thesis reports the study of electronic spectroscopy of $HRe(CO)_5$ by TD-DFT and CASSCF/CASPT2. The second part is devoted to ruthenium (II) polyimine complexes. The electronic spectroscopy of $[Ru(phen)_2(bpy)]^{2+}$ and $[Ru(phen)_2(dmbp)]^{2+}$ is investigated by means of TD-DFT method and the photodissociation of acetonitrile in $[Ru(tpy)(phen)(CH_3CN)]^{2+}$ and $[Ru(tpy)(dmp)(CH_3CN)]^{2+}$ is analyzed on the basis of states correlation diagrams. The last part of the thesis is dedicated to the study of the role of the metal center in the photoisomerization of the styrylpyridine carbon-carbon double-bond in $[Re(CO)_3(bpy)(stpy)]^+$ induced by visible light irradiation. On the basis of TD-DFT and *ab initio* calculations it is shown that whereas for free styrylpyridine this reaction occurs under ultraviolet irradiation via the $\pi \rightarrow \pi^*$ singlet absorbing state, the presence of low-lying ^{1,3}MLCT states in the rhenium complex makes the $\pi \rightarrow \pi^*$ triplet state accessible through visible irradiation.