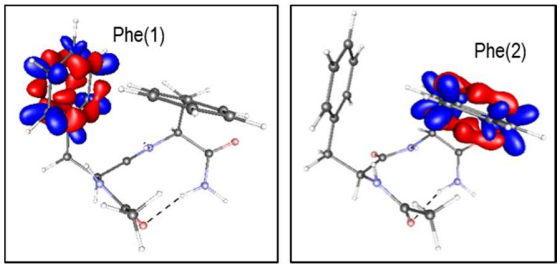
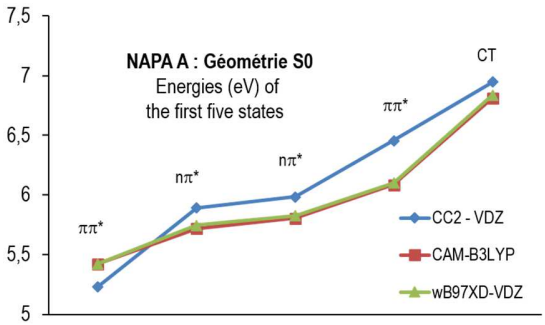
Les études des performances et les benchmarks des méthodes CC2 et TDDFT(ωB97XD) sur les peptides ont été poursuivis et enrichis avec notamment l'étude de dipeptides présentant des états excités spécifiques comme les systèmes Ac-X-Phe-NH_2 où X = Gly(Glycine), Phe (Phénylalanine) et Gln(Glutamine). Les états excités $n\pi_{co}$* (3 états) des différents conformères de Ac-Gly-Phe-NH_2 peuvent être localisés sur une ou plusieurs liaisons peptidiques. Les deux premiers états excités observés pour les deux conformères les plus stables du système Ac-Phe-Phe-NH_2 sont des états localement excités ππ* chacun sur un des cycles aromatiques des résidus Phe et sont très proches en énergie (Transitions adiabatiques décalées d'environ 100 cm^{-1} : Exp. 76 vs Théo. 109). Quant au système Ac-Gln-Phe-NH_2, si le premier état excité observé est un état localement excité ππ* sur le cycle aromatique de Phe, le deuxième état excité correspond à un état à transfert de charge nπ* entre le backbone et le cycle aromatique de Phe. Une fois encore, nous obtenons un bon accord théorie-expérience et les résultats obtenus sur ces nouveaux systèmes confortent les conclusions précédentes.



Performances et benchmark de la méthode CC2 : L'étude sur les performances de la méthode CC2 a démarré par une étude sur les effets de base sur le calcul de l'énergie de transition adiabatique du premier état excité, l'état ππ*. Elle a été réalisée sur les trois conformères les plus stables observés pour NAPA. Cette étude a montré que si la base cc-pVDZ est suffisante pour l'optimisation de géométrie, il est nécessaire d'évaluer les énergies avec une base plus complète, une base augmentée de fonctions diffuses sur certains atomes spécifiques. De plus, nous avons pu mettre en place pour ce système une estimation de l'énergie en base complète de l'énergie adiabatique du premier état excité. Enfin, cette étude a été finalisée par la détermination des déplacements des fréquences des vibrateurs NH entre l'état fondamental et le premier état excité, l'état ππ* et leur comparaison avec l'expérience.



Une fonctionnelle de la densité pour traiter correctement le transfert de charge : L'évaluation dans l'approche théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TDDFT) des performances des nouvelles fonctionnelles ωB97XD, LC-ωPBE et CAM-B3LYP, *a priori* adaptées au traitement des états à transfert de charge (CT), a été réalisée sur NAPA par comparaison avec la méthode de référence, la méthode CC2. Les quatre conformères observés de ce système ont été considérés et cette étude a porté sur l'énergie des transitions verticales des 4 premiers états excités proches en énergie du premier état excité ππ* (deux états localement excités $n\pi_{co}$*, un état ππ* et un état à transfert de charge (CT)), sur l'énergie de la transition adiabatique du premier état excité, l'état ππ* et enfin sur les fréquences IR des vibrateurs NH. Par rapport à une fonctionnelle standard comme B3LYP, une nette amélioration du traitement de la fonction d'onde et de l'énergétique de l'état CT sans dégradation de celles des autres états a été observé avec au moins deux des nouvelles fonctionnelles, les fonctionnelles ωB97XD et CAM-B3LYP. Par contre, seule la fonctionnelle ωB97XD a permis de reproduire de façon précise les géométries optimisées au niveau CC2 pour le premier état excité ππ* des quatre conformères. Donc, seule cette fonctionnelle a été utilisée par la suite pour les tests sur les fréquences IR des vibrateurs NH, tests qui ont confirmés le bon accord obtenu pour cette fonctionnelle. On a ainsi pu identifier les modifications géométriques entre l'état fondamental et le premier état excité de ces systèmes et attribuer les déplacements des fréquences IR des vibrateurs NH observés par l'expérience.