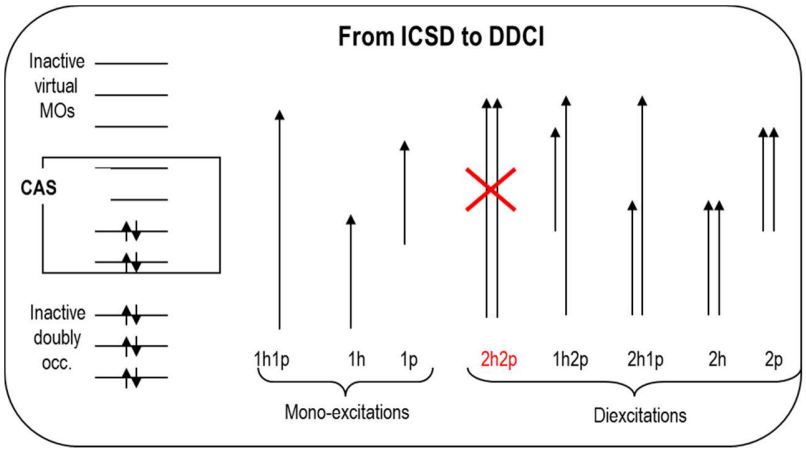

La méthode DDCI permet de réduire le nombre de déterminants et des intégrales et a été appliquée avec succès au calcul d'états excités de NAPA, notre système de référence et ce pour différentes géométries pertinentes comme les minima ou bien encore les IC. En amont de ces calculs, il est nécessaire d'optimiser les orbitales moléculaires, étape qui devient problématique lors du passage aux systèmes de plus grande taille dans lesquels l'espace actif devient trop grand (jusqu'à 30 électrons dans 22 orbitales). La solution envisagée pour cette étape a été d'utiliser les méthodes RASSCF et GASSCF (respectivement Restricted et Generalized Active Space) du code MOLCAS. Ces deux méthodes permettent de moduler l'espace actif en différents sous-espaces et d'obtenir ainsi une fonction d'onde à l'ordre zéro de bonne qualité, tout à fait comparable aux résultats CASSCF, et autorisant la poursuite de calculs corrélés RASPT2 ou MRCI. Cette nouvelle approche MRCI linear scaling (RASSCF/GASCSF+DDCI) a alors été validée par comparaison avec les résultats obtenus par la méthode CASPT2 pour notre système de référence NAPA et a pu ensuite être appliquée au calcul d'états excités de peptides de plus grand taille comme les dipeptides Ac-X-Phe-NH_2 avec X=Gly et Gln. L'accord avec les calculs monoréférentiels CC2 est suffisant pour valider cette dernière approche pour une étude plus complète des surfaces d'énergie potentielle de ces systèmes.

N. Ben Amor, S. Hoyau, D. Maynau, V. Brenner, J. Chem. Phys. 148, 184105 (2018)