

在动量空间讨论二氯乙烯的同分异构性

黄艳茹 任欢 宋见

Investigation of the isomerism of dichloroethylene in momentum space

Huang Yan-Ru Ren Huan Song Jian

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 063401 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.063401

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.063401>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I6>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

探测二茂铁外价轨道(e,2e)反应中的扭曲波效应

Probing the distorted wave effects in (e, 2e) reaction for the outer valence orbitals of ferrocene

物理学报.2011, 60(2): 023402 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.60.023402>

在动量空间讨论二氯乙烯的同分异构性*

黄艳茹[†] 任欢 宋见

(辽宁石油化工大学理学院, 抚顺 113001)

(2014年9月26日收到; 2014年10月16日收到修改稿)

通过量化计算得到了二氯乙烯偏式、顺式和反式三种同分异构体的几何结构参数, 并利用电子动量谱学方法计算了二氯乙烯偏式、顺式和反式同分异构体的四个芯轨道的动量密度二维分布图和动量谱线. 对比不同异构体的四个芯轨道在坐标空间和动量空间的电子分布情况发现, 在坐标空间无法体现的原子轨道间的相互干涉作用在动量空间被放大了, 表现为动量曲线具有多峰结构和一定的周期性. 通过计算周期值可以求出不同异构体相邻原子间的间距; 通过判断周期轴的方向能够得到三种异构体的分子轴取向.

关键词: 二氯乙烯, (e, 2e) 反应, 芯轨道, 同分异构体

PACS: 34.80.Gs, 33.15.Dj

DOI: 10.7498/aps.64.063401

1 引言

电子动量谱学的基本过程是电子碰撞电离 (e, 2e) 反应, 它是受核物理中的 (p, 2p) 反应启发而发展起来的, 即电子与靶粒子碰撞发生的单电离过程. 电子动量谱学自 20 世纪 70 年代开始发展以来, 已广泛应用于原子分子物理、固体物理和生物及化学领域中^[1-9]. 与其他能谱实验技术相比, 电子动量谱学以其独特的优势, 即能够同时得到物质中各轨道电子的能量和轨道电子的动量分布, 已经成为广泛应用于研究原子、分子和固体薄膜等物质的电子态结构和电离机理的有效实验测量工具. 近十年来, 电子动量谱学的研究对象已从过去较简单分子样品, 如氢气^[7]、氮气^[10]、氧气^[11], 扩展到丁酮^[12]、二氧甲基甲烷^[13]、二茂铁^[14]等较大分子; 研究的轨道范围从价壳层轨道扩展到芯轨道^[15]; 研究的现象已经由分子电离到多电子间的关联效应^[16,17]、相对论效应^[18,19]、扭曲波效应^[20,21]、分子构象^[13]等.

二氯乙烯 ($C_2H_2Cl_2$) 有三种同分异构体, 分别为偏式 (iso- $C_2H_2Cl_2$)、顺式 (cis- $C_2H_2Cl_2$) 和反式

(trans- $C_2H_2Cl_2$). 在军品、药品、食品包装业广泛应用的聚偏二氯乙烯就是以过氧化物或偶氮化合物为引发剂, 偏二氯乙烯经自由基聚合而成的. 顺式二氯乙烯主要用于生化研究, 可用作油漆、树脂、橡胶等的溶剂, 也用于干洗剂、杀虫剂等的低温萃取剂. 反式二氯乙烯主要用于水质分析. 研究分子的价壳层轨道, 可以获得关于价壳层轨道的电子分布情况、分子的活性以及多电子关联等多方面信息, 但是无法详细地讨论隐藏在分子内壳层的一些关于分子几何构型的信息, 如分子轴的取向, 原子间的间距、不同构象间的构型区别. 20 世纪 50—60 年代, Kai Siegbahn 等利用 X 射线光电子能谱实验技术发现了内层电子结合能的位移现象, 测定了多种元素的轨道结合能, 并成功地将此实验技术应用于研究分子芯轨道的实际问题中. 但是相比之下, 电子动量谱学在芯轨道方面的实验研究却很少. 主要原因有: 1) 因为芯轨道的电子结合能比价壳层轨道的电子结合能高很多, 一般为几百甚至上千电子伏, 不容易电离; 2) 动量空间芯轨道与价壳层轨道相比更加弥散, 因此芯轨道的 (e, 2e) 散射截面比价壳层轨道的反应截面要低 2—3 个量级, 只有探测效率高和长时间稳定性好的实验谱仪才能很好地

* 国家自然科学基金青年科学基金 (批准号: 11404154) 和辽宁省教育厅一般项目 (批准号: L2013149) 资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: huanganen12@sina.cn

满足以上两个要求, 这也使电子动量谱学的实验研究内容目前仍主要集中在分子价壳层轨道. 关于二氯乙烯三种同分异构体的电子动量谱学研究也仅限于价壳层轨道 [22,23].

本文通过理论模拟偏式、顺式和反式二氯乙烯芯轨道的电子密度分布和动量分布, 获得了价壳层轨道动量谱学研究不能给出的关于三种同分异构体的几何结构信息和分子取向.

2 理论计算

2.1 (e, 2e) 反应基本理论

本文理论模拟的 (e, 2e) 反应的实验条件是非共面对称几何条件, 如图 1 所示 [14], 在此实验条件下两个出射电子的动能相等 $E_1 = E_2$, 动量相等 $p_1 = p_2$, 相对于入射电子方向的极角也相等 $\theta_1 = \theta_2 = \theta$, 但入射电子的动量 \mathbf{p}_0 、出射电子的动量 \mathbf{p}_1 和 \mathbf{p}_2 不在同一平面内. 根据准自由条件, 电离前靶电子的动量 p 可以表示为

$$p = \left[(p_0 - 2p_1 \cos \theta)^2 + 4p_1^2 \sin^2 \theta \sin^2 \frac{\phi}{2} \right]^{1/2}, \quad (1)$$

表达式 (1) 中 ϕ 是出射电子的方位角. (e, 2e) 反应实验的完全观测量是三重微分截面, 在本文选择的实验条件下, 理论上采取独立粒子模型和平面波冲量近似, 微分截面表示为

$$\sigma \propto \int d\Omega \left| \langle p \Psi_f^{N-1} / \Psi_i^N \rangle \right|^2, \quad (2)$$

(2) 式中的 $|\Psi_i^N\rangle$ 和 $|\Psi_f^{N-1}\rangle$ 分别对应靶粒子的初态和末态波函数, $\int d\Omega$ 则表示对气态靶粒子的所有可能取向求平均. 在靶的 Kohn-Sham 近似下, 微分截面可以化简为 [24]

$$\sigma \propto \int d\Omega |\psi_j^{\text{KS}}(p)|^2, \quad (3)$$

(3) 式中 $\psi_j^{\text{KS}}(p)$ 是靶粒子基态第 j 个电子在动量空间中单电子 Kohn-Sham 轨道波函数.

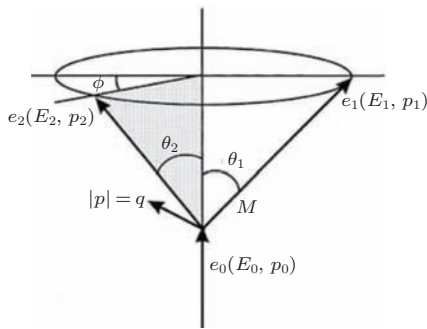


图 1 (e, 2e) 反应的非共面对称几何条件

2.2 芯轨道基本理论

根据量子化学理论, 分子轨道 $\varphi_\alpha(\mathbf{r})$ 能够表示为以不同核为中心的原子轨道 $\xi_\alpha^{(s)}$ 的线性叠加,

$$\varphi_\alpha(\mathbf{r}) = \sum_s \xi_\alpha^{(s)}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_s), \quad (4)$$

其中 \mathbf{R}_s 是原子核的平衡位置坐标, \mathbf{r} 是电子的位置坐标, α 表示轨道对称性和取向, 转化到动量空间中归一化的分子轨道波函数则变化为

$$\begin{aligned} \varphi_\alpha(\mathbf{p}) &= (2\pi)^{-3/2} \int d^3\mathbf{r} \exp(-i\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}) \varphi_\alpha(\mathbf{r}) \\ &= \sum_s (2\pi)^{-3/2} \int d^3\mathbf{r} \exp(-i\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}) \xi_\alpha^{(s)} \\ &\quad \times (\mathbf{r} - \mathbf{R}_s) \\ &= \sum_s \eta_\alpha^{(s)}(\mathbf{p}) \exp(-i\mathbf{p} \cdot \mathbf{R}_s). \end{aligned} \quad (5)$$

$\eta_\alpha^{(s)}(\mathbf{p})$ 是动量空间中的原子轨道,

$$\begin{aligned} \eta_\alpha^{(s)}(\mathbf{p}) &= (2\pi)^{-3/2} \int d^3\mathbf{r}' \\ &\quad \times \exp(-i\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}') \xi_\alpha^{(s)}(\mathbf{r}'), \end{aligned} \quad (6)$$

表达式 (6) 中 $\mathbf{r}' = \mathbf{r} - \mathbf{R}_s$. 可以看出, 分子轨道波函数在坐标和动量表象中的表达式有明显不同. 在坐标空间, 分子轨道展开为多中心原子轨道的线性叠加, 但是在动量空间中所有的原子轨道有一个共同的中心, 原子核的几何结构信息包含在相因子 $\exp(-i\mathbf{p} \cdot \mathbf{R}_s)$ 中. 如果在分子中有两个或多个化学环境相同的等价同元素原子, 则原子轨道 $\eta_\alpha^{(s)}(\mathbf{p})$ 量子叠加后会产生具有周期性且多峰的动量密度分布曲线 $\varphi_\alpha(\mathbf{p})$, 极值间的动量间隔是由原子核间距离 R_{st} 惟一决定的. 这样分子的结构信息就被保留在芯轨道的动量分布曲线中, 而这种现象在价壳层轨道的动量谱线中是不存在的. 此类现象在高对称的线性分子中最为明显, 如 N_2 . 如果分子中的各个原子所处的化学环境不同, 如 N_2O , 分子芯轨道动量密度分布曲线通常表现为原子轨道特征.

3 结果与讨论

根据两个 Cl 原子所在位置不同, $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ 有三个异构体, 分别为偏式、顺式和反式 $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$, 分子结构如图 2 所示. 每种异构体几何结构参数的理论和实验结果列在表 1 中.

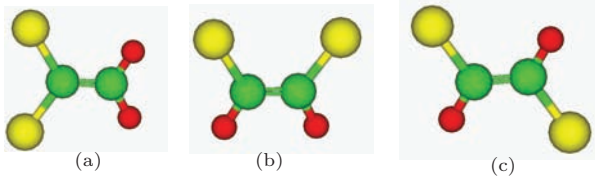


图2 (网刊彩色) $C_2H_2Cl_2$ 分子三种同分异构体 (绿色表示碳原子, 红色表示氢原子, 黄色表示氯原子) (a) 偏式 $C_2H_2Cl_2$; (b) 顺式 $C_2H_2Cl_2$; (c) 反式 $C_2H_2Cl_2$

表1 二氯乙烯三种异构体几何结构参数的理论和实验值

结构参数	偏式 [25]			顺式 [26]			反式 [27]						
	B3LYP /SDD /CC-PV (T+d)Z /6-311G** (T+d)Z G**	实验值	B3LYP /SDD /CC-PV (T+d)Z /6-311G** G**	B3LYP /SDD /CC-PV (T+d)Z /6-311G** (T+d)Z G**	实验值	B3LYP /SDD /CC-PV (T+d)Z /6-311G** G**	B3LYP (T+d)Z	实验值	CI(QCISD) /6-311G** G**				
$r(C-C)/\text{\AA}$	1.3379	1.3223	1.3333	1.3249	1.324	1.3385	1.3249	1.3358	1.317	1.3367	1.3222	1.3335	1.354
$r(C-H)/\text{\AA}$	1.0854	1.0791	1.0840	1.0792	1.070	1.0839	1.0792	1.0834	1.101	1.0823	1.0786	1.0832	1.075
$r(C-Cl)/\text{\AA}$	1.8069	1.7332	1.7331	1.7219	1.710	1.7996	1.7219	1.7246	1.717	1.8135	1.7317	1.7319	1.718
$\theta(HCH)/(^{\circ})$	118.384	119.116	119.243	120	120	121.873	120.438	120.335	123.18	123.18	121.759	121.514	123.8
$\theta(CCH)/(^{\circ})$	120.808	120.442	120.378	120	120	121.873	120.438	120.335	123.18	123.18	121.759	121.514	123.8
$\theta(CCCl)/(^{\circ})$	122.969	122.870	122.530	122.75	122.75	125.145	125.327	125.152	124.22	120.652	121.759	121.514	123.8
$\theta(HCCl)/(^{\circ})$	114.063	114.261	114.938	114.235	114.5	112.982	114.235	114.513	112.55	112.55	121.759	121.514	123.8

3.1 偏式 $C_2H_2Cl_2$

偏式 $C_2H_2Cl_2$ (iso- $C_2H_2Cl_2$) 具有 C_{2v} 点群对称性. 其中一个碳原子与两个氢原子相连, 而另一侧的碳原子与两个氯原子成键, 因此可以根据原子周围的成分组成看出两个碳原子是不等价的, 而两个氯原子是等价的. 图3是 iso- $C_2H_2Cl_2$ 四个分子芯轨道在坐标空间中的电子密度分布. 轨道 $2A_1$ 和 $3A_1$ 分别对应双键两侧两个碳原子 $1s$ 轨道. 这两个芯轨道对应的二维电子动量密度分布图 (如图4(a)和4(b)) 和球平均动量曲线 (如图5中的1和2) 也表现出单个 s 轨道的特点. 即在 p_y - p_z 平面内是一组等高曲线, 没有周期性和轨道相干特征; 球平均曲线是在动量原点处有极大值, 随着动量值的增加, 散射截面强度单调递减. 以上分析发现 $2A_1$ 和 $3A_1$ 芯轨道无论是在坐标空间, 还是在动量空间都表现出明显的单原子轨道的特点, 没有明显的原子轨道间成键作用. 观察另外两个芯轨道 $2B_2$ 和 $4A_1$ 发现, 在坐标空间中两个轨道主要是由两个氯原子的 $2s$ 轨道叠加而成的, 而且在两个氯原子 $2s$ 轨道之间没有电子分布, 也就是说在坐标空间中无法观察到原子轨道之间的相互叠加和影响的效果. 相反地, 在动量空间这个效果被明显放大了. 从细节上看, 虽然动量谱线和球平均曲线在整体效果上仍保持 s -轨道的结构特点 (散射截面的强度由极大值逐渐减小), 但是与前两个芯轨道不同的是, 两幅谱图显示出明显的震荡周期性, 这是由两个 Cl $2s$ 原子轨道叠加作用产生的. 这也造成了两个芯轨道 $2B_2$ 和 $4A_1$ 的动量分布有很强的关联性: 第一,

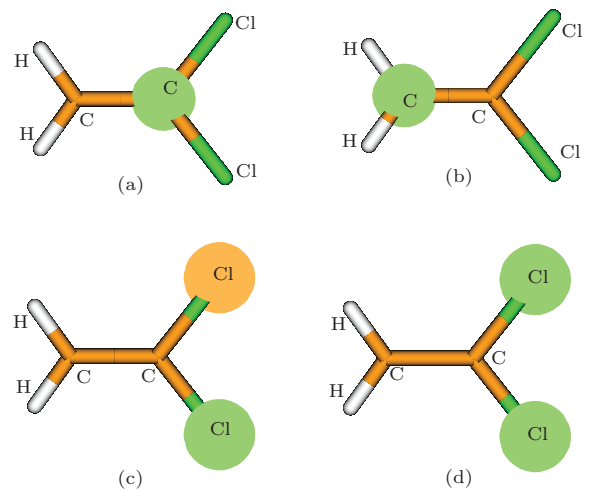


图3 (网刊彩色) 偏式 $C_2H_2Cl_2$ 芯轨道在坐标空间中的电子密度分布 (a) $2A_1$; (b) $3A_1$; (c) $2B_2$; (d) $4A_1$

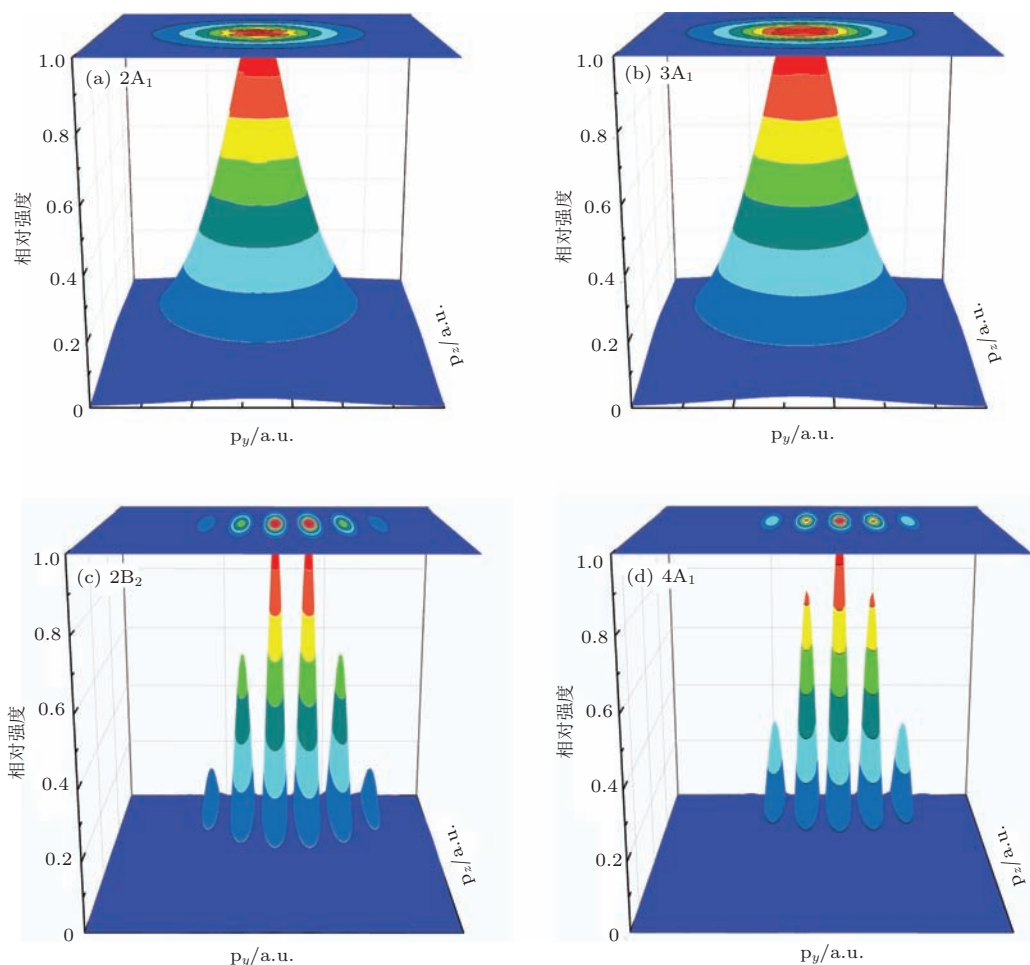


图4 (网刊彩色) 偏式 $C_2H_2Cl_2$ 芯轨道在 p_y - p_z 平面内的电子密度分布 (a) $2A_1$; (b) $3A_1$; (c) $2B_2$; (d) $4A_1$

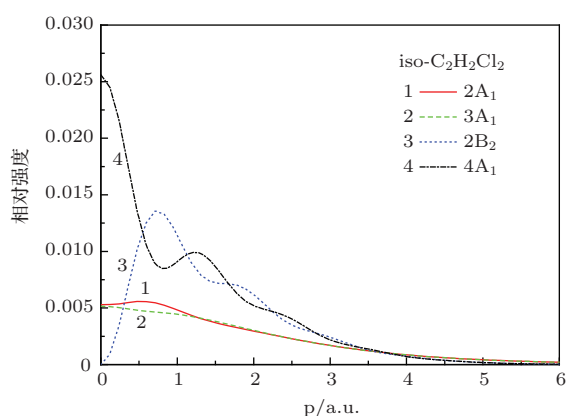


图5 (网刊彩色) 偏式 $C_2H_2Cl_2$ 分子四个芯轨道的动量谱线

两个轨道都显示出具有一定周期的多峰结构; 第二, 因为两个轨道的相位相反, 波峰和波谷是相互对应出现的, 需要说明的是 $2B_2$ 轨道波函数是反对称的, 因此在动量原点处其散射截面的强度为零; 第三, 两个轨道的动量谱线的周期轴都是

沿着 p_y 方向, 与 $Cl-Cl$ 键的取向是一致的; 第四, 动量谱线的周期与两个氯原子的空间距离满足 $T_p = 2\pi/R_{st}$, 这里 T_p 表示动量谱线上相邻波峰(波谷)之间的差值, R_{st} 表示两个氯原子的核间距. 表 1 中的实验数据显示偏二氯乙烯两个氯原子之间的距离约为 2.96 \AA , 代入表达式中计算得到的动量极值变化的周期约为 1.12 a.u. . 同时我们发现 $2B_2$ 和 $4A_1$ 动量谱线的波峰和波谷对应的动量取值为 $0.74, 1.80$ 和 2.89 a.u. , 相邻波峰间的差值与以上的计算值符合得很好. 由此可以看出, 在坐标空间未曾表现出的轨道相干作用, 在动量空间被放大了, 而且能够从动量极值的变化周期中找到两个氯原子核间距的重要信息.

3.2 顺式 $C_2H_2Cl_2$

顺式二氯乙烯 ($cis-C_2H_2Cl_2$) 具有 C_{2v} 点群对称性, 包括两个等价的碳原子和氯原子. 图 6 是

cis-C₂H₂Cl₂ 四个分子芯轨道 1A₁, 1A₂, 2B₁, 2B₂ 在坐标空间中的电子密度分布. 与偏式异构体不同的是, 顺式二氯乙烯的四个芯轨道都是由两个原子轨道相互叠加而成的, 1A₁ 和 1A₂ 是由两个 C 1s 原子轨道组成的, 而 2B₁ 和 2B₂ 是由两个 Cl 2s 原子轨道组成的. 因此四个芯轨道对应的二维电子动量密度分布图(如图 7) 和球平均动量曲线(如图 8) 也表现出明显的相干作用. 其特点与在顺式异构体 2B₂ 和 4A₁ 中发现的特点相同, 这里不再赘述. 如表 1 所示, 顺式二氯乙烯 C=C 键长约为 1.3 Å, Cl—Cl 键长约 3.3 Å, 计算得到的动量极值变化的周期约为 2.56 a.u. 和 1.0 a.u.. 这与 1A₁ 和 1A₂ 动量谱线相邻波峰或波谷间的差值 2.6 a.u. 和 1.1 a.u. 近似相等. 四个芯轨道动量变化周期轴的方向是一致的, 这是因为顺式二氯乙烯的 C=C 双键与 Cl—Cl 单键的空间取向是相同的. 顺式二氯乙烯

四个芯轨道在动量空间的分布情况又一次证明了动量空间中的芯轨道能够给出更多的分子结构信息, 如键长和分子轴的取向.

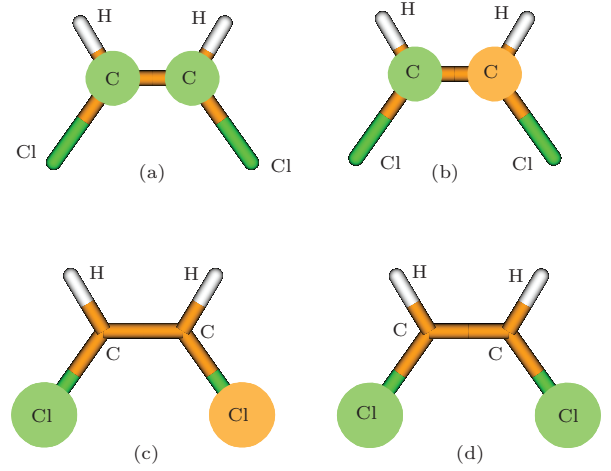


图 6 (网刊彩色) 顺式 C₂H₂Cl₂ 芯轨道在坐标空间中的电子密度分布 (a) 1A₁; (b) 1A₂; (c) 2B₁; (d) 2B₂

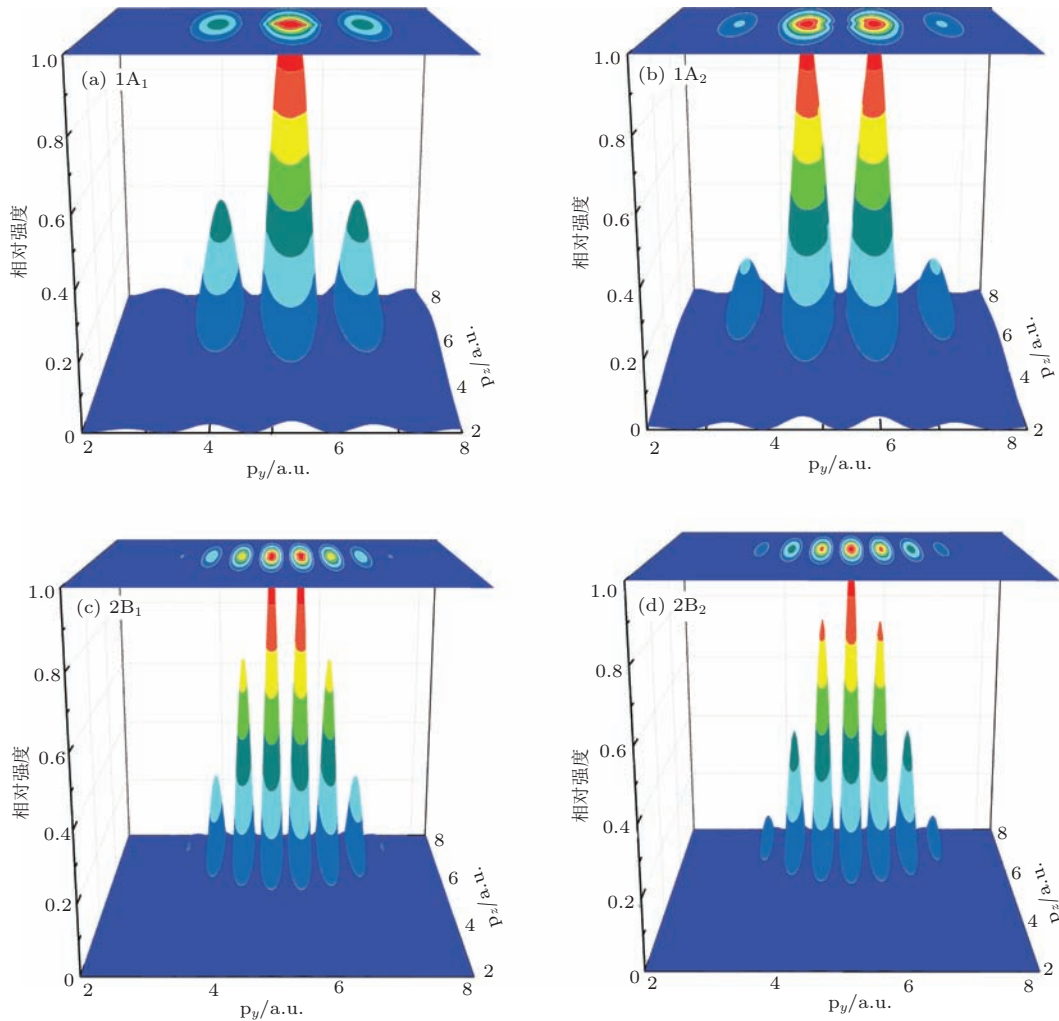


图 7 (网刊彩色) 顺式 C₂H₂Cl₂ 芯轨道在 p_y-p_z 平面内的电子密度分布 (a) 1A₁; (b) 1A₂; (c) 2B₁; (d) 2B₂

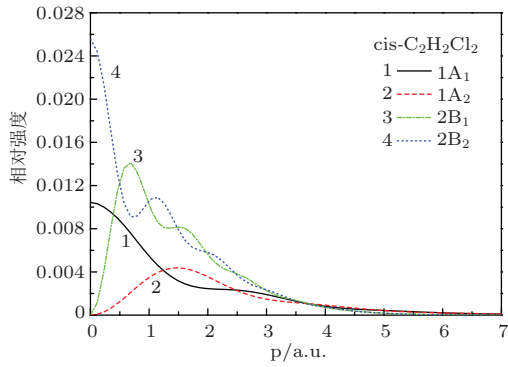


图8 (网刊彩色) 顺式 $C_2H_2Cl_2$ 分子四个芯轨道的动量谱线

3.3 反式 $C_2H_2Cl_2$

反式 $C_2H_2Cl_2$ ($trans-C_2H_2Cl_2$) 的点群对称性为 C_{2h} , 与顺式异构体相同的是也由两个等价碳原子和等价氯原子组成. 图9是 $trans-C_2H_2Cl_2$ 的四个芯轨道 $1B_u$, $1B_g$, $2A_u$, $2A_g$ 在坐标空间中的电子密度分布. 如图10和图11所示, 反式异构体在坐标空间中并没有明显特征的轨道相干作用在动量空间中又一次表现出来. 表1中的理论和实验数据显

示 $C=C$ 和 $Cl-Cl$ 的键长分别为 1.34 \AA 和 3.2 \AA , 动量谱线的相应震荡周期约为 2.5 a.u. 和 1.0 a.u. . 同时发现图10(a)和(b)中动量分布周期轴的取向与图10(c)和(d)中动量分布周期轴的取向之间存在一个夹角, 这也与 $C=C$ 双键与 $Cl-Cl$ 单键之间存在的空间夹角相符合.

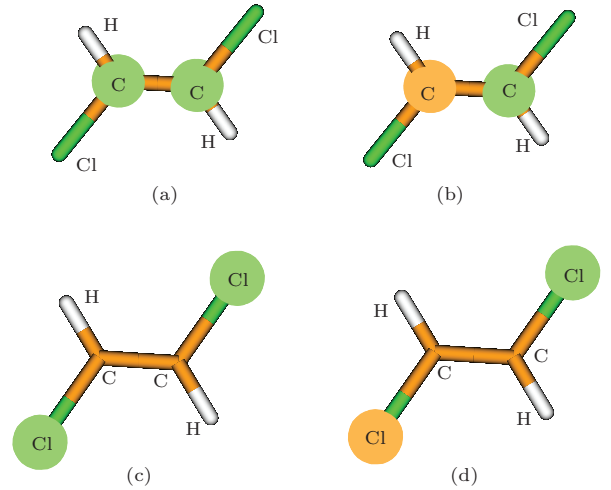


图9 (网刊彩色) 反式 $C_2H_2Cl_2$ 芯轨道在坐标空间中的电子密度分布 (a) $1B_u$; (b) $1B_g$; (c) $2A_u$; (d) $2A_g$

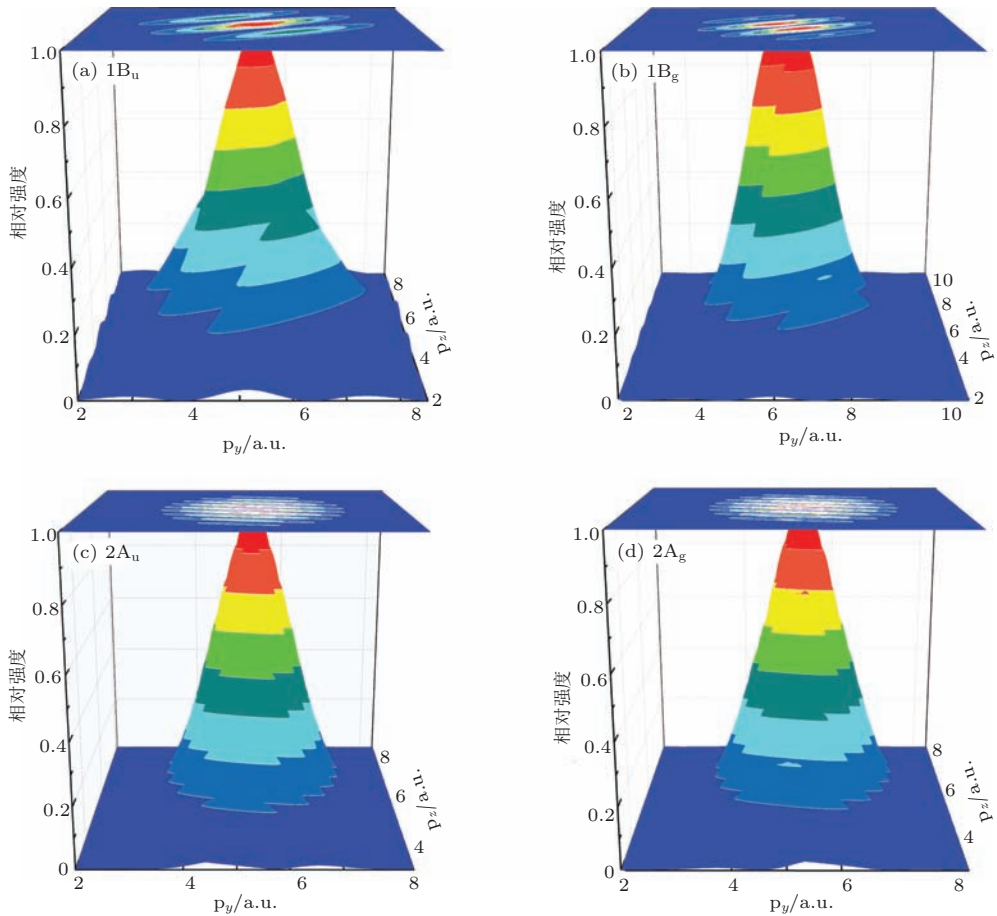


图10 (网刊彩色) 反式 $C_2H_2Cl_2$ 芯轨道在 p_y-p_z 平面内的电子密度分布 (a) $1B_u$; (b) $1B_g$; (c) $2A_u$; (d) $2A_g$

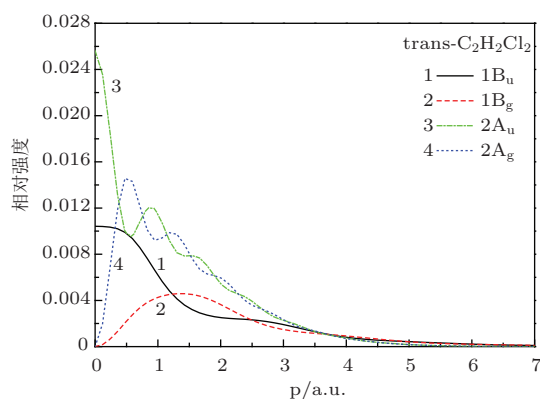


图 11 (网刊彩色) 反式 $C_2H_2Cl_2$ 分子四个芯轨道的动量谱线

4 结 论

通过研究二氯乙烯三种同分异构体四个芯轨道在动量空间中的分布情况, 发现了每种异构体的分子几何结构和分子取向的丰富信息, 这是价壳层轨道的动量谱学研究不能给出的. 利用公式 $T_p = 2\pi/R_{st}$ 可以得到: 1) 偏式二氯乙烯两个氯原子之间的距离约为 2.9 \AA , 芯轨道 $2B_2$ 和 $4A_1$ 动量谱线的周期轴的方向与 $Cl-Cl$ 键的取向一致; 2) 顺式二氯乙烯 $C=C$ 键长约为 1.3 \AA , $Cl-Cl$ 键长约 3.3 \AA , 四个芯轨道动量变化周期轴的取向与 $C=C$ 双键和 $Cl-Cl$ 单键的空间取向相同; 3) 反式二氯乙烯的 $C=C$ 和 $Cl-Cl$ 的键长分别为 1.34 \AA 和 3.2 \AA , 发现 $C=C$ 双键与 $Cl-Cl$ 单键之间存在空间夹角. 研究发现, 轨道电子动量谱学不仅可以研究壳层价轨道获得物质电子结构的信息, 还可以扩展到芯轨道的领域, 通过芯轨道在动量空间中表现出来的独特性质, 从轨道的层次上了解靶物质的几何结构. 需要说明的是, 本文中讨论的三种同分异构体的 12 个芯轨道, 只有偏式二氯乙烯的 $2A_1$ 和 $3A_1$ 两个芯轨道使用分辨率较高的电子动量谱仪可以实现实验上的测量, 其轨道电离能分别是 293.62 eV 和 290.93 eV . 其他每对芯轨道由于结构的对称与反对称性, 其轨道电离能是简并的, 因此实验仪器无法分辨两个轨道. 测量得到的轨道动量密度分布是两个轨道的叠加效果, 即规律性的震荡、干涉现象消失了, 看到的是一条类-s 芯轨道的动量分布图像.

参考文献

[1] Deng J K, Li G Q, Ren X G 2004 *J. Chem. Phys.* **120** 10009

[2] Zhu J S, Deng J K, Ning C G 2012 *Phys. Rev. A* **85** 052714

[3] Miao Y R, Li J M, Deng J K, Ning C G 2014 *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **193** 1

[4] Ren X G, Ning C G, Deng J K, Zhang S F, Su G L, Li B, Chen X J 2005 *Chin. Phys. Lett.* **22** 1382

[5] Deng J K, Ning C G 2007 *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **161** 43

[6] Ren X G, Ning C G, Deng J K, Zhang S F, Su G L 2004 *Chem. Phys. Lett.* **397** 82

[7] Zhang Z, Shan X, Wang T, Wang E L, Chen X J 2014 *Phys. Rev. Lett.* **112** 023204

[8] Zhang P K, Xu C K, Tang Y G, Chen X J 2014 *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **193** 39

[9] Zhang C H, Zhang S L, Wang X W, Wang J Y 2004 *Chin. Phys. Lett.* **21** 1737

[10] Zhang S F, Ning C G, Huang Y R, Liu K, Deng J K 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 2382 (in Chinese) [张书锋, 宁传刚, 黄艳茹, 刘昆, 邓景康 2009 物理学报 **58** 2382]

[11] Ning C G, Ren X G, Deng J K, Su G L, Zhang S F, Li G Q 2006 *Phys. Rev. A* **73** 022704

[12] Li G Q, Deng J K, Li B, Ren X G, Ning C G, Zhang S F, Su G L 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 4669 (in Chinese) [李桂琴, 邓景康, 李彬, 任雪光, 宁传刚, 张书锋, 苏国林 2005 物理学报 **54** 4669]

[13] Huang Y R, Knippenberg S, Hajgato B, Francois J P, Deng J K, Deleuze M S 2007 *J. Phys. Chem. A* **111** 5879

[14] Liu K, Ning C G, Shi L L, Miao Y R, Deng J K 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 023402 (in Chinese) [刘昆, 宁传刚, 石砾磊, 苗雨润, 邓景康 2011 物理学报 **60** 023402]

[15] Huang Y R, Chen M M 2014 *Chin. Phys. B* **23** 013101

[16] Ning C G, Hajgato B, Huang Y R, Zhang S F, Knippenberg S, Deng J K, Deleuze M S 2008 *Chem. Phys.* **343** 19

[17] Huang Y R, Hajgato B, Ning C G, Zhang S F, Liu K, Luo Z H, Deng J K, Deleuze M S 2008 *J. Phys. Chem. A* **112** 2339

[18] Liu K, Ning C G, Deng J K 2009 *Phys. Rev. A* **80** 022716

[19] Zhu J S, Deng J K, Ning C G 2012 *Phys. Rev. A* **85** 052714

[20] Ning C G, Ren X G, Deng J K, Su G L, Zhang S F, Li G Q 2006 *Phys. Rev. A* **73** 022704

[21] Ren X G, Ning C G, Deng J K, Zhang S F, Su G L, Huang F, Li G Q 2005 *Phys. Rev. Lett.* **94** 163201

[22] Li M, Mathers C P, Ying J F, Leung K T 1994 *J. Chem. Phys.* **101** 3558

[23] Li M, Mathers C P, Ying J F, Leung K T 1994 *Chem. Phys.* **188** 347

[24] Duffy P, Chong D P, Casida M E, Salahub D R 1994 *Phys. Rev. A* **50** 4707

[25] Sverdlov L M, Kovner M A, Krainov E P 1974 *Vibrational Spectra of Polyatomic Molecules* (1st Ed.) (New York: Wiley) p20

[26] Kuchitsu A 1992 *Atomic and Molecular Physics* (1st Ed.) (Berlin: Springer-Verlag) p42

[27] Hellwege K H, Hellwege A M 1976 *Atomic and Molecular Physics* (1st Ed.) (Berlin: Springer-Verlag) p26

Investigation of the isomerism of dichloroethylene in momentum space*

Huang Yan-Ru[†] Ren Huan Song Jian

(College of Science, Liaoning Shihua University, Fushun 113001, China)

(Received 26 September 2014; revised manuscript received 16 October 2014)

Abstract

The geometric parameters are optimized at the B3LYP and CI levels under the constraints of the C_{2v} , C_{2v} and C_{2h} symmetry point groups for the three isomers of dichloroethylene. The theoretical two-dimensional electron momentum distributions and momentum profiles of four core orbitals for iso-dichloroethylene, cis-dichloroethylene and trans-dichloroethylene are calculated by non-relativistic density functional method. Comparing the electron distributions in position and momentum space of these orbitals, it is found that the interference effects, which do not exist in position space, appear and produce the evident periodical multi-peaked momentum distributions in momentum space. The distances between atoms and the alignments of molecular axes for these three isomers can be obtained by computing their values of period and the axis directions of period, respectively.

Keywords: dichloroethylene, (e,2e) reaction, core orbital, isomer

PACS: 34.80.Gs, 33.15.Dj

DOI: [10.7498/aps.64.063401](https://doi.org/10.7498/aps.64.063401)

* Project supported by the Young Scientists Fund of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11404154) and the Scientific Research Fundation of the Education Department of Liaoning Province, China (Grant No. L2013149).

[†] Corresponding author. E-mail: huangganen12@sina.cn