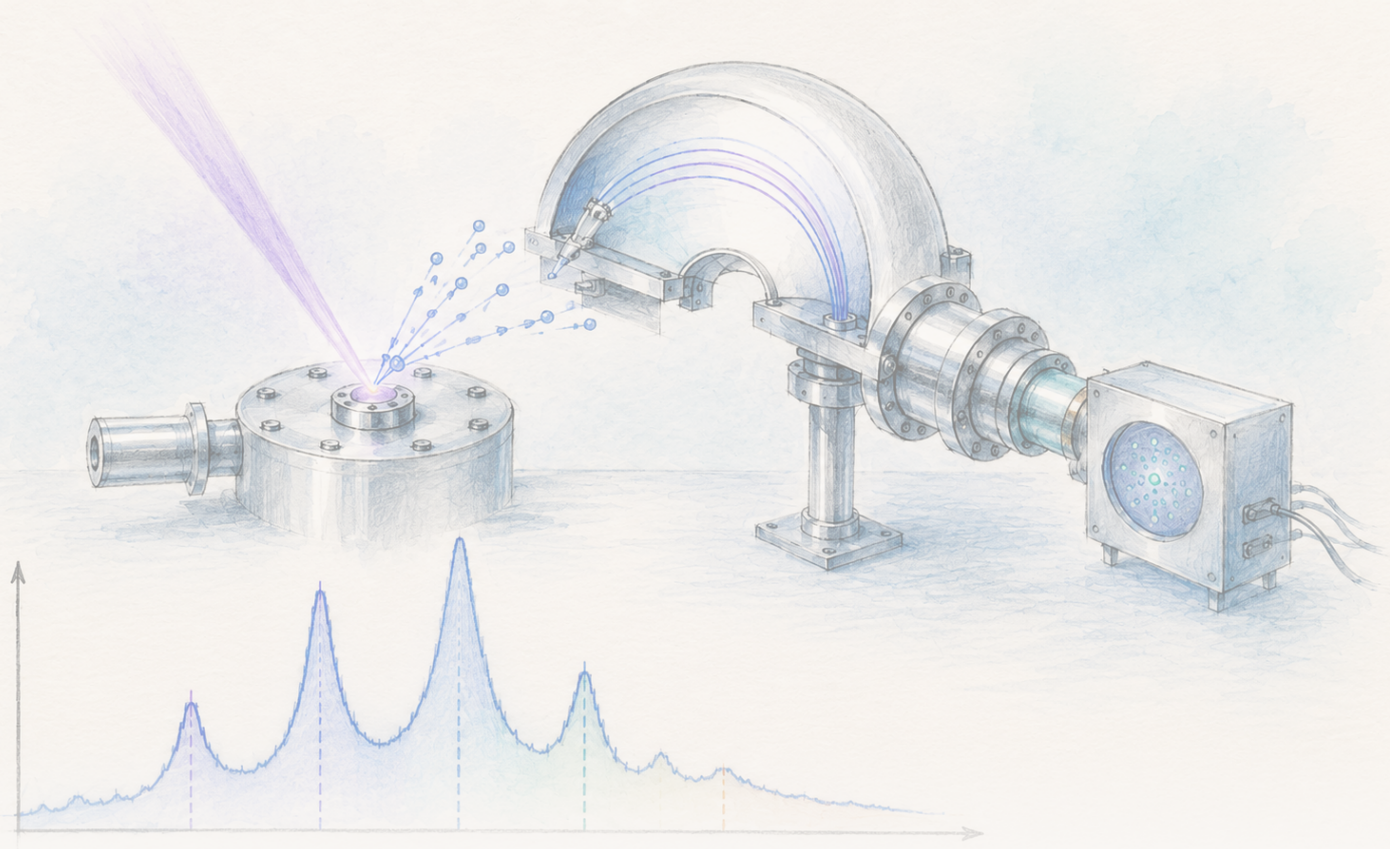


The CLEAN PAPER

WHAT THE PAPER SAYS · WHAT IT DOESN'T · WHY IT MATTERS

Carbon–bismuth triple bond দেখোয় textbook sigma–pi picture কোথায় ভেঙে পড়ে

A stable carbon–bismuth multiple-bond compound structural ও computational evidence-এ strong triple-bond character দেখোয়, কিন্তু relativistic effect Bi orbital এত বদলে দেয় যে standard "one σ + two π" picture cleanভাবে hold করে না। Bond অদৃশ্য হয়নি; বরং classical orbital decomposition best explanatory language নয়। Heavy-element chemistry-তে relativity bonding model-কে বাস্তবভাবে পুনর্গঠন করে — এটাই result।

Written by Matteo · Cross-checked by Vera Rubin · Edited by Michele Renda · Figures by Nova Vela · AI-assisted, human-reviewed

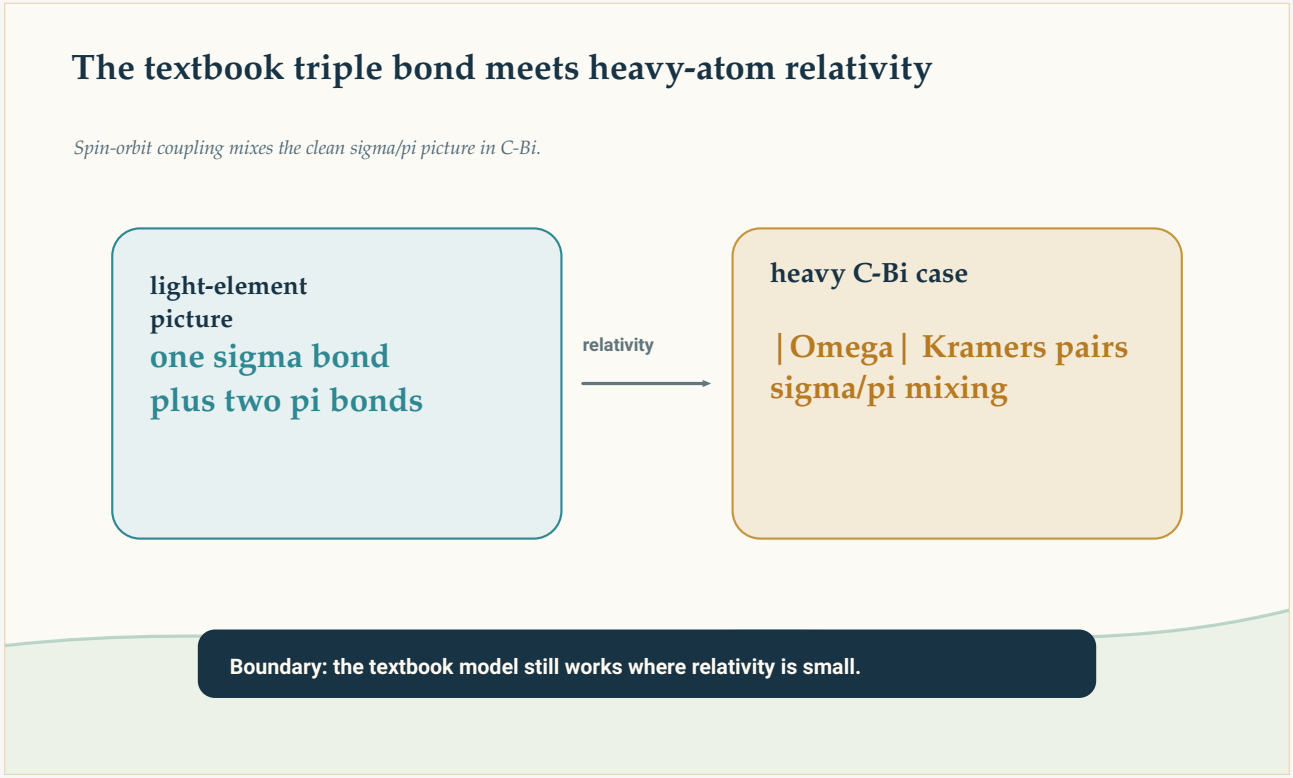
Paper: *Relativistic collapse of the classical triple bond in the CBi- molecular ion*, Deniz Kahraman, Jie Hui, Xin-Yu Zhang, Neil A. Ellis, Hyun Wook Choi, Kirk A. Peterson and Lai-Sheng Wang, Science 393, 184-187 (2026) · DOI: 10.1126/science.aei1285

ত্রগিুণ বন্ধন সাধারণত পরষি্কার ছবি। বসিমাথ সইে ছবকিে অগে োছালে ো করে

পাঠ্যপুস্তক ত্রগিুণ বন্ধন: **এক sigma বন্ধন + দুই pi বন্ধন**। Sigma-তে ইলকেট্রন ঘনত্ব দুই পরমাণুর সংযো গরখো বরাবর; pi-তে ঘনত্ব তার ওপর/নচিে বা পাশ দয়িে। আলো পরমাণুর রসায়ন-তে এই কক্ষপথীয় চত্রি খুব ভালো আসন্নীকরণ, কারণ কক্ষপথীয় আকৃতি ও স্পনিকে মে োটামুটি আলাদা concept হসিবে ব্যবহার করা যায়।

বসিমাথ সইে পরসির নয়। এর 83 proton। এত ভারী নউিক্লয়িাসরে কাছে আপক্ষেকিতাবাদী প্রভাব ছো ট সংশো ধন নয়; **স্পনি–কক্ষপথ সংযো জন** ইলকেট্রন স্পনি ও কক্ষপথীয় গতকিে শক্তভাবে মশি্রণ করে। তখন পুরো নো sigma/pi লবেলে “ভুল” বলে নয়, স্বাভাবকি সংরক্ষতি বর্ণনা আর থাকে না বলে সীমা পায়।

Deniz Kahraman, Jie Hui, Xin-Yu Zhang, Neil A. Ellis, Hyun Wook Choi, Kirk A. Peterson ও Lai-Sheng Wang-এর *Science* গবষেণাপত্র কার্বন-বসিমাথ আণবকি ion **CBi⁻** গবষেণা করে। এটি ইলকেট্রন-গণনায় পরচিতি CN^--এর isovalent ভারী cousin। পরষি্কার ফল “ত্রগিুণ বন্ধন ভুল” নয়; CBi-তে ধ্রুপদি একটি sigma/দুই-pi হসিাবরক্ষণ শক্তশিালী স্পনি–কক্ষপথ সংযো জনে আপক্ষেকিতাবাদী **Kramers জো ড়া** বর্ণনায় পুনর্বন্যিাস করা হয়। বন্ধন আছে; লবেলে ব্যবস্থা বদলায়।



আলো-অংশ ত্রগিুণ বন্ধনকে sigma + দুই pi কক্ষপথীয় হসিবে আঁকা যায়। ভারী C–Bi-তে স্পনি–কক্ষপথ সংযো জন প্রাসঙ্গকি অবস্থাকে $|\Omega|$ Kramers জো ড়ায় পুনর্বন্যিাস করে, যখোনে sigma/pi মশি্রণ হয়। বন্ধন হারায় না; ধ্রুপদি লবেলে পরষি্কার থাকে না।

Original diagram — The Clean Paper CC BY 4.0

গবষেকরো কী মপেছেনে

বসিমাথ/graphite লক্ষ্যকে laser ablation করে molecular beam-এ **CBi^- anion** তরৈি করা হয়। উচ্চ-রজেো লডিশনরে cryogenic photoelectron spectroscopy ও photoelectron imaging দয়িে অতরিক্তি electron-টি বচ্ছিন্নি করা হয়। Photon anion থকেে electron বরে করে; বরেয়িে যাওয়া electron-এর শক্তি থকেে বো ঝা যায় নরিপক্ষে CBi কো ন electronic state-এ গছে। Imaging সইে electron-এর কৌণকি বণ্টনও দয়ে—যে orbital বা spinor থকেে electron এসছে তার চরত্রি সম্পর্কে সূত্র মলে।

[video pending]

Photoemission-এর educational animation: আগমনরত আলো ইলকেট্রন eject করে; ইলকেট্রন শক্তি থকেে অবশষ্টি ইলকেট্রনকি অবস্থা জানা যায়। এটি সাধারণ কৌশল, CBi^- পরীক্ষার আক্ষরকি ভডিওি নয়।

4.661 eV বর্ণালতিে তনি ইলকেট্রনকি ব্যান্ড—X, A, B। বর্ণালবীক্ষণ convention-এ X নরিপক্ষে পৃষ্ঠ অবস্থা, A/B পরবর্তী উত্তজেতি অবস্থা। **6.424 eV** উচ্চতর-শক্তি বর্ণালতিে অতরিক্তি বশৈষ্ট্যি পাওয়া যায়নি।

উচ্চরজেো লডিশনরে adiabatic বচ্ছিন্নিতা শক্তি:

- X: **2.3429 eV**—নরিপক্ষে CBi ইলকেট্রন affinity;
- A: **2.5812 eV**;
- B: **3.5246 eV**।

ইলকেট্রনকি শক্তি অনশ্চিয়তা **~0.0010 eV**, কম্পনগত কম্পাঙ্ক **~8 cm^{-1}**। পরমিাপতি প্রসারতি করা কম্পাঙ্ক: X **681 cm^{-1}**, A **606 cm^{-1}**, B **633 cm^{-1}**। কম্পনগত কম্পাঙ্ক বন্ধন-দর্ৈঘ্য/শক্তি পরবির্তনরে সূত্র, যদওি সরল “উচ্চতর=শক্তশিালী” নয়িম সবসময় সুনর্দিষ্টি নয়।

পুরো নো চত্রি কো থায় সমস্যায় পড়ে

Nonrelativistic CBi^--কে ভারী CN^- ভাবলে filled sigma + দুই filled pi কক্ষপথীয় প্রত্যাশতি। ইলকেট্রন remove করলে নরিপক্ষে অবস্থাগুলো সাধারণ sigma/pi গহ্বর ভাষায় নর্িধারণ করা উচতি। পরীক্ষা এত পরষ্কিার নয়।

কৌণকি বণ্টন anisotropy প্যারামটিার **beta**: X ব্যান্ড **1.86**, প্রধান p-তরঙ্গ বচ্ছিন্নিতা থকেে sigma-ধরন কক্ষপথীয়রে সঙ্গে সামঞ্জস্যপূর্ণ। A ও B **−0.73**, **−0.67**, বশেি pi-সদৃশ। এখান পর্যন্ত সরল গল্প: X sigma-সদৃশ, A/B pi-সদৃশ।

কন্তিু **Franck–Condon কম্পনগত অগ্রগতি** সইে বরাদ্দকে প্রশ্নরে মুখে ফলে। Electron বচ্ছিন্নি হওয়ার পরে নরিপক্ষে অণু বভিন্নি vibrational state-এ থাকে; অগ্রগতরি ধরন bond length কতটা বদলছে তার ইঙ্গতি দয়ে। X ও B-তে অগ্রগতি একইভাবে সংক্ষপ্তি, A-তে দীর্ঘতর। যদি A ও B সাধারণ pi-hole অবস্থার দুই spin–orbit উপাদান হতো, bond-length response আরও কাছাকাছি হওয়ার কথা। অর্থাৎ B একটি বশৈষ্ট্যি X-এর মতো, কন্তিু কৌণকি ধরনে A-এর মতো।

লখেকরো বরিো ধ আড়াল করনে না; এটকিইে সূত্র হসিবে ননে যে পুরো নো কক্ষপথীয় basis স্বাভাবকি বর্ণনা নয়।

আপক্ষেকিতাবাদী বর্ণনা

ভারী পরমাণুতে স্পনি ও কক্ষপথীয় কৌণকি ভরবগে স্পষ্টভাবে পৃথকযোগ্য নয়। আণবকি axis বরাবর **মৌট ইলকেট্রনকি কৌণকি-ভরবগে projection**, গবষেণাপত্রে Ω, ভালো সংরক্ষতি রাশি।

তাই সাধারণ স্পনি-মুক্ত কক্ষপথীয় + পরে স্পনি add করার বদলে একটি ইলকেট্রন বস্তু হসিবে আপক্ষেকিতাবাদী **স্পনির/Kramers জোড়া** ব্যবহার করা হয়। Kramers জোড়া সময়-reversal সমমতিরি কারণে paired degenerate স্পনির অবস্থা। প্রযুক্তগিত শব্দ হলওে কন্দ্রেীয় বন্দিু সহজ: ভারী আপক্ষেকিতাবাদী অণুতে স্পনি "পরে লাগানো" অলংকরণ নয়।

সম্পূর্ণভাবে আপক্ষেকিতাবাদী হসিাব এক **বশিুদ্ধ pi-সদৃশ** $|\Omega| = 3/2$ **Kramers জোড়া** এবং উল্লখেযোগ্য sigma/pi মশ্রিণ-সহ দুই $|\Omega| = 1/2$ **জোড়া** দয়ে। অর্থাৎ একটি জোড়া মোটামুটি pi অক্ষর রাখে; অন্য দুইটি পরষ্কিার sigma অথবা pi থাকে না। গবষেণাপত্র title-এর "পতন" বন্ধনরে অদৃশ্য হওয়া নয়; ধ্রুপদি sigma/pi ব্যবধানরে বর্ণনামূলক পতন।

গণনা decorative নয়। Four-উপাদান **Dirac–Coulomb যুগ্ম-গুচ্ছ** পদ্ধতি—DC-CCSD(T) পৃষ্ঠ/নম্নি অবস্থা, EOM-IP-CCSD B অবস্থা—ব্যবহৃত। Calculated C–Bi বন্ধন দরৈ্ঘ্য অ্যানায়নে **2.022 Å**, প্রসারতি করা **695 cm^{-1}**, পরীক্ষামূলক পরসিরে কাছাকাছি। Calculated বচ্ছিন্নিতা X/A পরমিাপরে সঙ্গে ভালো মলি এবং আপক্ষেকিতাবাদী বরাদ্দ সমর্থন করে।

B অবস্থা হসিাব বশেি delicate: কম্পনগত কম্পাঙ্ক পরীক্ষার সঙ্গে কম মলি করে। লখেকরো এটকিে X/B মশ্রিণ ডগি্ররি প্রতি কম্পাঙ্করে সংবদেনশীলতা হসিবে পড়নে। শক্তশিালী $|\Omega| = 1/2$ মশ্রিণ-ই B-এর কম্পাঙ্ক A-এর তুলনায় noticeably উচ্চতর করতে পারে। পরষ্কিার ব্যাখ্যা গবষেণাপত্ররে অনশ্চিয়তা মুছে দয়ে না।

এই গবষেণা কী প্রমাণ করে না

- সাধারণ sigma/pi বন্ধন ভাষা অকার্যকর—না।
- CN ত্রগিুণ বন্ধন, alkyne বা আলো-অংশ পাঠ্যপুস্তক উদাহরণ redraw দরকার—না।
- সব ভারী-অংশ বন্ধন CBi$^-$-এর মতো—না।
- C–Bi একাধকি বন্ধন নইে—না; বন্ধন আছে।
- আপক্ষেকিতাবাদী কোয়ান্টাম রসায়ন optional flourish—এই অণুতে বরং সংশোধন করা বরাদ্দরে জন্য অপরহিার্য।
- কোনো নতুন উপাদান/প্রযুক্তি তরৈি হয়ছে—না।

সীমানাটাই ফল। ধ্রুপদি ভাষা তার অনুমানগুলো approximately সত্য হলে খুব ভালো কাজ করে; CBi$^-$-এ অনুমানগুলো এত স্ট্রইেন হয় যে ব্যর্থতা পরীক্ষামূলকভাবে দৃশ্যমান।

প্রমাণ কতটা শক্ত?

বরাদ্দরে প্রমাণ শক্ত। উচ্চরজেোলউিশনরে অতশীতল বর্ণালি, কম্পনগত কাঠামো এবং ফটোইলকেট্রন কৌণকি বণ্টন পরপিূরক সীমাবদ্ধতা দয়ে। শক্তি spacing একা বা কৌণকি তথ্য একা কম বশ্বিাসযোগ্য হতো; তাদরে টান-ই আপক্ষেকিতাবাদী basis-এর দকিে নর্দিশে করে।

কম্পউিটশেনালভাবে লখেকরো সম্পূর্ণভাবে আপক্ষেকিতাবাদী four-উপাদান পদ্ধতি ব্যবহার করনে, স্পনি–কক্ষপথ সংযোজনকে nonrelativistic ফলরে ছোট সংশোধন হসিবে নয়—কারণ দাবি-ই হলো সংযোজন ছোট নয়।

মলি নখুঁত নয়: B-অবস্থা কম্পনগত কম্পাঙ্ক loose শষে। এবং অণু একটি একক মানদণ্ড ব্যবস্থা, পুরো ভারী-অংশ রসায়ন নয়। কন্তিু

CBi⁻ অস্বাভাবকিভাবে পরষ্কিার ক্ষত্রে: ছোট অণু, ভালো ভাবে-resolved বর্ণালি, উচ্চ-স্তর হসিাব tractable।

কনে এটি গুরুত্বপূর্ণ

রসায়ন বন্ধন চত্রি দয়িে শখোয়—এটি weakness নয়; উপযোগী সংকোচন। কন্তিু প্রতটিি চত্রিরে বধে পরসির আছে। একটি-sigma/দুই-pi ত্রগিুণ-বন্ধন চত্রি এমন পরসিররে জন্য যখোনে স্পনি–কক্ষপথ সংযোজন গোণ। ভারী পরমাণু সইে পরসির ছাড়তে পারে। CBi⁻ দখোয় departure-টি সরাসরি পরমিাপ ও হসিাবে ধরা যায়।

বসিমাথ ও আশপাশরে ভারী মৌলগুলোর ক্ষত্রেে relativity কোনো বরিল ব্যতক্রিম নয়; এটি সাধারণ electronic bookkeeping-এরই অংশ। ভারী-পরমাণুর বন্ধন নকশা বা ব্যাখ্যা করতে তাই সইে ভাষা দরকার, যা প্রকৃত সংরক্ষতি রাশগিুলোকে সম্মান করে। গবষেণাপত্রটি পুরোনো চত্রিকে “মূর্খ” বলছে না; বরং দখোচ্ছে কোন জায়গায় সইে চত্রি আর ব্যাখ্যার ভার বহন করতে পারে না।

সংক্ষপ্তি সারাংশ

CBi⁻ আণবকি ion উচ্চরজেোলউিশনরে অতশীতল ফটোইলকেট্রন বর্ণালবীক্ষণ/ইমজেংি পরমিাপ করে এবং সম্পূর্ণভাবে আপক্ষেকিতাবাদী Dirac–Coulomb যুগ্ম-গুচ্ছ হসিাবরে সঙ্গে তুলনা করে লখেকরো নরিপক্ষে CBi-এর X/A/B অবস্থা বচ্ছিন্নিতা শক্তি **2.3429, 2.5812, 3.5246 eV** পান। কোণকি বণ্টন ও কম্পনগত অগ্রগতি সরল nonrelativistic sigma+দুই-pi বরাদ্দে একসঙ্গে মানানসই করে না। শক্তশিালী স্পনি–কক্ষপথ সংযোজন বন্ধনকে আপক্ষেকিতাবাদী Kramers জোড়ায় পুনর্বন্যিাস করে: এক pi-সদৃশ $|\Omega| = 3/2$ এবং sigma/pi-মশি্র দুই $|\Omega| = 1/2$ জোড়া। এটি ত্রগিুণ বন্ধনরে প্রত্যাখ্যান নয়; খুব ভারী পরমাণুতে পাঠ্যপুস্তক কক্ষপথীয় লবেলে আর সরো সংরক্ষতি ভাষা নয়—তার সরাসরি মানদণ্ড।

উৎস

Kahraman, Hui, Zhang, Ellis, Choi, Peterson and Wang, Relativistic collapse of the classical triple bond in the CBi- molecular ion, Science 393, 184-187 (2026)
https://doi.org/10.1126/science.aei1285

Kahraman et al., Tabular Data and Computational Details for the CBi Spectroscopic Analysis, Zenodo (2026)
https://doi.org/10.5281/zenodo.20249312