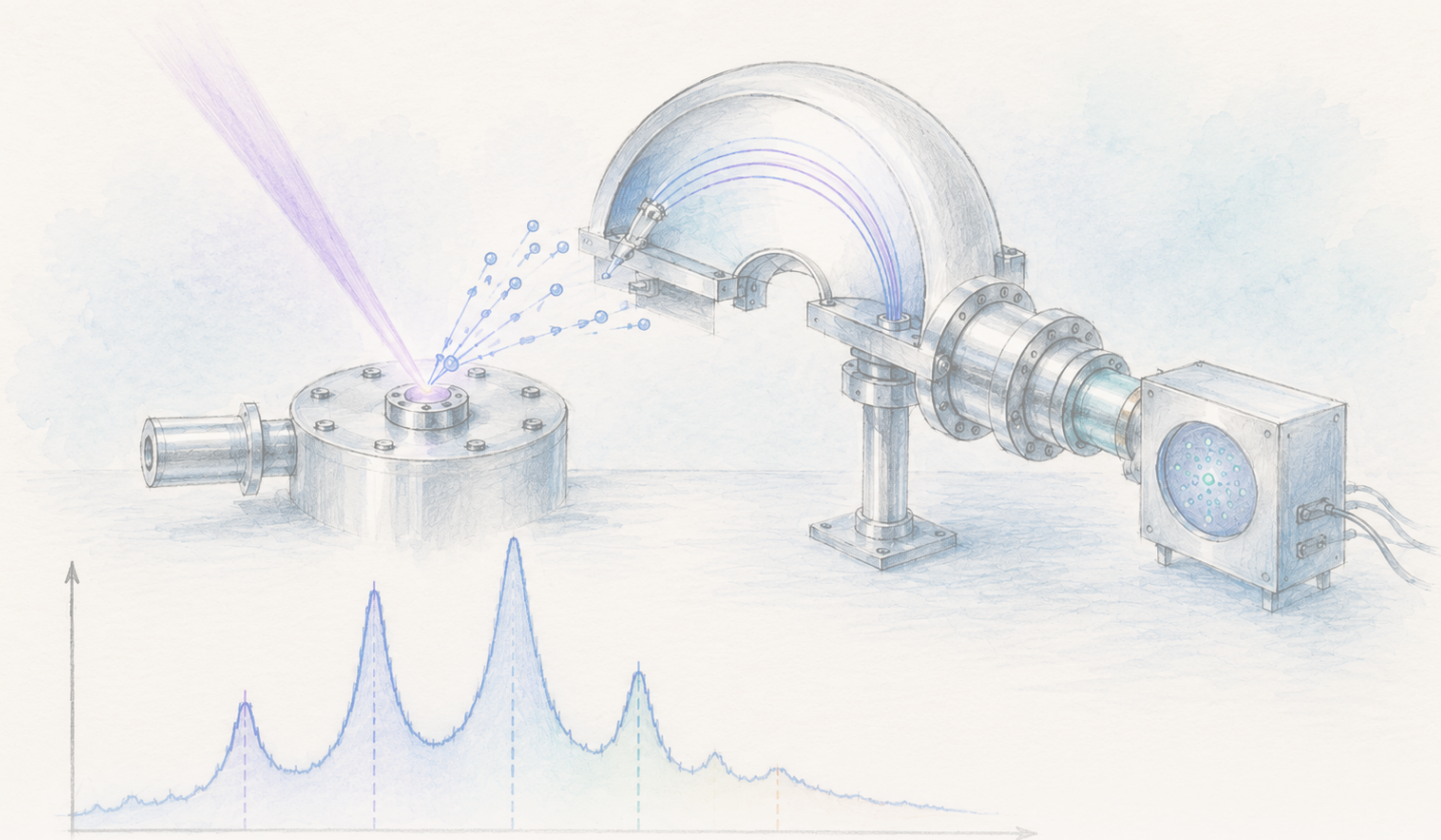




The CLEAN PAPER

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

Ìdè mèta carbon-bismuth fi ibi tí àwòrán sigma àti pi textbook ti dèkun ọ̀ṣẹ̀ hàn

Ìwádìí kan nínú Science ẹ̀ àyẹ̀wò molecular ion CBi-, cousin heavy-element ti àwọn species pẹ̀lú ìdè mèta tí a mọ̀, pẹ̀lú cryogenic photoelectron spectroscopy àti relativistic quantum calculations. Abajade náà jẹ́ evidence taara pé strong spin-orbit coupling lè tún classical sigma/pi bonding framework ẹ̀tò sí relativistic Kramers pairs tí total angular momentum ní ẹ̀ label. Èyí kò sọ pé ordinary chemical bonding jẹ́ aṣiṣe; ó fi hàn ìdí tí bookkeeping fi yí padà légbẹ́ atom tó wuwo gan-an.

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

Ìdè mètá sáà maa ní jẹ ohun tó mọ, tó sì rọrùn láti yàwòrán. Bismuth mú kí àwòrán nàà má rọrùn bèè mọ.

Àwòrán boṣewa fún ìdè mètá ni ìdè sigma kan àti ìdè pi méjì. Ìdè sigma ni apá ìdè tí àwọn orbital fi dojú kọ ara wọn taara, pèlú ipò electron légbẹ́ẹ̀ ilà tó so atom méjèèjì pọ̀. Ìdè pi sì ni apá tí àwọn orbital fi wà légbẹ́ẹ̀ ara wọn, pèlú ipò electron lókè àti ní isalẹ̀, tàbí yí ká, ilà nàà. Nínú àwòrán textbook, sigma kan àti pi méjì dá ìdè mètá tó mọ, tó sì rọrùn láti ka sílẹ̀.

Àwòrán nàà kì í ṣe irọ̀. Fún àwọn atom tó fẹ́rẹ̀, ó sáà maa ní ọ̀ṣẹ̀ dáadáa nítorí a lè ṣàpẹ́júwe electron pèlú orbital tí a lè fi ìrísí wọn àti spin wọn yà sí ọ̀tọ̀ ní ti èrò.

Ìṣòro ni pé bismuth kì í ṣe atom tó fẹ́rẹ̀.

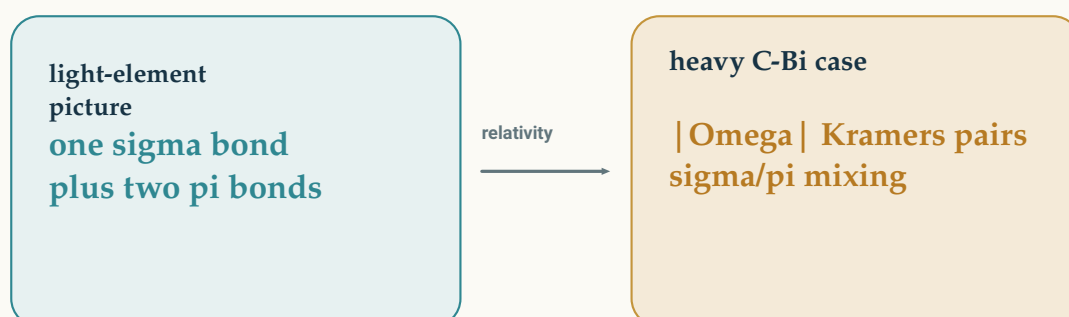
Bismuth ní proton 83. Nítòsì nucleus tó wuwo báyii, relativity kì í ṣe àtúnṣe kékeré tí a lè fi sí ègbẹ̀ mọ; ó di apá kan nínú chemistry fúnra rẹ̀. Electron ní rìn nínú field tó lágbára tó bèè tí spin-orbit coupling – ìbáṣepọ̀ láàárín spin electron àti ìṣipopada orbital rẹ̀ – lè di ọ̀kan lára ohun pàtàkì jù lọ tó ní sètò àwọn ipò rẹ̀. Nígbà tí èyí bá ṣẹ́lẹ̀, àwọn label atijọ̀ kì í parẹ̀ nítorí pé a gbàgbé wọn. Wọn kan dẹkun jíjẹ àwọn label tó dára jù lọ.

ìwé ìwádíí tuntun nínú Science láti ọwọ̀ Deniz Kahraman, Jie Hui, Xin-Yu Zhang, Neil A. Ellis, Hyun Wook Choi, Kirk A. Peterson àti Lai-Sheng Wang ṣe ìwádíí ọ̀ràn tó mọ̀ gan-an: molecular ion carbon-bismuth CBi⁻. Ó ní iye electron kan nàà pèlú CN⁻, eto ìdè mètá tó mọ̀ sí wa nínú àwọn element tó fẹ́rẹ̀. Ṣùgbọ́n yíyí nitrogen padà sí bismuth mú ìṣòro electron-counting kan nàà wọ̀ inú ayíká relativistic tó wuwo púpọ̀.

Abajade tó mọ̀ kì í ṣe pé “ìdè mètá jẹ aṣiṣe.” Ó kéré ju bèè lọ, ó sì dára ju bèè lọ: nínú CBi⁻, àpẹ́júwe classical sigma-plus-two-pi ṣubú sí àpẹ́júwe relativistic tó dá lórí Kramers pairs tí a fi projection ti total angular momentum ṣe label. Ìdè nàà ṣì wà. Ohun tó kuna ni bookkeeping atijọ̀.

The textbook triple bond meets heavy-atom relativity

Spin-orbit coupling mixes the clean sigma/pi picture in C-Bi.



Boundary: the textbook model still works where relativity is small.

Nínú ìdè mèta fún element tó fẹẹrẹ, a ní orbital sigma kan àti orbital pi méjì; nínú C–Bi tó wuwo, spin-orbit coupling tún un ẹ̀tò sí $|\Omega|$ Kramers pairs tí sigma àti pi ti dapò. Ìdè náà kò parẹ — àwọn label textbook ní kò ẹ̀ṣẹ́ mọ́ bíi tí tẹ̀lẹ́.

Original diagram — The Clean Paper CC BY 4.0

Ohun tí àwọn olùkòwé wọn

Àwọn olùkòwé dá CBi- sílẹ́ nínú molecular beam nípa laser ablation ti target bismuth/graphite, lẹ́yìn náà wọn ẹ́ ìwádíí anion náà pẹ̀lú high-resolution cryogenic photoelectron spectroscopy àti photoelectron imaging. Anion ni ion tó ní charge odi; níbí, CBi- ni molíkúlù carbon-bismuth pẹ̀lú electron àfikún kan.

Photoelectron spectroscopy ní ẹ́ ohun tó rọ̀rùn ní ìlànà tó nira gan-an. Photon kan kọ̀lu anion náà, ó sì lé electron kan jáde. Nípa wiwọn electron tó jáde, a lè mọ́ iye agbára tí a nílò, àti nípa bẹ̀ẹ́ electronic ipò wo ni neutral molíkúlù wọ. Neutral electronic ipò ni ọ̀kan lára àwọn ẹ̀tò electron tí ó jẹ́ allowed lẹ́yìn tí electron àfikún náà ti kúrò. Photoelectron imaging tún fi angular information kún un: ó ní gba àpẹ̀rẹ́ ti itújáde electron, èyí tó ní ràn lówọ́ láti mọ́ irú orbital tí electron náà ti wá.

[video pending]

Animation ẹ̀kọ́ kékeré kan nípa photoemission: imọ̀lẹ́ tó wọ̀lé ní lé electron jáde láti inú ohun èlò, agbára àwọn electron náà sì ní sọ́ fún wa àwọn ipò tó kù — ìlànà kan náà ni photoelectron spectroscopy nínú ìwádíí yìí fi ní ẹ̀ṣẹ́. Fídíò náà ní ẹ̀láyé technique náà ní gbogbogbo, kí í ẹ́ ìdánwò CBi- fúnra rẹ́. The Clean ìwé ìwádíí ẹ́ transcoding sí MP4 fún browser compatibility; content kò yí padà.

Spectrum pàtàkì ní 4.661 eV fi electronic band mèta hàn, tí wọn pe ní X, A àti B. Nínú molecular spectroscopy, X sáà maa ní tùmọ́ sí ground electronic ipò – ipò tó ní agbára tó kéré jù lọ fún neutral molíkúlù – nígbà tí A àti B jẹ́ àwọn excited electronic ipò tó tẹ́ lé e. Spectrum tó ga sí i ní 6.424 eV kò fi àbùdá mii tuntun hàn.

Àwọn high-resolution measurement fún adiabatic detachment agbára wọ̀nyí:

- **2.3429 eV** fún ipò X, èyí ni electron affinity ti neutral CBi;
- **2.5812 eV** fún ipò A;
- **3.5246 eV** fún ipò B.

Experimental uncertainty tí wọn rọ̀yìn jẹ́ ní àyíká **0.0010 eV** fún electronic agbára àti **8 cm⁻¹** fún vibrational frequency.

Àwọn vibrational frequency tí wọn wọn tún sún mọ́ ara wọn, ẹ̀gbẹ́n wọn kò dọ́gba:

- X: **681 cm⁻¹**;
- A: **606 cm⁻¹**;
- B: **633 cm⁻¹**.

Àwọn nọmbà wọ̀nyí ẹ́ pàtàkì nítorí wọn ní sọ́ ohun kan nípa bonding nínú ipò kọ̀ọ́kan. Ní gbogbogbo, ìdè tó kuru

tí ó sì lágbara máa ní ní stretching frequency tó ga; idè tó rò tàbí tó gùn sí i sába máa ní ní frequency tó kéré sí i. Chemistry ní exception púpò, sùgbón èyí jẹ ibùdó ibèrè tó wúlò.

Ibi tí àwòrán atijó ti bèrè sí í ní ìṣòro

Nínú àpèjúwe nonrelativistic, CBi- yẹ kí ó dà bí cousin tó wuwo ti CN-. A máa retí filled sigma orbital kan àti filled pi orbital méjì. Nígbà tí a bá yọ electron kan, neutral ipò yẹ kí a lè fi sigma/pi èdè boṣewa ṣàpèjúwe wọn.

Measurement náà kò hùwà tó mọ tó bèè.

Angular distribution ni ìṣòro àkókò. Detector náà kì í ṣe pé ó ní wọn agbára electron nìkan; ó tún ní wọn ìtòṣòṇà tí electron náà ní fò sí. Pattern yí ni a fi anisotropy parameter tí a ní pè ní beta ṣàkótán. Band X ní beta **1.86**, tí àwọn olùkòwé tùmọ sí dominant p-wave detachment láti orbital irú sigma. Band A àti B ní beta **-0.73** àti **-0.67**, tó bá detachment tó dà bí pi mu.

Títí dé ibè, ohun gbogbo dà bí ènì pé ó rọrùn: X dà bí sigma, A àti B sì dà bí pi.

Sùgbón vibrational ìṣètò kò láti tẹ lẹ assignment náà. Nígbà tí electron kan bá kúrò, molíkúlù lè kù sílẹ ní ipò tó ní vibrate; àpẹrẹ àwọn vibration peak wònyí ni a ní pè ní Franck-Condon progression. X àti B ní progression kukuru tó jọ ara wọn, nígbà tí A gùn sí i. Tí A àti B bá jẹ spin-orbit component méjì nìkan ti ordinary pi-hole ipò kan, a máa retí kí iyípadà bond-length wọn jọ ara wọn ju bèè lọ. Dípò bèè, B dà bí X ní ọ̀nà kan, ó sì dà bí A ní ọ̀nà mún.

Iru contradiction bèè rọrùn láti fi diagram bo. Àwọn olùkòwé ṣe ohun tó yàtò: wọn lò ó gégé bí clue pé diagram náà kì í ṣe ohun tó yẹ mọ.

Àpèjúwe relativistic

Fún atom tó wuwo, spin àti orbital motion kò rọrùn láti yà sí ọ̀tò. Quantity tó dára jù lọ láti toju ni projection ti total electronic angular momentum légbẹ́ molecular axis. ìwé ìwádíí náà fi omega ṣe label rẹ.

Èyí yí basis àpèjúwe náà padà. Dípò kí a wo idè mètá gégé bí sigma kan àti pi méjì, lẹ́yìn náà kí a fi spin kún un, àwọn olùkòwé ṣàpèjúwe ipò tó yẹ gégé bí relativistic Kramers pairs. Kramers pair ni spinor méjì tó ní agbára kan náà tí time-reversal symmetry béèrè nínú eto pèlú odd number of electrons. Ọ̀rọ náà jẹ technical, sùgbón èrò rẹ rọrùn: nínú ọ̀ràn relativistic, ohun one-electron tó jẹ adayebe ni spinor, kì í ṣe orbital tí kò ní spin tí a ṣèsè fi spin mọ lẹ́yìn náà.

Fully relativistic calculation náà fún pure pi-like $|\omega| = 3/2$ Kramers pair kan àti $|\omega| = 1/2$ Kramers pair méjì pèlú sigma/pi mixing tó pọ. Ní èdè rọrùn, pair kan ṣí ní hùwà bí pi ní pàtàkì, sùgbón àwọn méjì yòókù kò jẹ sigma tàbí pi tó mọ mọ. Èyí ni “collapse” nínú títile ìwé ìwádíí: kì í ṣe pé bonding parẹ, bí kò ṣe pé classical sigma/pi separation dẹkun jíjẹ èdè tó tó fún molíkúlù yí.

Computation náà kì í ṣe àṣekára èwà lẹ́yìn idánwò. Àwọn olùkòwé lo four-component Dirac-Coulomb coupled-cluster ọ̀nà, pèlú DC-CCSD(T) fún ground àti low-lying ipò, àti EOM-IP-CCSD fún ipò B. Calculated C-Bi bond length fún CBi- jẹ **2.022 angstroms**, computed anion stretching frequency sì jẹ **695 cm⁻¹**, tó sún mọ experimental

scale. Àwọn calculated adiabatic detachment agbára bá measurement fún X àti A mu dáadàa, wọn sì ẹ ẹ àtìlẹ̀yìn fún fún relativistic assignment náà.

State B ni apá tó sì nira jù ló fún calculation. Calculated vibrational frequency rẹ̀ kò bá idánwò mu tó bẹ̀, àwọn olùkòwé sì tùmò èyí sí àmì pé frequency náà sensitive gan-an sí iye mixing láàárín ipò X àti B. Strong $|\omega| = 1/2$ mixing náà gan-an ni ó tún jẹ̀ kó ẹ ẹ fún B láti ní frequency tó ga ju A lọ. Àlàyé tó mọ̀ kò gbòdò jẹ̀ “mọ̀” ju ìwé ìwádìí tí ó ní sàlàyé lọ.

Ohun tí èyí kò fi ẹ̀rí múlẹ̀

- Kò tùmò sí pé ordinary sigma àti pi bonding kò wúlò.
- Kò tùmò sí pé carbon-nitrogen triple bonds, alkynes tàbí ọ̀pọ̀ textbook example fún light elements nílò redraw.
- Kò fi ẹ̀rí múlẹ̀ pé gbogbo heavy-element bond ní hùwà bí CBi-.
- Kò sọ pé C-Bi bond kì í ẹ multiple bond.
- Kò ẹ relativistic quantum chemistry di decoration tí a lè yan láti fi sílẹ̀; nínú ọ̀ràn yí, a nílò rẹ̀ fún assignment tó tọ.
- Kò dá ohun èlò tuntun tàbí chemical technology tuntun sílẹ̀ fúnra rẹ̀.

Boundary náà ni kókó. Classical bonding èdè ní sùṣe dáadàa nígbà tí assumption rẹ̀ sún mọ̀ ọ̀títọ̀. CBi- wúlò nítorí assumption wònyí ni a tẹ̀ dé ibi tí ikùna wọn fi hàn gbangba.

Báwo ni ẹ̀rí ẹ ẹ lágbara tó?

ẹ̀rí náà lágbara fún assignment tí àwọn olùkòwé ẹ.

Ní idánwò, ìwé ìwádìí náà darapọ̀ high-resolution cryogenic spectra, vibrational isètò àti photoelectron angular distributions. Àwọn constraint wònyí kún ara wọn: agbára spacing nìkan yóò jẹ̀ aláilágbara sí i; angular distribution nìkan náà yóò jẹ̀ aláilágbara sí i; tension láàárín wọn gan-an ni ó tọ̀ka sí relativistic interpretation.

Ní computation, àwọn olùkòwé lo fully relativistic four-component ọ̀nà dípò kí wọn fi spin-orbit coupling kún nonrelativistic calculation gégé bí correction kékeré. Èyí ẹ̀ pàtàkì nítorí claim náà gan-an ni pé spin-orbit coupling kò kéré nínú molíkúlù yí.

Match náà kò pé. Vibrational frequency ipò B ni loose end tó hàn jù ló. ìwé ìwádìí náà tún ẹ̀ molíkúlù ion kan soṣo, kì í ẹ gbogbo chemistry. Sùgbọ̀n gégé bí benchmark fún relativistic heavy-element bonding, CBi- mọ̀ gan-an: ó kéré, idánwò lè yà ipò rẹ̀ sọtò, àbá-ẹ̀kọ̀ sì lè ẹ ẹ é pẹ̀kipẹ̀ki.

Kí nìdí tí ó fi ẹ̀ pàtàkì?

Chemistry sáà maa ní kò bonding nípasẹ̀ àwòrán. Èyí kì í ẹ̀ aìlera. Àwòrán tó dáa ní compress quantum mechanics sí ohun tí ọ̀pọ̀lọ̀ ènìyàn lè ló.

Ẹ̀gbọ̀n gbogbo àwòrán ní ààlà ibi tí ó ti yẹ. Àwòrán sigma/pi fún triple bond jẹ̀ ti regime tí spin-orbit coupling ti lè jẹ̀ secondary. Heavy elements lè jáde kúrò ní regime yẹn. CBI- fi ìyípadà náà hàn nínú molíkúlù tó kéré tó bẹ̀ẹ̀ tí a lè wọn ìkùnà náà, a sì lè calculate rẹ̀ ní detail.

Èyí ẹ̀ pàtàkì fún chemistry heavy elements nítorí bismuth àti àwọn element tó sún mọ́ ọ̀n kì í ẹ̀ curiosity tó jìnà sí quantum mechanics. Wọn jẹ̀ ibi tí relativistic ipa ti jẹ̀ apá deede ti bookkeeping. Tí chemists bá fẹ̀ àpẹ̀rẹ̀, interpret tàbí predict bonding légbẹ́ẹ̀ atom tó wuwo, wọn nílò èdè tó ní toju quantity tó tọ.

Iye iwé iwádíí náà kì í ẹ̀ pé ó mú kí àwòrán atijọ̀ dà bí aṣiṣẹ̀rẹ̀. Ó ẹ̀ ohun tó wúlò jù lọ: ó fi ibi gangan tí àwòrán atijọ̀ ti dẹkun gbígbe ẹ̀rù hàn.

Àkótán kedere

Kahraman, Hui, Zhang, Ellis, Choi, Peterson àti Wang wọn molecular ion CBI- pẹ̀lú high-resolution cryogenic photoelectron spectroscopy àti photoelectron imaging, wọn sì fi spectra náà wé fully relativistic Dirac-Coulomb coupled-cluster calculations. Wọn rí neutral CBI ipò mọ́ta pẹ̀lú adiabatic detachment energies **2.3429, 2.5812 àti 3.5246 eV**. Spectra àti angular distributions kò bá simple nonrelativistic sigma-plus-two-pi triple-bond picture mu. Dípò bẹ́ẹ̀, lágbára spin-orbit coupling tún bonding náà ẹ̀tò sí relativistic Kramers pairs: pi-like **$|\omega| = 3/2$** pair kan àti **$|\omega| = 1/2$** pair méjì pẹ̀lú sigma/pi mixing. Èyí jẹ̀ ẹ̀rí taara pé nínú triple-bond ètò pẹ̀lú element tó wuwo gan-an, textbook orbital labels dẹkun jíjẹ̀ èdè tó dára jù lọ fún quantity tí a lè toju. Kì í ẹ̀ rejection ti ordinary chemical bonding; ó jẹ̀ map tó péye ti ibi kan tí relativity ti gba bookkeeping náà.

Àwọn orísun

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>