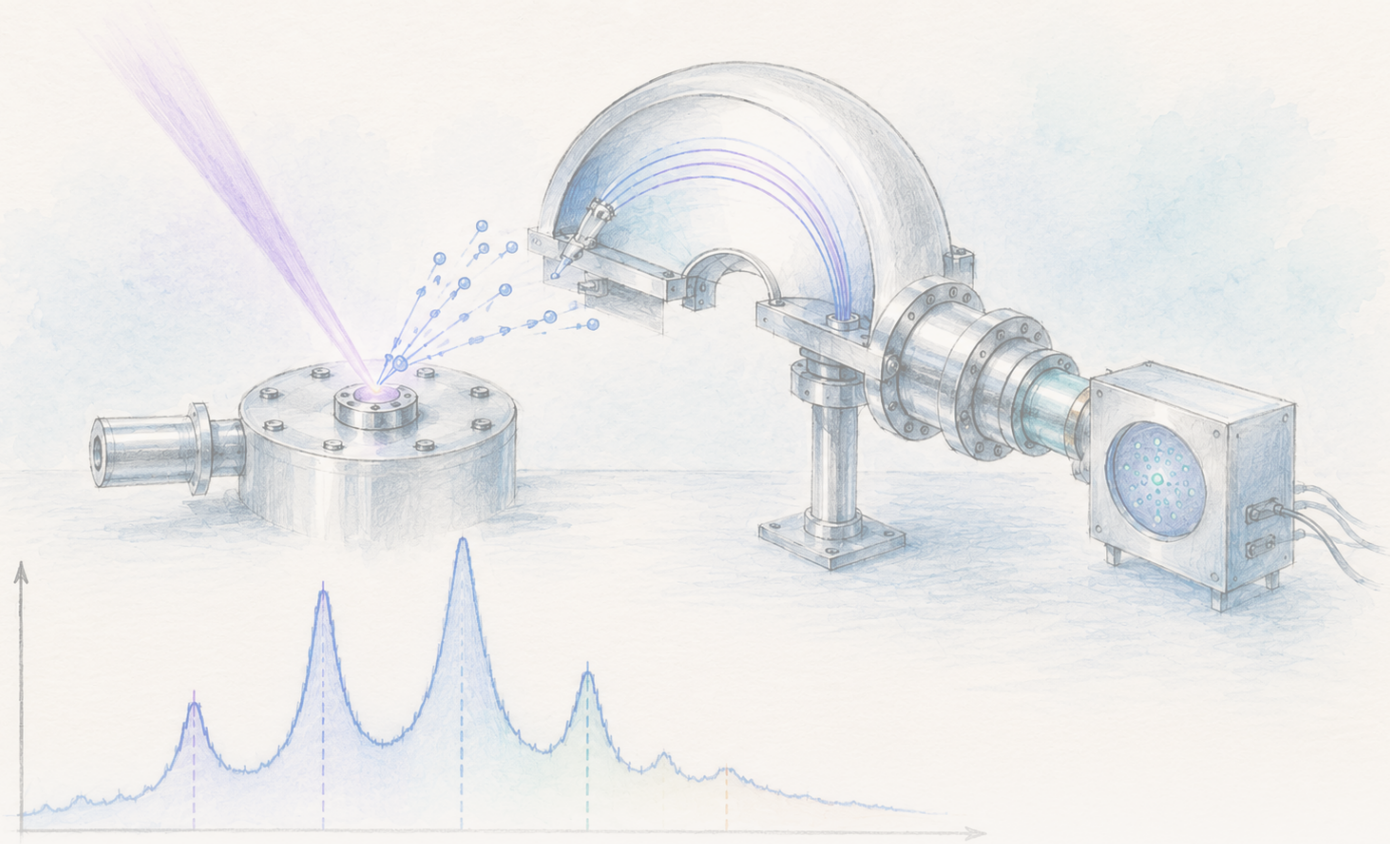


The Clean Paper

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

Karbon-bismut üçqat rabitəsi dərslikdəki sigma və pi təsvirinin harada işləməyi dayandırdığını göstərir

Science tədqiqatı tanış üçqat rabitəli növlərin ağır-element qohumu CBi- molekulyar ionunu kriogen fotoelektron spektroskopiyası və relativistik kvant hesablamaları ilə araşdırır. Nəticə güclü spin-orbit qarşılıqlı təsirinin klassik sigma və pi rabitə çərçivəsini total bucaq momenti ilə işarələnən relativistik Kramers cütlərinə yenidən təşkil edə bildiyinə birbaşa sübutdur. Bu, adi kimyəvi rabitəni səhv etmir; çox ağır atomların yanında mühasibatın niyə dəyişdiyini göstərir.

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

Üçqat rabitə adətən səliqəli anlayışdır. Bismut onu daha az səliqəli edir.

Üçqat rabitənin standart təsviri bir sigma və iki pi rabitəsidir. Sigma rabitəsi iki atom arasındakı xətt boyunca elektron sıxlığının olduğu, “üz-üzə” hissədir. Pi rabitəsi isə həmin xəttin üstündə və altında, yaxud ətrafında elektron sıxlığı olan “yan-yana” hissədir. Dərslikdəki üçqat rabitədə bir sigma və iki pi rabitəsi səliqəli paket yaradır.

Bu, təmiz təsviridir və yüngül atomlar üçün çox vaxt səbəbsiz deyil: elektronları formaları və spinləri anlayış baxımından ayrı saxlanılan orbitallarla təsvir etmək olur.

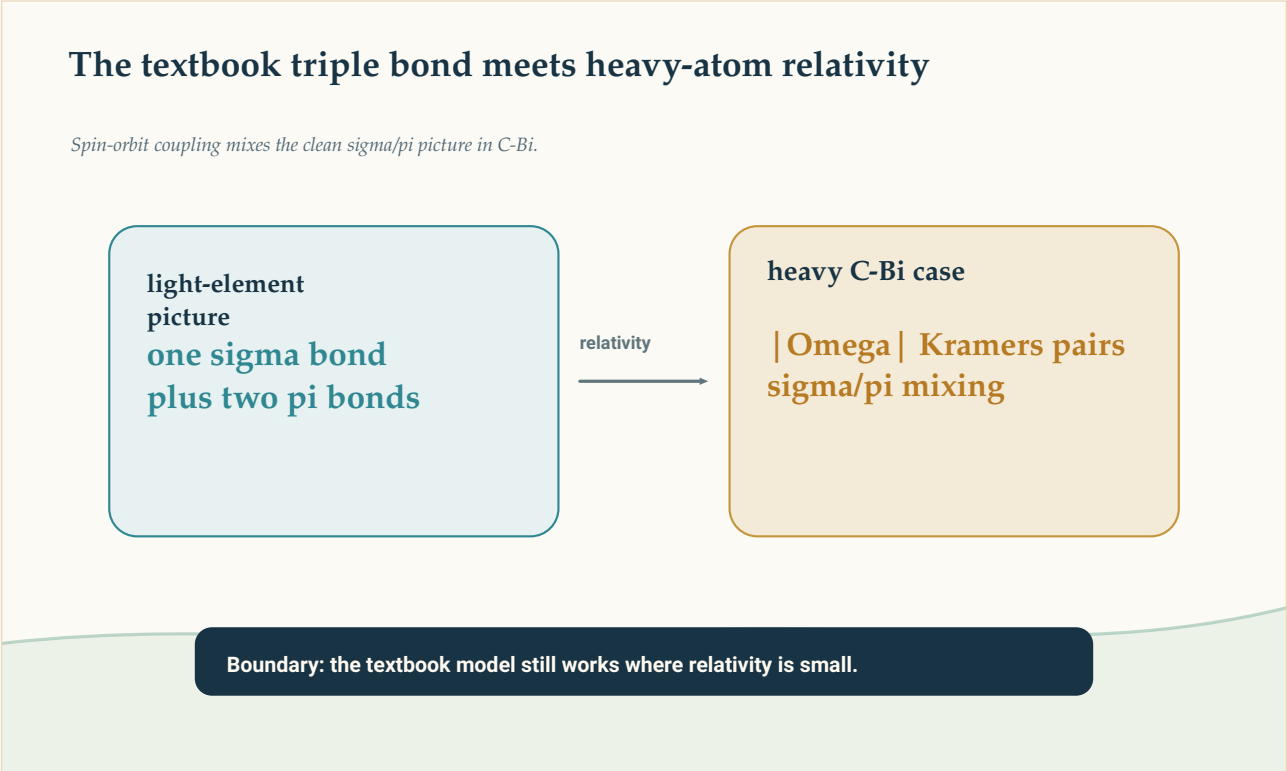
Bu şəkil yalan deyil. Dərslik nümunələrinin çoxunun yaşadığı periodik cədvəl hissəsində çox yaxşı yaxınlaşmadır.

Bismut həmin hissədə deyil.

Bismutun 83 protonu var. Bu qədər ağır nüvənin yaxınlığında nisbilik bəzək xarakterli düzəliş olmaqdan çıxıb kimyanın bir hissəsinə çevrilir. Elektronlar elə güclü sahədə hərəkət edir ki, spin-orbit qarşılıqlı təsiri — elektronun spini ilə orbital hərəkəti arasındakı əlaqə — əsas təşkilatçı amillərdən birinə çevrilə bilər. Bu baş verəndə köhnə etiketlər kimsə onları unutduğu üçün yox olmur. Sadəcə ən yaxşı etiket olmaqdan çıxır.

Deniz Kahraman, Jie Hui, Xin-Yu Zhang, Neil A. Ellis, Hyun Wook Choi, Kirk A. Peterson və Lai-Sheng Wang-ın yeni *Science* məqaləsi qəsdən kəskin bir nümunəni — karbon-bismut molekulyar ionu CBi- — araşdırır. O, tanış yüngül-element üçqat-rabitə sistemi CN- ilə izoelektrondur. Amma azotu bismutla əvəz etmək eyni elektron-sayma problemini xeyli ağır, relativistik mühitə keçirir.

Təmiz nəticə “üçqat rabitələr səhvdir” deyil. Daha dar və daha maraqlıdır: CBi–də klassik sigma-plus-iki-pi təsviri total bucaq momentinin proyeksiyası ilə işarələnən Kramers cütlərinə əsaslanan relativistik təsvirə dağılır. Rabitə hələ də var. Uğursuz olan köhnə mühasibatdır.



Yüngül-element üçqat rabitəsi bir sigma və iki pi orbitalından ibarətdir; ağır C–Bi sistemində spin-orbit qarşılıqlı təsiri bunu sigma/pi qarışması olan |Ω| Kramers cütlərinə yenidən təşkil edir. Rabitə hələ də var — işləməyi dayandıran dərslik etiketləridir.

Original diagram — The Clean Paper CC BY 4.0

Müəlliflər nəyi ölçdülər

Müəlliflər bismut/qrafit hədəfinin lazer ablasiyası ilə molekulyar şüada CBi- yaratdılar, sonra anionu yüksək ayırdetməli kriogen fotoelektron spektroskopiyası və fotoelektron təsvirləməsi ilə araşdırdılar. Anion mənfi yüklü iondur; burada CBi- bir əlavə elektronu olan karbon-bismut molekuludur.

Fotoelektron spektroskopiyası texniki cəhətdən çətin üsulla sadə bir iş görür. Foton aniondan elektronu qoparır. Çıxan elektronun ölçülməsi nə qədər enerji tələb olunduğunu və buna görə hansı neytral elektron vəziyyətinə keçildiyini göstərir. Neytral elektron vəziyyəti əlavə elektron çıxarıldıqdan sonra qalan elektronların mümkün düzülüşlərindən biridir. Fotoelektron təsvirləməsi bu məlumatlara bucaq məlumatı da əlavə edir: çıxan elektronların istiqamət nümunəsini qeydə alır və bununla elektronun hansı xarakterli orbitaldan gəldiyini müəyyənləşdirməyə kömək edir.

[video pending]

Fotoemissiya effektinin qısa tədris animasiyası: düşən işıq materialdan elektronları çıxarır, elektronların enerjiləri isə arxada qalan vəziyyətləri göstərir — burada istifadə edilən fotoelektron spektroskopiyasının da prinsipi

budur. Animasiya ümumi üsulu göstərir, CBi- təcrübəsinin özünü yox. Brauzer uyğunluğu üçün The Clean Paper tərəfindən MP4-ə transkodlanıb; məzmun dəyişməyib.

4.661 eV-də əsas spektrdə X, A və B adlandırılmış üç elektron zolağı göründü. Molekulyar spektroskopiyada X adətən neytral molekulun əsas elektron vəziyyətini — ən aşağı enerjili vəziyyəti — göstərir, A və B isə spektrdə görünən növbəti həyəcanlanmış elektron vəziyyətləridir. 6.424 eV-də daha yüksək enerjili spektr əlavə xüsusiyyət göstərmədi.

Yüksək ayırdetməli ölçmələr aşağıdakı adiabatik qopma enerjilərini verdi:

- X vəziyyəti üçün **2.3429 eV** — bu, neytral CBi-nin elektron yaxınlığıdır;
- A vəziyyəti üçün **2.5812 eV**;
- B vəziyyəti üçün **3.5246 eV**.

Bildirilən eksperimental qeyri-müəyyənlik elektron enerjiləri üçün təxminən **0.0010 eV**, vibrasiya tezlikləri üçün isə **8 cm-1**-dir.

Ölçülən vibrasiya tezlikləri də bir-birinə yaxın, amma eyni deyildi:

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

Bu rəqəmlər vacibdir, çünki hər neytral vəziyyətdə rabitə haqqında məlumat verir. Daha qısa və güclü rabitə adətən daha yüksək dartılma tezliyi verir; zəif və ya uzun rabitə onu aşağı salmağa meyllidir. Kimya bu cümləni həmişə istisnasız vermir, amma ilkin istiqamət kimi faydalıdır.

Köhnə təsvir harada problemə düşür

Qeyri-relativistik təsvirlə CBi- CN–in daha ağır qohumu kimi görünərdi. Dolu sigma orbitalı və iki dolu pi orbitalı gözləyərdiniz. Bir elektron çıxarılanda neytral vəziyyətlərin adi sigma/pi dili ilə təyin oluna bilməsi lazım idi.

Ölçmələr bu qədər səliqəli davranmır.

İlk problem bucaq paylanmalarıdır. Bu təcrübədə detektor yalnız elektron enerjisini yox, elektronların hansı istiqamətlərə uçduğunu da ölçür. Bu istiqamət nümunəsi beta adlı anizotropiya parametri ilə xülasə edilir. X zolağında beta **1.86**-dır və müəlliflər bunu sigma-tipli orbitaldan dominant p-dalğa qopması kimi şərh edir. A və B zolaqlarında beta **-0.73** və **-0.67**-dir, daha pi-bənzər qopmaya uyğundur.

İndiyə qədər idarəolunan görünür: X sigma-bənzər, A və B pi-bənzərdir.

Amma vibrasiya strukturu eyni təyinata müqavimət göstərir. Elektron çıxarılanda molekul vibrasiya edən vəziyyətdə qala bilər; bu vibrasiya piklərinin nümunəsinə Franck-Condon pro-

gression deyilir. X və B oxşar qısa progression göstərir, A isə daha uzundur. Əgər A və B sadəcə adi bir pi-boşluq vəziyyətinin iki spin-orbit komponenti olsaydı, rabitə uzunluğu dəyişiklikləri baxımından daha oxşar görünməli idilər. Bunun əvəzinə B bir cəhətdən X-ə, başqa cəhətdən A-ya bənzəyir.

Bu, diaqramın altında gizlətmək asan olan ziddiyyətdir. Müəlliflər əksini edir: onu diaqramın artıq doğru obyekt olmadığının ipucu kimi istifadə edirlər.

Relativistik təsvir

Ağır atomlarda spin və orbital hərəkəti təmiz şəkildə ayırmaq olmur. Daha yaxşı qorunan kəmiyyət total elektron bucaq momentinin molekulyar ox boyunca proyeksiyasıdır. Məqalə bunu omega ilə işarələyir.

Bu, təsvirin bazisini dəyişir. Üçqat rabitəni əvvəlcə bir sigma və iki pi orbitalı kimi götürüb sonra spin əlavə etmək əvəzinə, müəlliflər uyğun vəziyyətləri relativistik Kramers cütləri kimi təsvir edir. Kramers cütü tək sayda elektronu olan sistemlərdə zaman-əks etdirmə simmetriyasının tələb etdiyi degenerasiya etmiş spinor cütüdür. Termin texnikidir, amma fikir sadədir: relativistik halda təbii bir-elektron obyektləri sonradan spin əlavə olunan adi spin-siz orbitallar yox, spinorlardır.

Tam relativistik hesablama bir saf pi-bənzər |**omega**| = **3/2** Kramers cütü və əhəmiyyətli sigma/pi qarışmasına malik iki |**omega**| = **1/2** Kramers cütü verir. Sadə dillə, bir cüt hələ də əsasən pi komponenti kimi davranır, digər ikisi isə artıq təmiz sigma və ya pi olaraq qalmır. Məqalənin başlığındakı “çökmə” budur: rabitənin yox olması yox, klassik sigma/pi ayrımının bu molekul üçün doğru dil kimi dağılması.

Hesablamalar bəzək xarakterli sonradan əlavə deyil. Müəlliflər əsas və aşağı enerjili vəziyyətlər üçün DC-CCSD(T), B vəziyyəti üçün EOM-IP-CCSD daxil olmaqla dörd-komponentli Dirac-Coulomb coupled-cluster metodlarından istifadə edir. CBi- üçün hesablanan C-Bi rabitə uzunluğu **2.022 angstroms**, anionun hesablanan dartılma tezliyi isə **695 cm-1**-dir və eksperimental miqyasa yaxındır. Hesablanan adiabatik qopma enerjiləri ölçülən X və A vəziyyətləri ilə sıx uyğunlaşır və relativistik təyinatı dəstəkləyir.

B vəziyyəti hesablama üçün daha incə qalır. Onun hesablanan vibrasiya tezliyi təcrübə ilə daha zəif uyğun gəlir və müəlliflər bunu tezliyin X və B vəziyyətləri arasındakı qarışma dərəcəsinə çox həssas olmasının əlaməti kimi oxuyurlar. Eyni güclü |omega| = 1/2 qarışması B-yə A-dan nəzərəçarpacaq dərəcədə yüksək tezlik verir. Təmiz izah etdiyi məqalədən daha “təmiz” olmamalıdır.

Bu nəyi sübut etmir

- Adi sigma və pi rabitə dilinin faydasız olduğunu **demir**.

- Karbon-azot üçqat rabitələrinin, alkinlərin və əksər yüngül-element dərslik nümunələrinin yenidən çəkilməli olduğunu **demir**.
- Hər ağır-element rabitəsinin CBi- kimi davrandığını **sübut etmir**.
- C-Bi rabitəsinin çoxqat rabitə olmadığını **demir**.
- Relativistik kvant kimyasını əlavə "bəzəyə" çevirmir; bu halda düzgün təyinat üçün o, **zəruridir**.
- Öz-özlüyündə yeni material və ya kimyəvi texnologiya **yaratmır**.

Sərhəd məhz əsas məqamdır. Klassik rabitə dili fərziyyələri təxminən doğru olanda çox yaxşı işləyir. CBi- faydalıdır, çünki fərziyyələr o qədər gərilir ki, uğursuzluq görünən olur.

Sübut nə qədər güclüdür?

Müəlliflərin verdiyi təyinat üçün sübut güclüdür.

Eksperimental olaraq məqalə yüksək ayırdetməli kriogen spektrləri, vibrasiya strukturunu və fotoelektron bucaq paylanmalarını birləşdirir. Bunlar bir-birini tamamlayan məhdudiyyətlərdir: yalnız enerji intervalları daha zəif olardı; yalnız bucaq paylanmaları da daha zəif olardı; aralarındakı gərginlik məhz relativistik şərhə işarə edir.

Hesablama tərəfdə müəlliflər qeyri-relativistik hesablamadan sonra kiçik düzəliş kimi spin-orbit qarşılıqlı təsirini əlavə etmək əvəzinə, tam relativistik dörd-komponentli metodlardan istifadə edir. Bu vacibdir, çünki iddia məhz həmin molekulda spin-orbit təsirinin kiçik olmamasıdır.

Uyğunluq mükəmməl deyil. B-vəziyyətinin vibrasiya tezliyi nəzərəçarpan açıq qalan nöqtədir. Məqalə bütöv kimya kainatını yox, bir molekulyar ionu da öyrənir. Amma relativistik ağır-element rabitəsi üçün benchmark nümunəsi kimi CBi- qeyri-adi dərəcədə təmizdir: kiçikdir, eksperimental olaraq ayrılıb və nəzəri baxımdan hesablanandır.

Niyə vacibdir

Kimya çox vaxt rabitəni şəkillərlə öyrədir. Bu zəiflik deyil. Yaxşı şəkil kvant mexanikasını insanın istifadə edə biləcəyi formaya sıxışdırır.

Amma hər şəklin öz tətbiq sahəsi var. Sigma/pi üçqat-rabitə şəkli spin-orbit qarşılıqlı təsirinin ikinci dərəcəli sayıla bildiyi rejimə aiddir. Ağır elementlər bu rejimi tərk edə bilər. CBi- bu keçidi uğursuzluğun detallı ölçülüb hesablana biləcəyi qədər kiçik molekulda göstərir.

Bu, ağır-element kimyası üçün vacibdir, çünki bismut və qonşuları kvant mexanikasında ekzotik maraq obyektləri deyil. Onlar relativistik effektlərin adi hesablamanın bir hissəsi olduğu yerlərdir. Kimyaçılar ağır atomların yaxınlığında rabitəni dizayn etmək, şərh etmək və ya proqnozlaşdırmaq istəyirsə, doğru qorunan kəmiyyətləri saxlayan dilə ehtiyac duyurlar.

Məqalənin dəyəri köhnə şəkli gülünc göstərməkdə deyil. Daha faydalı bir şey edir: köhnə şəklin yükü harada daşımağı dayandırdığını dəqiq göstərir.

Təmiz xülasə

Kahraman, Hui, Zhang, Ellis, Choi, Peterson və Wang CBi- molekulyar ionunu yüksək ayırdetməli kriogen fotoelektron spektroskopiyası və fotoelektron təsvirləməsi ilə ölçdülər, sonra spektrləri tam relativistik Dirac-Coulomb coupled-cluster hesablamaları ilə müqayisə etdilər. Adiabatik qopma enerjiləri 2.3429, 2.5812 və 3.5246 eV olan üç neytral CBi vəziyyəti tapdılar. Spektrlər və bucaq paylanmaları sadə qeyri-relativistik sigma-plus-iki-pi üçqat-rabitə təsvirinə uyğun gəlmir. Əvəzində güclü spin-orbit qarşılıqlı təsiri rabitəni relativistik Kramers cütlərinə yenidən təşkil edir: bir pi-bənzər |omega| = 3/2 cütü və sigma/pi qarışması olan iki |omega| = 1/2 cütü. Bu, çox ağır elementli üçqat-rabitə sistemində dərslik orbital etiketlərinin ən yaxşı qorunan dil olmaqdan çıxdığına birbaşa sübutdur. Bu, adi kimyəvi rabitənin rəddi deyil; nisbiliyin mühasibatı ələ aldığı konkret bir yerin dəqiq xəritəsidir.

Mənbələr

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