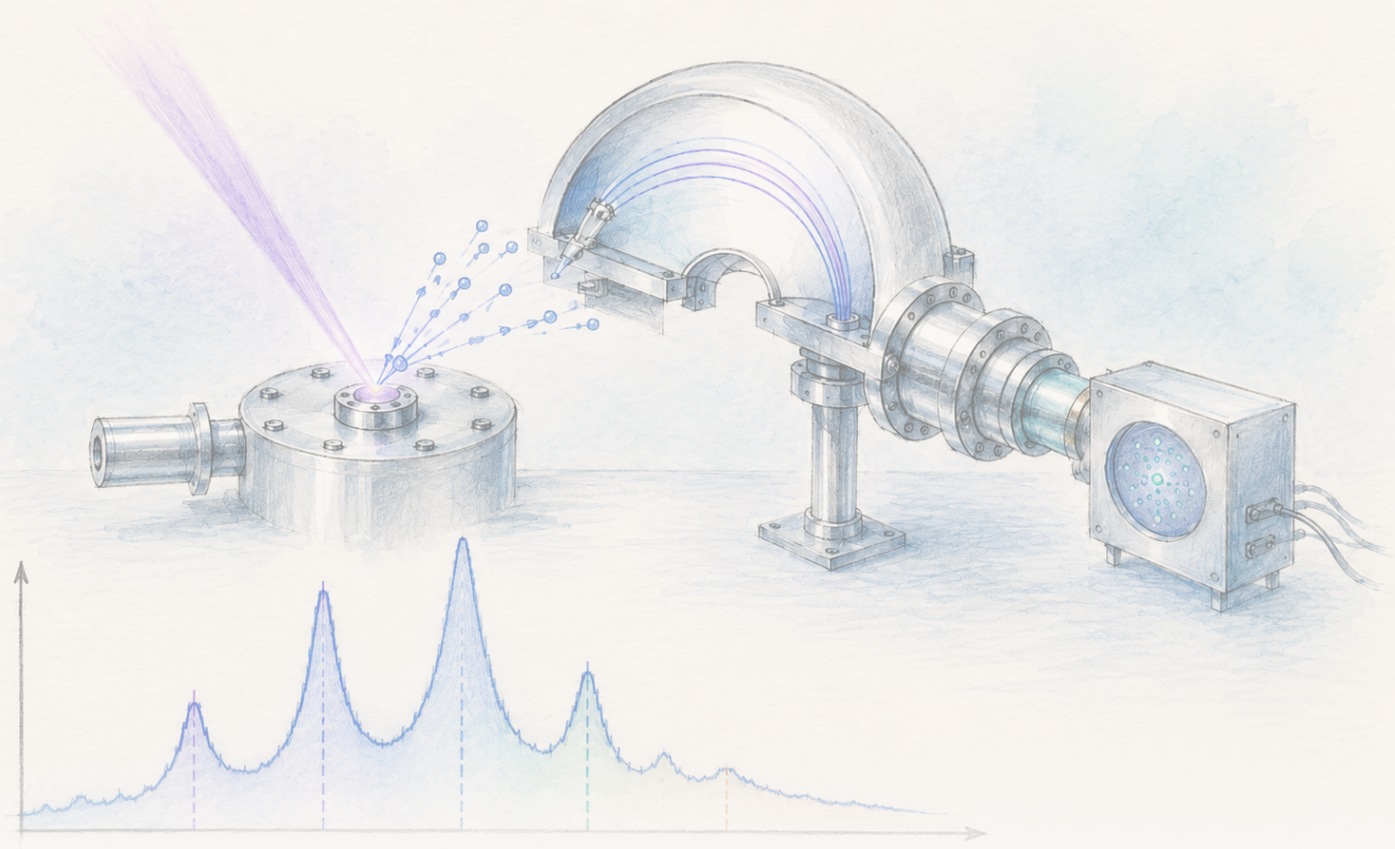


The Clean Paper

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

炭素・ビスマス三重結合は、教科書的なシグマとパイの描像がどこで通用しなくなるかを示す

Science 誌の研究が、身近な三重結合種の重元素版ともいえる *CBi*-分子イオンを、極低温光電子分光と相対論的量子計算によって調べた。その結果、強いスピン軌道相互作用が、古典的なシグマ結合とパイ結合の枠組みを、全角運動量でラベル付けされた相対論的なクレイマース対へと再編成しうることを示す直接的な証拠が得られた。これは通常の化学結合が間違っているということではない。非常に重い原子の近くでは、なぜ帳簿付けの方法が変わるのかを示している。

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

三重結合はふつう整然としている。ビスマスはその秩序を崩す。

三重結合の標準的な描像は、一本のシグマ結合と二本のパイ結合で構成される。シグマ結合は結合の正面方向の部分で、二つの原子を結ぶ線に沿って電子密度が分布する。パイ結合は側面方向の部分で、その線の上下、あるいは周囲に電子密度が分布する。教科書的な三重結合では、一本のシグマ結合と二本のパイ結合が整然としたひとまとまりをつくる。

これはすっきりした描像であり、軽い原子でその明快さが保たれるのには理由がある。電子を、形状とスピンを概念上別々に扱える軌道によって記述できるからだ。

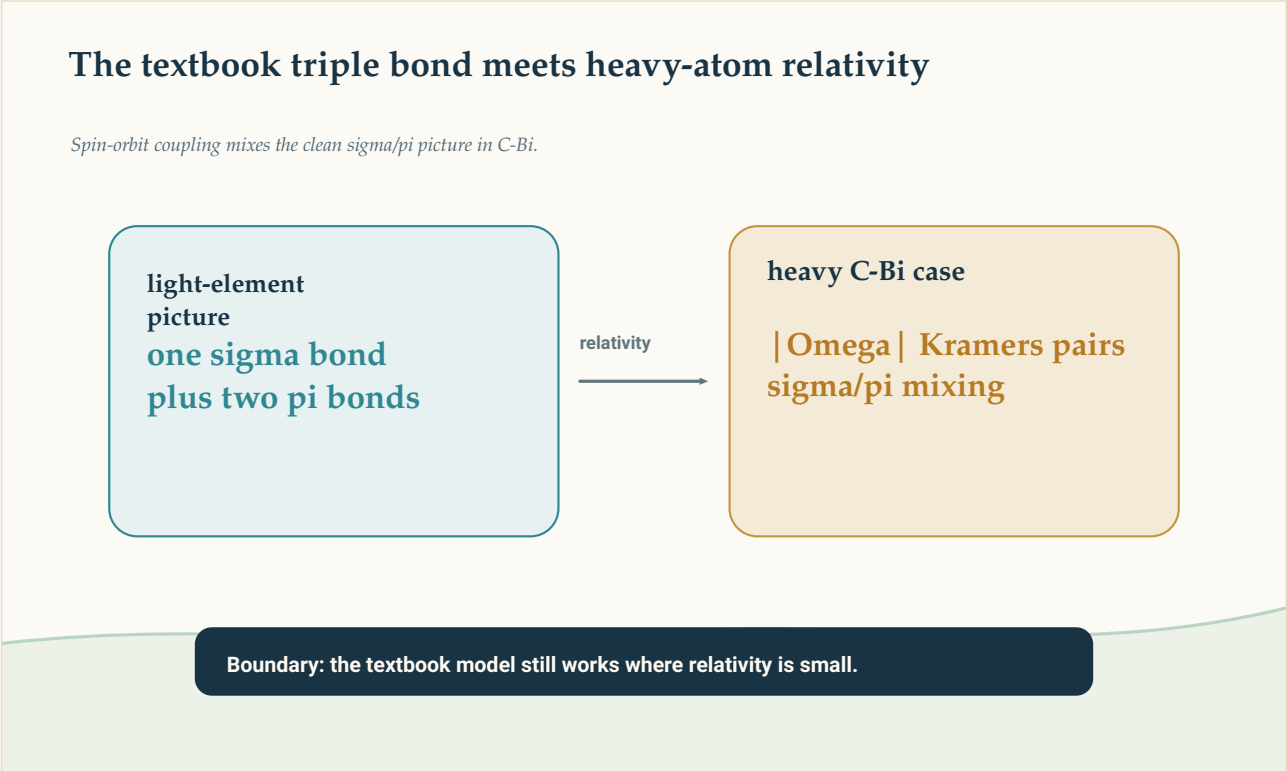
この描像は嘘ではない。教科書に登場する例の大半が位置する周期表の領域では、とてもよい近似である。

ビスマスは、その周期表の領域にはない。

ビスマスには 83 個の陽子がある。これほど重い原子核の近くでは、相対論は飾りのような補正ではなく、化学の一部になる。電子は、スピン軌道相互作用 —— 電子のスピンと軌道運動の結合 —— が電子状態を決める主要な原理の一つになりうるほど強い場の中を動く。そのようなとき、古いラベルが消えるのは、誰かがそれを忘れたからではない。それらが最適なラベルではなくなるのである。

Deniz Kahraman、Jie Hui、Xin-Yu Zhang、Neil A. Ellis、Hyun Wook Choi、Kirk A. Peterson、Lai-Sheng Wang による新しいScience 論文は、この問題が際立つよう意図的に選ばれた系、炭素・ビスマス分子イオン CBi-を研究している。これは、よく知られた軽元素の三重結合系である CN-と等電子的である。しかし窒素をビスマスに置き換えることで、同じ電子数の問題を、はるかに重い相対論的環境へと移すことになる。

明確な結論は、「三重結合が間違っている」ということではない。より限定的で、そしてより興味深い結論はこうだ。CBi-では、古典的なシグマ＋二本のパイという記述が、全角運動量の射影でラベル付けされたクレイマース対から成る相対論的な記述へと崩れる。結合はなお存在する。破綻するのは、古い帳簿の付け方である。



軽元素の三重結合は一つのシグマ軌道と二つのパイ軌道から成るが、重い C–Bi ではスピン軌道相互作用によって、シグマ／パイ混成をもつ |Ω| クレイマース対へと再編成される。結合はなお存在する —— 機能しなくなるのは教科書的なラベルである。

Original diagram —The Clean Paper CC BY 4.0

著者らが測定したもの

著者らは、ビスマス／グラファイト標的をレーザーアブレーションして分子線中に CBi-を生成し、その陰イオンを高分解能の極低温光電子分光と光電子イメージングで調べた。陰イオンとは負に帯電したイオンであり、ここでの CBi-は、余分な電子を一個もつ炭素・ビスマス分子である。

光電子分光は、技術的には難しい方法だが、行っていること自体は単純である。光子が陰イオンから電子をたたき出す。放出された電子を測定すれば、どれだけのエネルギーが必要だったか、したがってどの中性電子状態に到達したかが分かる。中性電子状態とは、余分な電子が取り除かれた後に残る電子の、許容される配置の一つである。光電子イメージングは角度情報を加える。放出された電子のパターンを記録することで、電子が出てきた軌道の性質を特定する手がかりになる。

[video pending]

光電効果を説明する短い教育用アニメーション。入射光が物質から電子を放出させ、電子のエネルギーが残された状態を明らかにする —— ここで用いられた光電子分光の背景にあるのと同じ原理である。一般的な手法を示すもので、CBi-実験そのものの映像ではない。ブラウザ互換性のため、The Clean Paper が MP4 にトランスコードしたもの。内容に変更はない。

4.661 eV での主スペクトルには、X、A、B とラベル付けされた三つの電子バンドが現れた。分子分光学では、X は通常、基底電子状態 —— 中性分子の最低エネルギー状態 —— を表し、A と B はスペクトルに現れる次の励起電子状態を表す。6.424 eV でのより高エネルギーのスペクトルからは、追加の特徴は見つからなかった。

高分解能測定から得られた断熱脱離エネルギーは次のとおりである。

- X 状態では **2.3429 eV**。これは中性 CBi の電子親和力である。
- A 状態では **2.5812 eV**。
- B 状態では **3.5246 eV**。

報告された実験的不確かさは、電子エネルギーについて約 **0.0010 eV**、振動周波数について **8 cm-1** である。

測定された振動周波数も、近いものの同一ではなかった。

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

これらの数値が重要なのは、それぞれの中性状態における結合について何かを示すからだ。一般に、短く強い結合ほど高い伸縮振動数を与え、弱い、または長い結合ほど低くなる。化学はこの文を常に但し書きなしで認めてくれるわけではないが、最初の手がかりとしては有用である。

古い描像が問題になる場所

非相対論的な描像では、CBi-は CN-のより重い親類に見えるだろう。充填されたシグマ軌道と、二つの充填されたパイ軌道を予想するはずだ。電子を一個取り除けば、通常のシグマ／パイの言葉で割り当てられる中性状態が得られるはずである。

しかし、測定結果はそれほど整然とはしていない。

最初の問題は角度分布である。この実験では、検出器は電子のエネルギーだけでなく、電子がどの方向へ飛び出すかも測定する。この方向パターンは、ベータと呼ばれる異方性パラメータで要約される。X バンドのベータ値は **1.86** で、著者らはこれをシグマ型軌道からの P 波脱離が支配的であると解釈している。A バンドと B バンドのベータ値はそれぞれ**-0.73** と**-0.67** で、よりパイ型の脱離と整合する。

ここまでは、扱いやすそうに聞こえる。X はシグマ様、A と B はパイ様である。

しかし、振動構造は同じ割り当てに抵抗する。電子が取り除かれると、分子は振動した状態で残ることがある。その振動ピークのパターンはフランク・コンドン進行と呼ばれる。X と B は同じように短い進行を示す一方、A はより長い進行を示す。もし A と B が、単純に一つの通常のパイホール状態に由来する二つのスピン軌道成分であるなら、結合長の変化についてもっと似た振る舞いを示すはずだ。ところが B は、ある点では X に似ており、別の点では A に似ている。

これは、図の下に隠してしまうのが容易な種類の矛盾である。著者らは逆のことをする。図がもはや適切な対象ではないことを示す手がかりとして、この矛盾を利用する。

相対論的な記述

重い原子では、スピンと軌道運動をきれいに分離できない。よりよく保存される量は、分子軸に沿った全電子角運動量の射影である。論文ではこれを Ω で表している。

これによって記述の基底が変わる。三重結合を一つのシグマ軌道と二つのパイ軌道として扱い、その後でスピンを付け加える代わりに、著者らは関係する状態を相対論的クレイマース対として記述する。クレイマース対とは、奇数個の電子をもつ系で、時間反転対称性によって要求される、縮退したスピノルの対である。専門的な言葉だが、要点は十分に単純である。相対論的な場合、自然な一電子記述の単位はスピノルであり、後からスピンを付け加える、スピンを含めずに定義した通常の軌道ではない。

完全相対論的計算からは、純粋なパイ様の **|Ω| = 3/2** クレイマース対一つと、かなりのシグマ／パイ混成をもつ **|Ω| = 1/2** クレイマース対二つが得られる。平たく言えば、一つの対は依然として主にパイ成分として振る舞うが、残りの二つはもはやシグマまたはパイとして明確にはとどまらない。これが論文のタイトルにある崩壊である。結合が消えるのではなく、この分子を記述する言語として古典的なシグマ／パイ分離が崩れるのである。

計算は飾りの後付けではない。著者らは、四成分ディラック・クーロン結合クラスター法を用いており、基底状態と低励起状態には DC-CCSD(T) を、B 状態には EOM-IP-CCSD を含めている。CBi-の計算上の C-Bi 結合長は **2.022 Å** で、陰イオンの計算上の伸縮振動数は **695 cm-1** であり、実験のスケールに近い。計算された断熱脱離エネルギーは、測定された X 状態と A 状態に近い値で一致し、相対論的な割り当てを支持する。

B 状態は、計算にとって依然として慎重な扱いを要する。計算された振動数は実験との一致があまりよくなく、著者らはこれを、振動数が X 状態と B 状態の混成の程度に非常に敏感である兆候と解釈している。同じ強い |Ω| = 1/2 混成が、B に A より明らかに高い振動数を与えている。説明記事が原論文以上に結論を単純化してはならない。

この研究からは言えないこと

- 通常のシグマ結合とパイ結合が役に立たないという意味では**ない**。
- 炭素・窒素三重結合、アルキン、あるいは軽元素を扱う教科書的な例の大半を描き直す必要があるという意味では**ない**。
- すべての重元素結合が CBi-のように振る舞うことを証明するものでは**ない**。
- C-Bi 結合が多重結合ではないと言っているのでは**ない**。
- 相対論的量子化学を任意の飾りに変えるものでは**ない**。この場合、正しい割り当てにはそれが必要である。
- それだけで新しい物質や新しい化学技術を生み出すものでは**ない**。

境界こそが要点である。古典的な結合の言語は、その前提が近似的に成り立つ場合には非常によく機能する。CBi-が有用なのは、その前提が十分に強く引き伸ばされ、破綻が目に見えるようになるからだ。

証拠をどう評価するか

著者らが行った割り当てを支持する証拠は強い。

実験面では、この論文は高分解能の極低温スペクトル、振動構造、光電子角度分布を組み合わせている。これらは相補的な制約である。エネルギー間隔だけなら証拠は弱く、角度分布だけでも弱い。それらの間の緊張関係こそが、相対論的解釈を指し示している。

計算面では、著者らは、非相対論的計算の後にスピン軌道相互作用を小さな補正として加えるのではなく、完全相対論的な四成分法を用いている。これは、この分子ではスピン軌道相互作用が小さくないというのがまさに主張だからである。

一致は完全ではない。B 状態の振動数が、注目すべき未解決点である。また、この論文が研究しているのは一つの分子イオンであって、化学全体ではない。しかし、相対論的な重元素結合のベンチマークケースとして、CBi-は異例なほど明快である。小さく、実験的に分解され、理論的にも扱いやすい。

なぜ重要なのか

化学では、しばしば図を通じて結合を教える。それは弱点ではない。よい図は量子力学を、人間が使えるものへと圧縮する。

しかし、どの図にも適用範囲がある。シグマ／パイ三重結合の図が属するのは、スピン軌道相互作用を二次的なものとして扱える領域である。重元素はその領域から外れることがある。CBi-は、十分に小さく、破綻を詳細に測定し計算できる分子において、その離脱を示している。

これは重元素化学にとって重要である。ビスマスとその近隣元素は、量子力学における珍奇な好奇心の対象ではない。相対論的効果が通常の帳簿付けの一部となる場所である。化学者が重い原子の近くの結合を設計し、解釈し、予測したいなら、正しい量を保存する言語が必要になる。

この論文の価値は、古い描像を愚かに見せることではない。より有用なことをしている。古い描像がどこで荷重に耐えられなくなるのかを、正確に示しているのである。

要点

Kahraman、Hui、Zhang、Ellis、Choi、Peterson、Wang は、高分解能の極低温光電子分光と光電子イメージングによって CBi-分子イオンを測定し、その後、完全相対論的なディラック・クーロン結

合クラスター計算とスペクトルを比較した。彼らは、2.3429、2.5812、3.5246 eV の断熱脱離エネルギーをもつ三つの中性 CBi 状態を見いだした。スペクトルと角度分布は、単純な非相対論的シグマ＋二本のパイという三重結合の描像には合わない。その代わり、強いスピン軌道相互作用が結合を相対論的なクレイマース対へと再編成する。すなわち、パイ様の |Ω| = 3/2 対一つと、シグマ／パイ混成をもつ |Ω| = 1/2 対二つである。これは、非常に重い元素の三重結合系では、教科書的な軌道ラベルが最もよく保存される言語ではなくなることを示す直接的な証拠である。通常の化学結合を否定するものではない。相対論が記述の基準を引き継ぐ場所の一つを、正確に示しているのである。

出典

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