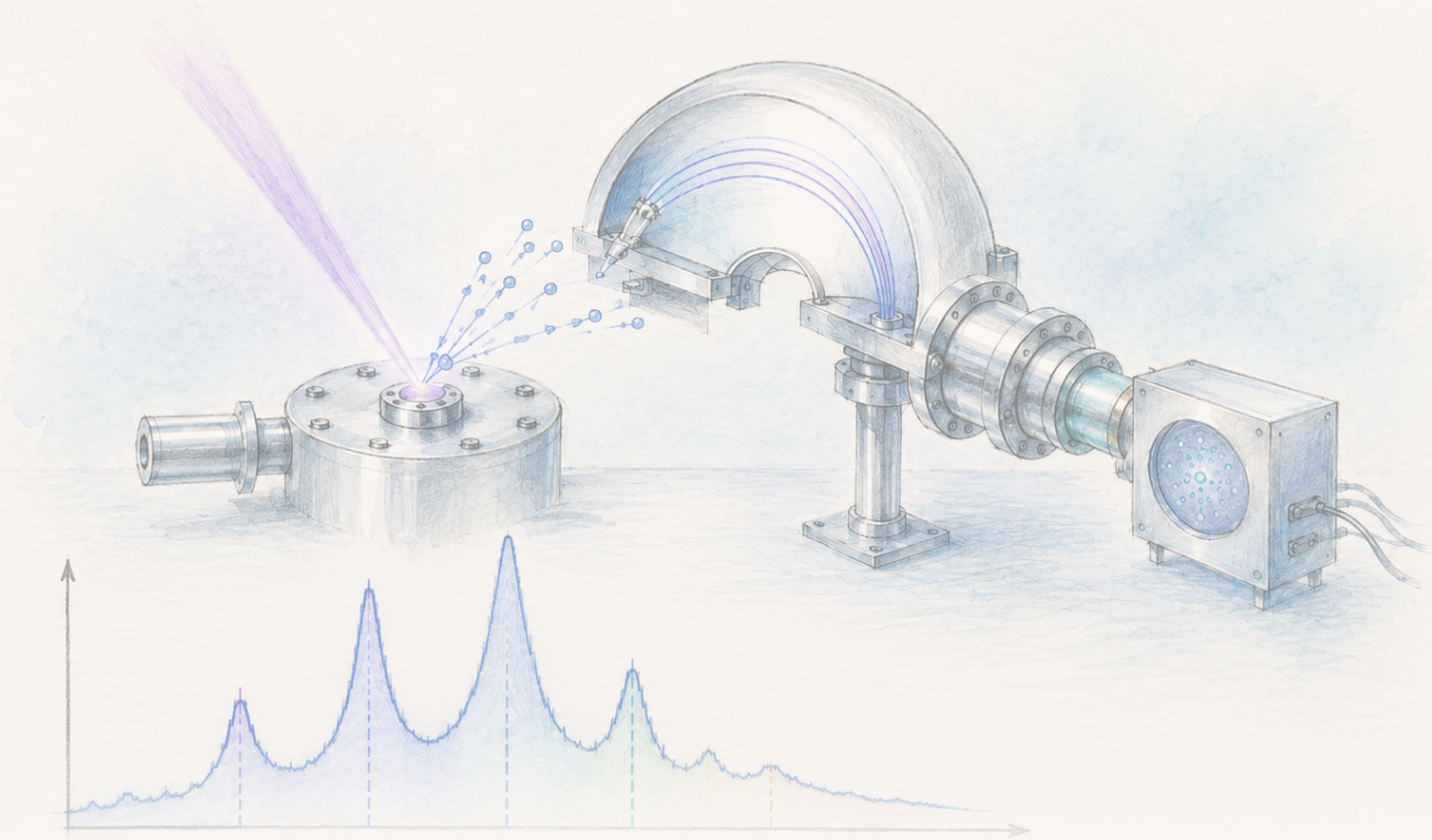




The CLEAN PAPER

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

碳—鉍三鍵揭示教科書式 σ/π 圖景從哪裡開始失效

一項 *Science* 研究利用低溫光電子能譜和相對論量子計算探測 $C\text{Bi-}$ 分子離子；它是熟悉三鍵物種的重元素近親。結果提供直接證據，表明強烈的自旋—軌域耦合可以把經典 σ/π 成鍵框架重新組織成以總角動量標記的相對論克拉默斯對。這並沒有讓一般化學成鍵理論變成錯誤；它說明了為什麼在極重原子附近，記帳方式會發生變化。

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 $C\text{Bi-}$ 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

三鍵通常井然有序，鉍卻讓它變得複雜

三鍵的標準圖像是一個 σ 鍵和兩個 π 鍵。 σ 鍵是鍵結中正面重疊的部分，電子密度沿著兩個原子之間的連線分布。 π 鍵則是側向重疊的部分，電子密度位於該連線的上方和下方，或環繞這條連線。在教科書的三鍵中，一個 σ 鍵加上兩個 π 鍵，構成一個整齊的組合。

這是一幅簡潔的圖，而對輕原子而言，它之所以通常如此簡潔，是有原因的：電子可以用軌域描述，而軌域的形狀和自旋在概念上彼此分開。

那幅圖並不是謊言。在週期表中大多數教科書範例所在的區域，它是非常好的近似。

鉍不在週期表的那個區域。

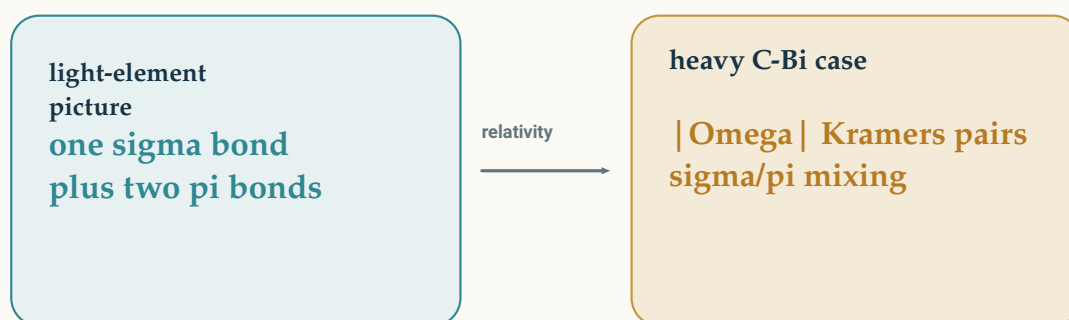
鉍有 83 個質子。在如此重的原子核附近，相對論不再只是點綴性的修正，而成了化學的一部分。電子在足夠強的場中運動，使得自旋-軌道耦合——也就是電子自旋與其軌道運動之間的耦合——可能成為主要的組織原則之一。當這種情況發生時，舊有的標籤並不是因為有人忘了它們而消失；它們只是不再是最好的標籤。

Deniz Kahraman、Jie Hui、Xin-Yu Zhang、Neil A. Ellis、Hyun Wook Choi、Kirk A. Peterson 和 Lai-Sheng Wang 發表於 *Science* 的新論文，研究了一個刻意挑選的鮮明案例：碳-鉍分子離子 C-Bi^- 。它與 CN^- 具有等電子性； CN^- 是一個熟悉的輕元素三鍵系統。但以鉍取代氮，會把相同的電子計數問題帶進重得多的相對論性環境。

這項工作的簡潔結論並不是「三鍵錯了」。它更精確，也更有趣：在 C-Bi^- 中，經典的 σ 加兩個 π 描述，會坍縮成一種相對論性描述，由以總角動量投影標記的 Kramers 對構成。鍵結仍然存在；失效的是舊有的描述方式。

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.

輕元素的三鍵由一個 sigma 軌域和兩個 pi 軌域組成；在重元素 C-Bi 中，自旋-軌道耦合會將它重新組織為帶有 sigma / pi 混合的 $|\Omega|$ Kramers 對。鍵結仍然存在——失效的是教科書中的標籤。

Original diagram —The Clean Paper CC BY 4.0

作者測量了什麼

作者以雷射燒蝕鉍／石墨靶，在分子束中產生 CBi⁻，接著利用高解析度低溫光電子能譜和光電子成像探測這個陰離子。陰離子是帶負電的離子；在這裡，CBi⁻ 是多出一個電子的碳-鉍分子。

光電子能譜以技術要求極高的方式完成一件簡單的事：光子把一個電子從陰離子上擊出。測量逸出電子，就能知道需要多少能量，以及留下的是哪個中性電子態。中性電子態是移除多出的電子後，剩餘電子所允許的一種排列。光電子成像則提供角度資訊：它記錄放出電子的分布模式，協助辨認電子原本來自哪一類軌域。

[video pending]

一段介紹光電發射效應的簡短教學動畫：入射光將電子從材料中擊出，而電子的能量會揭示材料留下的狀態——這與本文使用的光電子能譜所依據的原理相同。動畫呈現的是一般技術，而非 CBi⁻ 實驗本身。為了相容瀏覽器，由 The Clean Paper 轉碼為 MP4；內容未變。

在 4.661 eV 下取得的主要光譜顯示三個電子能帶，標記為 X、A 和 B。在分子光譜學中，X 通常標示基態電子態——中性分子的最低能量狀態；A 和 B 則標示光譜中出現的下一個激發電子態。在 6.424 eV 下取得的較高能量光譜沒有顯示額外特徵。

高解析度測量得到以下絕熱脫附能：

- **2.3429 eV**，對應 X 態，也就是中性 CBi 的電子親和力；
- **2.5812 eV**，對應 A 態；
- **3.5246 eV**，對應 B 態。

報告的實驗不確定度約為電子能量 **0.0010 eV**，振動頻率 **8 cm⁻¹**。

測得的振動頻率也彼此接近，但並不相同：

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

這些數字之所以重要，是因為它們透露了每個中性態中的鍵結情況。較短、較強的鍵通常會有較高的伸縮頻率；較弱或較長的鍵則往往會降低頻率。這項關係在化學中並非毫無例外，但可作為實用的初步判斷。

舊圖像在哪裡遇到麻煩

在非相對論圖像中，C*Bi*- 看起來會像 CN- 的較重近親。你會預期有一個填滿的 σ 軌域和兩個填滿的 π 軌域。移除一個電子後，應該能用通常的 σ / π 語言為中性態分類。

測量結果沒有那麼整齊。

第一個問題來自角分布。在這項實驗中，探測器不只測量電子能量，也測量電子飛出的方向。這種方向性模式以一個稱為 β 的各向異性參數概括。X 能帶的 β 值為 **1.86**，作者將其解讀為主要來自 σ 型軌域的 p 波脫附。A 和 B 能帶的 β 值分別為 **-0.73** 和 **-0.67**，與較具 π 特徵的脫附一致。

到目前為止，這聽起來還算好處理：X 類似 σ ，A 和 B 類似 π 。

但振動結構無法歸入相同的分類。當電子被移除時，分子可能會留下振動；這些振動峰的排列稱為 Franck-Condon 漸進。X 和 B 顯示出長度相近的漸進，而 A 的漸進較長。如果 A 和 B 只是同一個普通 π 空穴態的兩個自旋-軌道分量，那麼它們在鍵長變化方面應該更為相似。可是，B 在一個方面更像 X，在另一個方面又更像 A。

這類矛盾很容易被藏在一幅圖裡。作者反其道而行：把它當成線索，指出那幅圖已無法正確描述這個對象。

相對論性描述

對重原子而言，自旋與軌道運動無法乾淨地分開。更合適的守恆量，是總電子角動量沿分子軸的投影。論文以 Ω 標記這個量。

這改變了描述所使用的基底。作者不再把三鍵視為一個 σ 和兩個 π 軌域、再於事後加上自旋，而是將相關態描述為相對論性 Kramers 對。Kramers 對是由時間反演對稱性所要求的一對簡併旋量，適用於具有奇數個電子的系統。這個詞很專業，但要點其實很簡單：在相對論情況下，自然的單電子對象是旋量，而不是先使用不含自旋的普通軌域、之後再把自旋貼上去。

完整相對論計算得到一個純粹類 π 的 $|\Omega| = 3/2$ Kramers 對，以及兩個具有顯著 σ / π 混合的 $|\Omega| = 1/2$ Kramers 對。換句話說，其中一對仍主要表現為 π 分量，而另外兩對不再清楚地維持 σ 或 π 的身分。這就是論文標題所說的坍縮：不是鍵結消失，而是經典的 σ / π 分離不再是描述這個分子的正確語言。

計算並非裝飾性的事後補充。作者使用四分量 Dirac-Coulomb 耦合簇方法，包括用於基態和低能態的 DC-CCSD(T)，以及用於 B 態的 EOM-IP-CCSD。C*Bi*- 的計算 C-Bi 鍵長為 **2.022 Å**，計算得到的陰離子伸縮頻率為 **695 cm⁻¹**，接近實驗尺度。計算得到的絕熱脫附能與測量的 X、A 態高度一致，也支持相對論性分類。

B 態仍是計算中較棘手的部分。其計算振動頻率與實驗符合得較差，作者將此解讀為頻率對 X、B 態之間的混合程度非常敏感的跡象。正是這種強烈的 $|\Omega| = 1/2$ 混合，使 B 的頻率明顯高於 A。解說文章不該把原論文呈現得比實際更整齊。

這不能證明什麼

- 這不表示普通的 σ 和 π 鍵結毫無用處。
- 這不表示碳-氮三鍵、炔烴或大多數輕元素教科書範例需要重新繪製。
- 這不證明每一種重元素鍵結都會像 CBi- 一樣。
- 這不表示 C-Bi 鍵不是多重鍵。
- 這不會把相對論量子化學變成可有可無的點綴；在這個案例中，正確分類需要它。
- 這項工作本身不會製造新材料或新的化學技術。

界線才是重點。當經典鍵結語言的假設大致成立時，它運作得非常好。CBi- 之所以有用，是因為這些假設受到足夠強烈的挑戰，使失效變得可見。

證據有多強？

對作者所提出的分類而言，證據很強。

在實驗方面，論文結合了高解析度低溫光譜、振動結構和光電子角分布。這些是互補的限制條件：單靠能量間隔會較弱；單靠角分布也會較弱；兩者之間的張力，正是指向相對論性解釋的關鍵。

在計算方面，作者使用完整相對論的四分量方法，而不是先做非相對論計算，再把自旋-軌道耦合作為小修正加入。這一點很重要，因為論文的主張恰恰是：自旋-軌道耦合在這個分子中並不小。

吻合並不完美。B 態振動頻率是明顯尚未完全解決的部分。論文也只研究一個分子離子，而不是整個化學宇宙。但作為重元素相對論性鍵結的基準案例，CBi- 格外清晰：它很小、實驗解析度高，理論上也可處理。

為什麼重要

化學經常透過圖像來教導鍵結。這並不是弱點。好的圖像能把量子力學壓縮成人類可以使用的形式。

但每一幅圖都有其適用範圍。 σ/π 三鍵圖像屬於一個可以把自旋-軌道耦合視為次要效應的範圍。重元素可能離開這個範圍。CBi- 透過一個小到足以詳細測量和計算的分子，展示了這幅圖像如何失效。

這對重元素化學很重要，因為鉍及其鄰近元素並非量子力學中的奇珍異類；在這些元素中，相對論效應本來就是基本描述的一部分。如果化學家想在重原子附近設計、解讀或預測鍵結，就需要一套能保留正確守恆量的語言。

這篇論文的價值，不在於讓舊圖像看起來很愚蠢。它做了更有用的事：精確展示舊圖像在哪裡開始無法再承擔描述工作。

重點摘要

Kahraman、Hui、Zhang、Ellis、Choi、Peterson 和 Wang 以高解析度低溫光電子能譜及光電子成像測量 CBi⁻ 分子離子，接著將光譜與完整相對論的 Dirac-Coulomb 耦合簇計算進行比較。他們發現三個中性 CBi 態，其絕熱脫附能分別為 2.3429、2.5812 和 3.5246 eV。光譜與角分布不符合簡單的非相對論 sigma 加兩個 pi 三鍵圖像。相反地，強烈的自旋-軌道耦合將鍵結重新組織為相對論性 Kramers 對：一個類 pi 的 $|\Omega| = 3/2$ 對，以及兩個帶有 sigma / pi 混合的 $|\Omega| = 1/2$ 對。這是直接證據，顯示在非常重的元素三鍵系統中，教科書的軌域標籤不再是最佳的守恆語言。這不是對普通化學鍵結的否定，而是精確標出相對論必須接手描述鍵結的其中一處。

來源

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>