arXiv:2603.08662v1 [astro-ph.GA] 9 Mar 2026

早期宇宙中氢原子$_2$ 形成的另一条途径：

一种用以解释高红移处高光度星系与超大质量黑洞的存在及其共同演化的物理过程

Amrendra Pandey、Olivier Dulieu和Nadia Bouloufa-MaafaAim´e Cotton实验室，巴黎-萨克雷大学（Universit´e Paris-Saclay），法国国家科学研究中心，奥赛，91405，奥赛，法国。

*通讯作者。电子邮箱：amrendra.pandey@universite-paris-saclay.fr; 参与作者：olivier.dulieu@cnrs.fr;nadia.bouloufa@universite-paris-saclay.fr;

摘要

分子氢（H_2）和氘化氢（HD）是原初气体中的关键冷却剂，可调节第一代恒星和原星系的形成。詹姆斯·韦布太空望远镜近期的观测结果，为我们深入了解高红移星系提供了令人瞩目的线索：这些星系的数量和亮度均远超星系形成模型的预期，这表明我们对早期宇宙的认识仍存在缺口。早期宇宙中分子氢的标准形成途径经由 H_2 和 H^- 中间体，而宇宙微波背景会在高红移时期强烈抑制这两种途径。我们提出了一种形成分子氢和氘化氢的额外途径，该途径最早可能在复合时期结束时便已起作用，并可使第一代恒星的形成早于目前对红移 $z \simeq 30-20$ 的预测。所提出的途径依赖于 H_3^+ 电子态之间 Jahn-Teller动力学耦合的表现。这种耦合会在 H^+、H 和 H 中诱导瞬态三体复合，并在带电原子-二聚体复合物（$H+H_2^+$ 或 H^++H_2）中引发电荷交换，从而直接生成基态 H_2（以及氘化氢），绕过限制标准原初形成途径的脆弱中间体。我们的分析

表明，这种机制可能在复合后时期的热力学条件下发生；这也提示它可能在活动星系核反馈过程中发挥作用，调节第一代恒星的形成速率以及第一代黑洞的吸积率。尽管其对星系形成和黑洞增长的整体影响尚未确定，仍需在未来的建模中进行定量评估，但这种机制为分子氢和氘化氢的形成提供了另一条化学途径，对原初化学和早期结构形成具有重要的宇宙学意义。

关键词： H_2 化学、Jahn-Teller耦合、三体复合、电荷交换、詹姆斯-韦布空间望远镜、早期宇宙、第三星族星、超大质量黑洞、星系与超大质量黑洞协同演化

1 引言

理解第一代恒星的形成，是现代天体物理学和宇宙学中的核心问题[1–3]。在标准冷暗物质模型中，第一代恒星，即第三星族（Pop III），形成于红移 $z \simeq 30 - 20$时早期宇宙中的原初无金属气体。它们诞生于典型质量为 $\sim 10^6$ $M_\odot$ ($M_\odot$ 为太阳质量）、维里温度约为 1,000 K 的暗物质微晕中[2–6]。在这类环境中形成恒星，要求坍缩气体能够高效冷却。Rees-Ostriker-Silk 判据描述了暗物质微晕中的辐射冷却何时足以促使气体碎裂并开始形成恒星，标志着星系演化的开端[3]。从复合时代末期（$z \sim 1100$），经过宇宙黑暗时代，直至再电离时期（延续到 $z \sim 6$），在缺乏重元素的情况下，冷却几乎完全依赖分子氢（H_2）[7,8]。因此，H_2 的化学演化在调控气体热状态和第一代恒星形成方面发挥了决定性作用[5,9]。

当前宇宙学模型表明，大爆炸核合成主要产生了 ^{1}H（$\sim$ 75%）和 ^{4}He（$\sim$ 25%），此外还产生了约0.01%的 ^{2}D和 ^{3}He，以及微量的其他轻元素，例如锂和铍。在再电离时期之前，温度为 $\sim 10^4$ K时，冷却由原子氢主导。在更低温度下，气体通过H_2冷却，其冷却率大致与其丰度和最低转动振动能级的激发能呈线性关系；在密度为 $n_{\rm H} \sim 10^4$ cm^{-3} 时，最低温度可达 ~ 200 K（第三星族I型形成途径）[5]。基于原初 H_2 化学及相关冷却和加热过程的数值模拟表明，第一代恒星质量较大（$\gtrsim$ 100 $M_\odot$），寿命较短（$\sim$ 数百万年）[2–5]。在氘化氢丰度增加的条件下，原初气体还可通过氘化氢进一步冷却，在密度为 $n_{\rm H} \sim 10^6$ cm^{-3}时，温度可降至约50–100 K。这种增强的冷却使相对低质量恒星（$\gtrsim$1–10 $M_\odot$ ）得以形成，其寿命

的 ~ 10数百万年）形成于暗物质小晕中，这些小晕的质量比与H_2主导冷却相关的小晕小约一个数量级（Pop III.2形成路径）[5]。这两种情景的本质区别在于，氘化氢可通过偶极允许的转动跃迁 $J_{\rm HD} = 1 \rightarrow 0$ 以较低的激发能 $\simeq 128$ K冷却气体，而H_2冷却则依赖速度慢得多的四极转动跃迁 $J_{\rm H_2} = 2 \rightarrow 0$，其激发能为 $\simeq 512$ K。

詹姆斯·韦布空间望远镜（JWST）的观测揭示了宇宙黎明时期（$z > 10$）极其明亮的星系，表明星系形成速度极快[10–15]。光谱确认的天体，如 JADES-GS-z14-0（$z \approx 14$）[12] 和 MoM- z14（$z = 14.44$）[14]，表明大爆炸后不到 3 亿年时，高光度星系就已存在，其丰度远高于 JWST 之前的预期。其他若干天体（例如 GN-z11[10]，GHZ2/GLASS-z12[13]）呈现出异常的化学丰度模式，包括偏高的氮氧比，这表明其富集过程主要由超大质量恒星主导。在 JADES-GS-z14-0[16]中探测到 [O III] 88 μm 发射，进一步表明星际介质在早期已发生氧富集。其他研究[17],报告称，在 $z = 5 - 9$ 发现了大质量尘埃遮蔽星系，其重子向恒星的转化效率接近 $\sim 50\%$，远高于后期宇宙中效率最高的系统所推断的数值。此外，如果 $z \approx 17 - 25$[18]的候选星系得到光谱确认，就意味着早期增长更加极端，也将难以与标准星系形成模型相协调。可能的解释包括恒星形成效率提高或尘埃消光增强、初始质量函数偏向大质量恒星，或活动星系核的贡献[19–21]。此外，对宇宙最初 20 亿年内的螺旋星系（如 ceers-2112[22], Big Wheel[23], 和 Alaknanda[24]）的观测，也对传统的星系演化模型提出了挑战。简言之，除了观测到 $z > 10$ 的高光度星系及其更早的化学富集外，在宇宙最初几十亿年中发现超大质量黑洞[25–29]，以及在早期星系中探测到螺旋结构和棒状结构形成等大尺度结构，都表明星系形成时间线可能发生了偏移，恒星形成效率更高，恒星演化和宇宙结构演化也更为高效。

在宇宙黎明（$z > 10$）之前的时代，分子氢仅以微量存在。其相对丰度 $x{\rm H_2}$（$= n_{\rm H_2}/n_{\rm H}$）约为 10^{-6}，直到$z \sim 100$，最终在 $z \simeq 30 - 20$达到 10^{-3}，这主要归因于坍缩的暗物质小晕中的 $\rm H^-$ [8]和 $\rm H_2^+$ [7]机制[3,5]。$\rm H^-$ 和 $\rm H_2^+$机制都是两步反应，并且在高红移下受到限制。在宇宙学模拟中，当第一代恒星形成时[30]，$\rm H^-$ 机制在 $z \simeq 30 - 20$ 的红移下占主导地位。第三种过程，即三个中性氢原子之间的三体反应，在粒子密度高于 $\sim 10^9$ $\rm cm^{-3}$ [5, 9]时变得重要。这些反应及其与早期宇宙中其他微量原子物种的耦合已得到广泛研究[9,30]。如今（$z = 0$），$\rm H_2$ 主要通过尘埃颗粒表面催化过程（$\rm H + H + 表面 \rightarrow H_2 + 表面$）[31]形成。

在本研究中，我们提出了一条新的反应路径，可生成处于电子基态的中性 $\rm H_2$ 和 HD。基于先前对离子-原子-原子铷体系[32], 的研究，形成过程源于碰撞的 $\rm H^+$、H($1s$) 和 H($1s$) 三元组的两种单重态 $\rm H_3^+$ 电子态中的 Jahn-Teller 诱导（JT 诱导）锥形交叉[33] 上发生的瞬态三体复合（TTBR）和电荷交换（CE）。

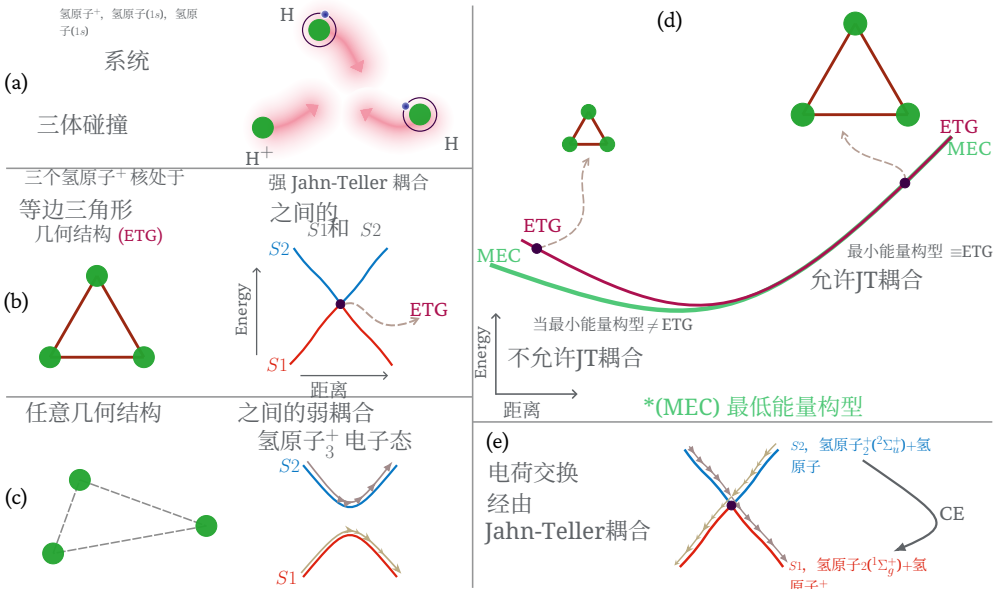


图 1 | H 中的 Jahn-Teller 耦合H_3^+ 态。 (a) 两个氢原子、H($1s$) 和一个 H^+ 离子通过库仑力在三体碰撞中相互作用的示意图。(b) 三个 H^+ 原子核的等边三角形几何结构（ETG），以及双电子 H_3^+ 系统的两个单重态势能面（PESs）沿核间距变化方向的截线 $S1$ 和 $S2$，图中从左向右表示核间距逐渐增大。在碰撞过程中，当原子核达到等边三角形几何结构时，两个单重态势能面 $S1$ 和 $S2$ 通过 Jahn-Teller 耦合相互交叉。(c) 在等边三角形几何结构以外的其他几何结构下， $S1$ 和 $S2$ 通常不会相交，从而阻止曲线交叉反应。 S_1 和 S_2 上方的灰色箭头表示由势能面引导的原子核运动。(d) H_3^+ 势能面的两条截线。标记为 ETG 的曲线表示 JT 耦合单重态的缝，在该处 $S1$ 和 $S2$ 简并。另一条曲线表示沿最低能量构型（MEC）的势能，并代表碰撞中的 H^+、H($1s$) 和 H($1s$) 所能达到的几何结构。只有在 MEC 与 ETG 相同的区域内，碰撞中才会发生 JT 耦合，从而满足 JT 诱导反应（即 TTBR 和电荷交换）的主要约束条件。(e) 电荷交换的可能性还受到以下要求的进一步控制： $S1$和 $S2$ 必须分别与 H_2^+ 和 H_2 二聚体相互关联。

这一假设机制可能会影响早期宇宙中 H_2 和 HD 的形成速率，进而影响结构形成的起始时间、效率及其后续演化。

2 氢分子和氘化氢形成的新反应路径

对于 H_3^+等同核三原子分子，高对称性等边三角形几何构型（ETG）的集体原子核库仑场属于 D_{3h} 点群，会导致其电子态发生交叉，通常称为对称性要求的锥形交叉。Jahn-Teller诱导的锥形交叉在这些三原子分子中普遍存在，并已在许多碱金属中性和离子物种中得到研究[32]。对于 H_3^+，与第一个完全原子化渐近极限相关的三个单重态和三个三重电子态中，H^++H($1s$)+H($1s$)，一对单重态， $2^1A'$

以及 $3^1A'$，还有一对三重态， $1^3A'$ 和 $2^3A'$，在所有粒子间距下都会在等边三角形几何构型处呈现 Jahn-Teller 圆锥交叉。图1 (a) - (c) 用若干示意图展示了 H_3^+单重态中的 JT耦合，即 $2^1A'$ （作为 $S1$）和 $3^1A'$ （作为 $S2$）。在 $S1$ 和 $S2$ 态中，通过 JT 诱导的 TTBR+CE 机制形成 H_2 ，涉及离子-原子-原子 H^++H(1s)+H(1s)之间由 JT 诱导的瞬态三体复合（TTBR），以及过渡态 $\{H_2^+(^2\Sigma_u^+) + H(1s)\}$ 向中性 H_2($X^1\Sigma_g^+$) 和 H^+的 JT 诱导电荷交换（CE），

$$H^+ + H(1s) + H(1s) \xrightarrow{\text{TTBR}} \{H_2^+(^2\Sigma_u^+) + H(1s)\} \xrightarrow{\text{CE}} H_2(X^1\Sigma_g^+, v_g) + H^+. \quad (1)$$

JT诱导的TTBR所需条件如图1（d）所示：即， $S1$ 与 $S2$之间的JT耦合仅在最低能量构型（最小能量构型）的电子势能与等边三角形几何的电子势能相同的区域，才会在碰撞中被触及。JT诱导的电荷交换还需再满足一个条件：即，曲线 $S1$ 与 $S2$ 必须分别与氢原子$_2^+$ 和氢原子$_2$ 二聚体互为关联（如图1（e）所示）。这些论点在方法中加以展开（详见第5.2节），并包含对氢原子$_3^+$ 势能面计算的必要讨论。参与者初始动能的作用也在方法中进行了讨论（详见第5.4节）。除氢原子$_2$, 外，当反应发生在氢原子$^+$+氢原子(1s)+D(1s)复合物中时，JT诱导的TTBR+电荷交换机制也会产生氘化氢，因为在玻恩-奥本海默近似下，氢原子$_3^+$ 与氢原子$_2$D$^+$ 的势能面是相同的。

由于 JT 诱导的 TTBR 和电荷交换反应都涉及 $S1$和 $S2$ H_3^+ 态，因此它们可以在一次碰撞中发生。这与原初 H_2 形成的两种标准途径（经由 H^- 和 H_2^+中间体）有着至关重要的区别，因为后者是分两步进行的过程。它们的初始步骤，即形成 H^- 的辐射附着和形成 H_2^+的辐射缔合，很容易被强烈的热宇宙微波背景（CMB）辐射以及维恩尾[30,34]中的非热复合光子所破坏，分别通过 H^- 的光脱附或 H_2^+ 的光解离。因此，两种途径在高红移时都受到限制。对于 H_2^+机制，H_2 的生成在 $z \sim 260$ 达到峰值；对于 H^- 机制，则在 $z \sim 90$ 达到峰值[30]。相比之下，一旦电子基态 $X^1\Sigma_g^+$（v_g）中的 H_2 生成，它就相对稳定——在复合后红移下，宇宙微波背景和非热光子的能量太弱，无法将 H_2 激发至莱曼-维尔纳（LW）带，因此其光解离可以忽略不计[30]。值得注意的是，所提出的 JT 诱导 TTBR+电荷交换机制可通过单一步骤直接形成基态 H_2 ，从而绕过脆弱的 H^- 和 H_2^+ 中间体（详见第 5.3 节）。由于这一路径依赖于非绝热耦合以及锥形交叉附近的快速跃迁，而这些过程已知有利于分子形成[35,36]，因此它很可能在原初条件下提供一条额外的 H_2 形成途径，此时常规通道受到强烈抑制。例如，在 H^+含量相当高的高氢密度条件下，即复合时期末期（$z \sim 1100$）、寄宿黑洞的活动星系核（AGNs）外流中，以及恒星形成中的坍缩暗物质小晕中，JT 诱导的 TTBR+电荷交换反应可能会使 H_2 比例显著上升。尽管其整体宇宙学影响仍有待定量评估，但这一机制

预计在复合后时期发挥作用。一个值得关注的研究方向是，本研究的动机源于我们此前对较重的离子-原子-原子系统 Rb^++Rb+Rb[32], 研究。在这些系统中，研究表明，明确纳入 Jahn-Teller 耦合能够解决三体复合反应中看似矛盾的实验观测结果。JT 诱导机制为弱束缚离子二聚体和深束缚中性二聚体的同时生成提供了统一解释，同时再现了实验观测到的反应速率，而这些速率无法通过传统的半经典三体复合模型解释。这些结果表明，Jahn-Teller 耦合能够定性地驱动三体碰撞动力学，并开启原本无法实现的高效反应途径。在这一认识的基础上，本研究将同一概念框架拓展至典型且在天体物理学上最为相关的系统，即 H^++H(1s)+H(1s)。

此外，H_3^{+*}激发态流形中的 Jahn-Teller 耦合意味着，当一个或多个 H 原子处于激发态时，也可能发生与电子基态 H^++H(1s)+H(1s) 中的 TTBR+CE 过程类似的反应通道。这些路径能够生成激发态 H_2^*，随后通过辐射或非辐射过程弛豫至电子基态，从而在相当一部分氢处于激发能级的环境中促进 H_2 的形成。这种条件可能出现在具有强辐射场或高密度光电离气体的天体物理环境中。例如，一些活动星系核显示出巴耳末线吸收特征（如 H_α、H_β），这表明其视线方向气体[37–42]中存在 H($n = 2$)，进而证明吸积超大质量黑洞附近的高能环境中存在激发态原子氢局部区域。我们的结果表明，若效率足够高，激发态 H_3^{+*}流形中的 JT 诱导 TTBR+CE 通道可能成为活动星系核外流或受辐照气体局部区域中 H_2 形成的另一条途径。因此，在原星系形成中央黑洞后，增强的冷却可能进一步加速星系增长。观测证据表明，活动星系核驱动的星系风可能包含或生成分子物质[43,44]，，一些研究还认为，分子可能在这些外流[45]中原位形成。考虑到这些天体物理环境，我们提出的替代途径有望对早期宇宙的恒星形成过程产生重大影响。

3 早期结构形成、第一代恒星和黑洞

JT诱导的TTBR+CE机制意味着早期氢原子$_2$ 和氘化氢的丰度会增加，从而改变坍缩晕内气体的冷却特性，进而影响第一代恒星和黑洞的特征质量尺度。具体而言，在一种极端情形下，若复合时期末期能高效生成氘化氢（$z \sim 1100$），这意味着恒星可能在极早期迅速演化。与氢原子$_2$ 相比，氘化氢的特征激发能较低（$\sim$ 128 K），冷却气体的维里温度（T_{vir}）也因此较低；这意味着暗物质小质量晕的质量（M $\propto$($T_{vir}/(z+1)$)$^{3/2}$)[1,46]）比氢原子$_2$主导的冷却型第三星族I型恒星形成途径中的质量低约一个数量级；例如，从 M

冷却型 Pop III.1恒星形成途径；例如，从 M $\sim 10^6$ M$\odot$ 到$\sim 10^5$ M$\odot$。因此，对于HD主导冷却的原初气体，较小的暗物质小质量晕会在更早的红移时刻形成，即 $z \sim 50$，而非第三星族I型形成途径中的典型情形，即 $z \approx 30-20$[47]。由此可为星系演化额外提供 ~ 100 Myr，大幅提高目前基于第三星族I型形成途径对第一代恒星所作的理论估计。

考虑到第一代恒星早期形成的概述，额外的 H_2 和 HD 所带来的高效冷却也会影响原星系中第一代黑洞（BH）的产生与增长。过去几十年来，人们观测到由物质吸积到超大质量黑洞（SMBH）而发光的类星体，其黑洞质量约为 10^9M$\odot$ ，位于高红移（$z > 6$）。此外，詹姆斯·韦布空间望远镜还探测到红移更高、质量范围为 $10^6 - 10^8$ M$\odot$的较暗 SMBH。早期宇宙中这些天体的存在一直难以解释[25–29]。人们提出了许多关于第一代黑洞形成以及 SMBH 增长机制的设想。黑洞种子模型包括：质量为 ~ 100 M$\odot$ 的 Pop III.1遗迹形成的轻种子（位于 $z \gtrsim 20$[48]）；通过致密星团中的恒星碰撞或黑洞并合形成的中等质量种子[26],；以及由无金属气体直接坍缩形成的重种子，即质量为 $\sim 10^5 - 10^6$M$\odot$ 的直接坍缩黑洞（DCBH）。这类气体仅通过原子氢冷却，存在于维里温度高于 10^4 K[26]、质量为$\sim 10^8$M$\odot$ 的暗物质晕中。尽管已有大量研究，仍未达成共识[29]。轻种子情景依赖持续的超爱丁顿吸积[49], ，但活动星系核反馈和恒星形成活动会抑制这种吸积[50],；而在模拟中，中等质量种子和直接坍缩种子似乎都过于罕见，无法解释观测到的 SMBH 数量[51]。

早期宇宙中 H_2 和 HD 生成量增加，导致高效冷却和快速碎裂，从而削弱了重种子 DCBH 模型。这些模型需要抑制分子冷却，以防止气体碎裂[26,28]。因此，它们认为存在强烈的莱曼-沃纳辐射，这会破坏积累起来的 H_2 种群[26,28]。相反，如果存在莱曼-沃纳光子，它们也会激发 H($n = 2$，3.....)，并通过 H_3^{+*}激发态促进 H_2 形成，从而进一步降低直接坍缩情景的可能性。

相比之下，高效的分子冷却会提高星际气体密度并增强吸积，吸积率甚至可能达到超爱丁顿水平[26,28]。因此，JT 诱导的 TTBR+CE 机制所生成的更多 H_2 和 HD，有利于轻种子黑洞的形成，并通过促进致密且高效冷却的恒星物质吸积，支持其持续增长。激发态 H_3^{+*}生成的 H_2 和 HD 也可能有助于推动第一批高红移活动星系核的吸积[37–42]。此外，第一代恒星的出现时间可能发生偏移，第一代黑洞的出现时间也随之改变，或许会推迟至红移范围 $30 < z < 50$ （从 Pop III.1 形成情形的上限，推迟至所提出的 JT 诱导 TTBR+CE、HD 主导冷却情形），从而额外提供至多 ~ 100 Myr 的增长时间，减轻对所需吸积率的压力。高红移黑洞和类星体中超爱丁顿吸积的观测[52,53], 以及各种极端吸积情形[49], ，都表明早期宇宙中存在快速增长的可能。近期对中等质量和低质量高红移活动星系核的研究（例如 Maiolino 等人在 $4 < z < 11$ （M$_{\rm BH} \sim 10^7 - 10^5M\odot$）[38], Geris

等人 在 $3 < z < 7$ 质量为 $M_{BH} \sim 10^6 M_\odot$[54]的 CAPERS-LRD-z9 活动星系核，以及 $z = 9.288$ 质量为 $> 10^7 M_\odot$[40]、目前距离最远的 GN-z11 超大质量黑洞（位于 $z = 10.6$ 质量为 $\sim 1.6 \times 10^6 M_\odot$[55]）认为，轻种子黑洞的吸积驱动增长是一条可行途径。在 JT 诱导的 TTBR+CE 机制存在的情况下，这条途径更具吸引力。

4 黑洞-星系共演化与活动星系核反馈

正如我们之前讨论的，活动星系核外流可能会通过氢原子$_2$ 和氢原子$_3^+$的基态和激发态流形，加速氢原子$_2$ 和氘化氢的生成。因此，活动星系核外流加速冷却，可能会对宿主星系中的恒星形成率以及中心超大质量黑洞的吸积率产生积极调节作用。由此，作为冷却机制发挥作用的活动星系核反馈可能会驱动已确立的黑洞-星系共演化，例如超大质量黑洞质量 M_{BH} 与其宿主星系恒星质量 $M_\star$[42, 56]之间的线性正相关。由于活动星系核反馈通过极端辐射压、吸积盘风和喷流等过程影响大尺度结构，因此被视为调节这种共演化的可能机制之一，尽管其完整作用仍未明了[41,42]。对高吸积率活动星系核的观测——它们往往存在于富气体、正在形成恒星的星系中——进一步支持了反馈的作用[42]。在 JT 诱导的 TTBR+电荷交换机制下，宿主星系和星际介质中的活动星系核驱动氢原子$_2$ 生成，为黑洞-星系共演化提供了一种可能的物理途径。有趣的是，詹姆斯·韦布空间望远镜近期对高红移低光度、低质量活动星系核/黑洞的观测表明，一些早期黑洞可能位于本地 M_{BH}-$M_\star$关系之上，这可能意味着相较于宿主星系，它们在早期经历了快速增长[38,54,55]。例如，Maiolino 等人[38,55] 和 Geris 等人[54]，分别报道了位于 $4 < z < 11$ ($M_{BH} \sim 10^7 - 10^5 M_\odot$)和 $3 < z < 7$ ($M_{BH} \sim 10^6 M_\odot$)的活动星系核。当前机制还表明，当活动星系核反馈同时调节早期宇宙中的黑洞增长和恒星形成时，黑洞增长会先于恒星形成速率；这与詹姆斯·韦布空间望远镜在更高红移处探测到的这些活动星系核相吻合。

总之，我们提出早期宇宙中分子氢（H_2）和氘化氢（HD）形成的一条新途径，由H_3^+系统中的杨-特勒诱导瞬态三体复合和电荷交换驱动。与在高红移处被宇宙微波背景强烈抑制的标准H^- 和H_2^+通道不同，该机制可在单次碰撞中直接形成基态H_2 和 HD。通过绕过脆弱的中间体，它可能在复合后条件下高效运作。H_2 和HD丰度的提高将显著改善原初气体冷却，使低质量暗物质微晕中更早、更高效地发生碎裂，从而使第三族恒星形成的起始红移高于标准模型的预测。由此加速的恒星演化将为第一代黑洞的增长提供更多时间，有利于轻种子形成情景。激发态流形中的同一机制也可能在致密、受辐照环境（如活动星系核外流）中运作，从而将分子化学与早期黑洞吸积及反馈联系起来。总体而言，这一途径显著拓展了原初化学，并对早期

结构形成以及詹姆斯·韦布空间望远镜近期对高红移化学增丰高光度星系和超大质量黑洞的观测具有重要意义。

参考文献

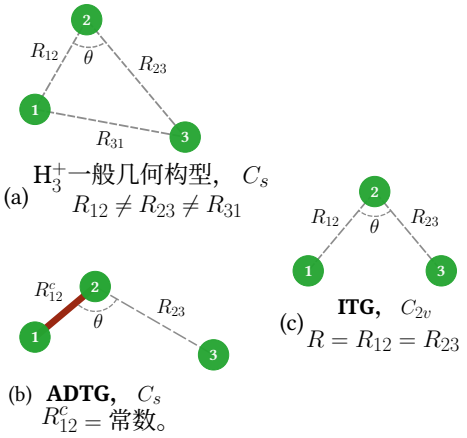
1. Barkana, R. & Loeb, A. 起初：第一批光源与宇宙再电离。《物理学报告》**349**, 125–238 (2001). 2. Bromm, V., Yoshida, N., Hernquist, L. & McKee, C. F. 第一代恒星和星系的形成。《自然》**459**, 49–54 (2009). 3. Bromm, V. 第一代恒星的形成。《物理学进展报告》**76**, 112901 (2013). 4. Tegmark, M. 等第一批宇宙学天体有多小？《天体物理学杂志》**474**, 1 (1997). 5. Klessen, R. S. & Glover, S. C. 第一代恒星：形成、性质与影响。《天文学与天体物理学年度评论》**61**, 65–130 (2023). 6. Greif, T. H. 高红移宇宙的数值前沿。《计算天体物理学与宇宙学》**2**, 3 (2015). 7. Saslaw, W. C. & Zipoy, D. 前星系气体云中的分子氢。《自然》**216**, 976–978 (1967). 8. Peebles, P. & Dicke, R. 球状星团的起源。《天体物理学杂志》，第*154*卷，第*891*页**154**, 891 (1968). 9. Galli, D. & Palla, F. 化学黎明。《天文学与天体物理学年度评论》**51**, 163–206 (2013). 10. Bunker, A. J. 等GN-z11 的 JADES NIRSpec 光谱学：莱曼-α 发射，以及红移为 $= 10.60$ 的明亮星系中可能增强的氮丰度。《天文学与天体物理学》**677**, A88 (2023). 11. Robertson, B. 等JADES 起源场中最早期的星系：大爆炸后 3 亿年的光度函数与宇宙恒星形成率密度。《天体物理学杂志》**970**, 31 (2024). 12. Carniani, S. 等红移为 14 的两个明亮星系的光谱确认。《自然》**633**, 318–322 (2024). 13. Zavala, J. A.等JWST/MIRI 对 Hα and [O iii] 的探测揭示了红移为 $= 12.33$ 的一个年轻明亮星系。《自然·天文学》**9**, 155–164 (2025). 14. Naidu, R. P. 等宇宙奇迹：经詹姆斯·韦布空间望远镜确认的、位于 $z_{\rm spec} =$14.44 的异常明亮星系。*arXiv* 预印本 *arXiv:2505.11263*(2025).

15. Adamo, A. 等. 根据詹姆斯·韦布空间望远镜研究最初十亿年。《自然·天文学》*9, 1134–1147 (2025). 16. Carniani, S.* 等. 红移为 $= 14$ 的明亮星系多事的一生：金属增丰、反馈与低气体分数？《天文学与天体物理学》*696, A87 (2025). 17. Xiao, M.* 等. 最初十亿年中超巨质量星系的加速形成。《自然》*635, 311–315 (2024). 18. P´erez-Gonz´alez, P. G.* 等. 银河帝国的崛起：利用 *MIDIS+NGDEEP* 超深詹姆斯·韦布空间望远镜/近红外相机数据集估算红移为 ~ 17 和 ~ 25 的紫外光度函数。《天体物理学杂志》*991, 179 (2025). 19. Mason, C. A., Trenti, M. & Treu, T.* 宇宙黎明时期最明亮的星系。《皇家天文学会月报》*521, 497–503 (2023). 20. Ferrara, A., Pallottini, A. & Dayal.* 关于詹姆斯·韦布空间望远镜揭示的超早期明亮星系惊人丰度。《皇家天文学会月报》*522, 3986–3991 (2023). 21. Trinca, A.* 等. 探索詹姆斯·韦布空间望远镜探测到的紫外明亮红移 $\gtrsim 10$ 星系的性质：恒星形成、黑洞吸积，还是非普适的初始质量函数？《皇家天文学会月报》*529, 3563–3581 (2024). 22. Costantin, L.* 等. 红移为 *3* 的类银河系棒旋星系。《自然》*623, 499–501 (2023). 23. Wang, W.* 等. 大爆炸后 *20* 亿年的一个巨型盘星系。《自然·天文学》*9, 710–719 (2025). 24. Jain, R. & Wadadekar, Y.* 大爆炸后 *15* 亿年的一个宏伟设计旋涡星系：詹姆斯·韦布空间望远镜观测。《天文学与天体物理学》*703, A96 (2025). 25. Fan, X., Ba˜nados, E. & Simcoe, R. A.* 宇宙黎明时期的类星体与星系际介质。《天文学与天体物理学年度评论》*61, 373–426 (2023). 26. Inayoshi, K., Visbal, E. & Haiman, Z.* 第一批大质量黑洞的组装。《天文学与天体物理学年度评论》*58, 27–97 (2020). 27. Volonteri, M., Habouzit, M. & Colpi, M.* 大质量黑洞的起源。《自然综述·物理学》*3, 732–743 (2021). 28. Smith, A. & Bromm, V.* 早期宇宙中的超大质量黑洞。《当代物理》*(2019). 29. Jeon, J., Bromm, V., Liu, B. & Finkelstein, S. L.* 詹姆斯·韦布空间望远镜观测到的早期宇宙超大质量黑洞的物理形成途径。《天体物理学

期刊 **979**，127（2025）。

30. Hirata, C. M. & Padmanabhan, N. 早期宇宙中第一批星系形成之前氢原子$_2$ 的宇宙学产生。《皇家天文学会月报》**372**, 1175–1186 (2006). 31. Grieco, F., Theul´e, P., De Looze, I. & Dulieu, F. 含碳尘埃颗粒上高温形成氢原子$_2$ ，促进恒星形成。《自然·天文学》 **7**, 541–545 (2023). 32. Pandey, A., Vexiau, R., Marcassa, L. G., Dulieu, O. & Bouloufa-Maafa, N. 超冷带电原子-二聚体碰撞：态选择电荷交换与三体复合。《物理评论研究》 **6**, 043010 (2024). 33. Yarkony, D. R. 奇异的锥形交叉。《现代物理评论》 **68**, 985 (1996). 34. Coppola, C. M., Galli, D., Palla, F., Longo, S. & Chluba, J. 早期宇宙中的非热光子与氢原子$_2$ 形成。《皇家天文学会月报》 **434**, 114–122 (2013). 35. Ferretti, A., Lami & Villani, G. 具有锥形交叉的模型系统的量子动力学。*J. Chem. Phys.* **106**, 934–941 (1997). 36. Farfan, C. A. & Turner, D. B. 定量研究锥形交叉拓扑如何调节光化学反应的系统性模型研究。*Phys. Chem. Chem.Phys.* **22**, 20265–20283 (2020). 37. Juodˇzbalis, I. 等JADES——詹姆斯·韦布空间望远镜发现的活动星系核的罗塞塔石碑：解读早期活动星系核的迷人本质。《皇家天文学会月报》 **535**, 853–873 (2024). 38. Maiolino, R. 等JADES——z $4<11$处多样的婴儿黑洞族群：正在合并、体型微小、贫瘠却实力强大。《天文学与天体物理学》**691**, A145 (2024). 39. Matthee, J. 等小红点：EIGER和FRESCO詹姆斯·韦布空间望远镜巡天在红移 ~ 5 处揭示的大量暗弱活动星系核。《天体物理学杂志》**963**, 129 (2024). 40. Taylor, A. J. 等CAPERS-LRD-z9：一个气体包裹的小红点，在红移 $= 9$.288处拥有一个宽发射线活动星系核。《天体物理学杂志快报》**989**, L7 (2025). 41. Harrison, C. M. & Ramos Almeida, C. 活动星系核反馈的观测检验：方法与解读概述。《星系》**12**, 17 (2024). 42. Alexander, D. 等是什么推动了黑洞增长：十年的进展。《新天文学评论》101733 (2025)。

43. Riffel, R. A., Zakamska, N. L. & Riffel, R. 活动星系核风是邻近星系氢原子$_2$ 发射超额的起源。《皇家天文学会月报》 **491**, 1518–1529 (2020). 44. Gallagher, R. 等星系外流内部普遍存在恒星形成。《皇家天文学会月报》 **485**, 3409–3429 (2019). 45. Richings, A. J. & Faucher-Giguere，C.-A. 类星体快速分子外流的起源：活动星系核驱动的星系风中的分子形成。《皇家天文学会月报》 **474**, 3673–3699 (2018). 46. Ripamonti, E. HD冷却在原初恒星形成中的作用。《皇家天文学会月报》 **376**, 709–718 (2007). 47. Mebane，R. H., Mirocha，J. & Furlanetto，S. R. 第三星族恒星形成的持续性。《皇家天文学会月报》 **479**, 4544– 4559 (2018). 48. Madau，P. & Rees，M. J. 作为第三族恒星遗迹的大质量黑洞。《天体物理学杂志》**551**, L27 (2001). 49. Lupi，A., Quadri，G., Volonteri，M., Colpi, M. & Regan，J. A. 高红移类星体中的持续超爱丁顿吸积。《天文学与天体物理学》**686**, A256 (2024). 50. Johnson，J. L. & Bromm, V. 第一代恒星的后续影响：大质量黑洞。《皇家天文学会月报》**374**, 1557–1568 (2007). 51. O'Brennan，H.等预测强烈莱曼-维尔纳场所产生的重种子大质量黑洞数密度。*arXiv*预印本 *arXiv:2502.00574*(2025). 52. Suh，H.等詹姆斯·韦布空间望远镜观测到大爆炸后 $\sim$ 1.5 Gyr处一个正在进行超爱丁顿吸积的黑洞。《自然·天文学》**9**, 271–279 (2025). 53. Ighina，L. 等对红移 $= 6.13$处射电响亮类星体中可能存在的超爱丁顿吸积开展X射线研究。《天体物理学杂志快报》**990**, L56 (2025). 54. Geris，S. 等JADES揭示了高红移处大量低质量黑洞。《皇家天文学会月报》**545**, staf1979 (2026). 55. Maiolino，R. 等早期宇宙中一个小而活跃的黑洞。《自然》**627**, 59–63 (2024). 56. Reines，A. E. & Volonteri，M. 本地宇宙中中心黑洞质量与星系总恒星质量之间的关系。《天体物理学杂志》 **813**, 82 (2015).



扩展数据图 1 | H_3^+ 几何结构。 (a) 三个标记为 1、2、3 的 H^+ 核，以及内坐标集合 R_{12}、 R_{23}、 θ ($\angle 123$)。(b) 属于 C_s 点群的原子-二聚体三角形几何构型（ADTG），其中 R_{12} 固定为给定值 R_{12}^c。(c) 属于 C_{2v} 点群的等腰三角形几何构型（ITG），其中 $R_{12} = R_{23} \equiv R$ 为给定的 θ。

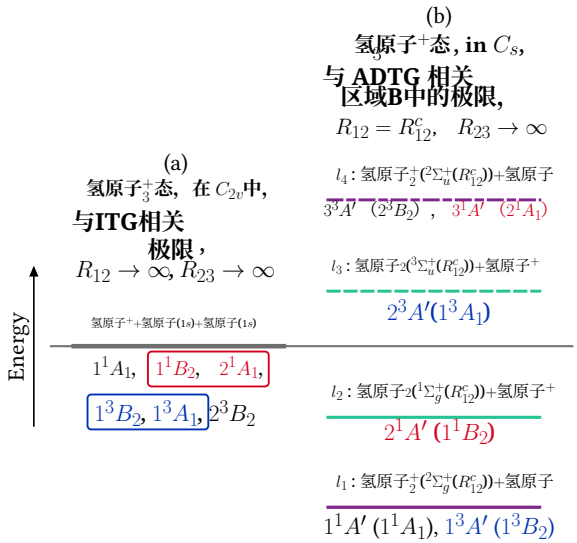
5 方法

5.1 缩略语和约定

在手稿中，除非另有明确说明，标签 $^1\Sigma_g^+$ 和 $^3\Sigma_u^+$ 分别用于表示 H_2，的基态和第一激发电子态，即为简洁起见分别记作 $X^1\Sigma_g^+$ 和 $a^3\Sigma_u^+$。在渐近极限下，这些态分别对应于 H($1s$)+H($1s$)。类似地， $^2\Sigma_g^+$ 和 $^2\Sigma_u^+$ 分别用于表示基态和第一激发 H_2^+ 态，即 $X^2\Sigma_g^+$ 和 $A^2\Sigma_u^+$，二者均对应于 H^++H($1s$) 极限。$H_2(g/u)$ 和 $H_2^+(g/u)$ 也表示这些态。H 和 H^- 分别表示 H($1s$) 和 H^-($1s^2$)。对于氘（D）也采用类似的约定。讨论 JT 诱导的 TTBR+CE 机制时所使用的主要首字母缩略词列于扩展数据表1中。

TTBR	瞬态三体复合
CE	电荷交换
JT耦合	Jahn-Teller耦合
ETG	等边三角形几何构型
ITG	等腰三角形几何构型
ADTG	原子-二聚体三角形几何构型
MEC	最低能量构型
PES	势能面

扩展数据表 1 | 首字母缩略词列表。 JT 诱导的 TTBR+电荷交换机制中用于讨论的主要首字母缩略词：H_2 形成。

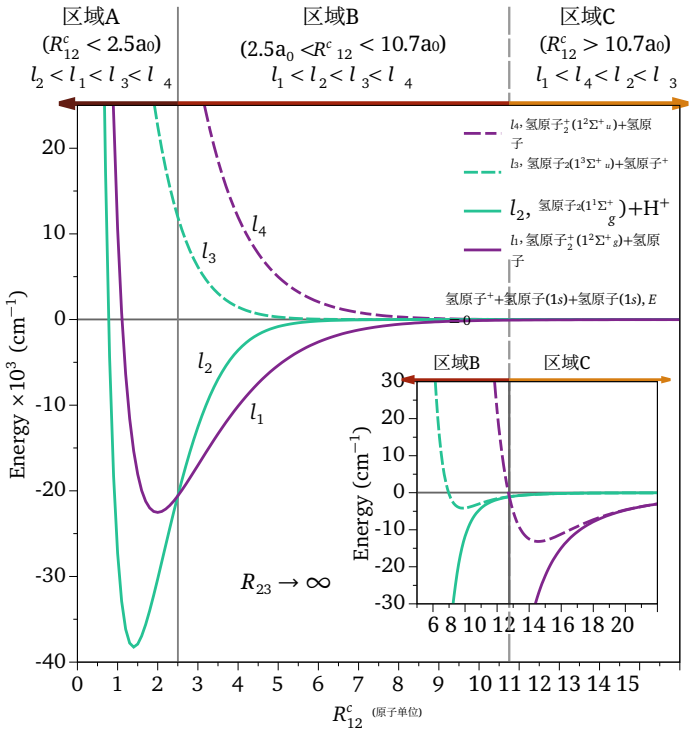


扩展数据图 2 | 氢原子$_3^+$ 渐近极限和态。 （a）对于氢$^+$、氢（$1s$）、氢（$1s$）系统在 ITG 中，六个氢$_3^+$态在 C_{2v} 点群中表示，并在$E = 0$ 厘米处具有共同的渐近极限，代表 $R_{12} = R_{23} \to \infty$。（b）在 C_s 点群中的六个氢$_3^+$ 态，与四个 ADTG 渐近态氢$_2$（g/u）+氢$^+$（即分别为 l_2 和 l_3）以及氢$_2^+$（g/u）+氢（$1s$）（即分别为 l_1 和 l_4）相关联；对于属于区域B的给定二聚体尺寸，（$2.5a_0 < R_{12}^c < 10.7a_0$, 和 $l_1 < l_2 < l_3 < l_4$），其中 $R_{23} \to \infty$。

5.2 单重态氢原子$_3^+$ 态上的JT诱导TTBR+电荷交换反应

为描述 H^+、H($1s$) 和 H($1s$) 系统的核动力学，H_3^+ 的势能面（PESs）表示为三个 H^+ 核的内坐标函数，即 R_{12}、 R_{23}和 $\theta(\angle 123)$，见扩展数据图1(a)。为研究方程 1 中的 TTBR 和 CE，采用了两种特殊的分子几何构型及其相应的势能面一维截线（PECs）。第一种几何构型为原子-二聚体三角形几何构型（ADTG），对于给定的θ，将核间距 R_{12} 固定为 R_{12}^c，从而模拟 H_3^+ 复合物中的非解离二聚体，如扩展数据图 1(b)所示。该设置能够恰当地描述带电原子-二聚体复合物之间发生的电荷交换反应。第二种几何构型为等腰三角形几何构型（ITG），对于选定的 θ，设定 $R_{12} = R_{23} \equiv R$，如扩展数据图1(c)所示。这种构型适用于分析 H^+ 与两个 H($1s$) 原子碰撞时发生的三体复合。ADTG 中的 H_3^+ 电子态以低对称性的C_s 点群表示，仅具有平面镜面对称性。而 ITG 中的 H_3^+ 态以 C_{2v} 点群表示，该点群具有二重旋转轴和两个垂直镜面。当 $\theta = 60°$时，ITG 变为等边三角形几何构型（ETG），表现出 D_{3h} 点群的额外对称元素，这些对称元素描绘了 JT耦合态的缝。

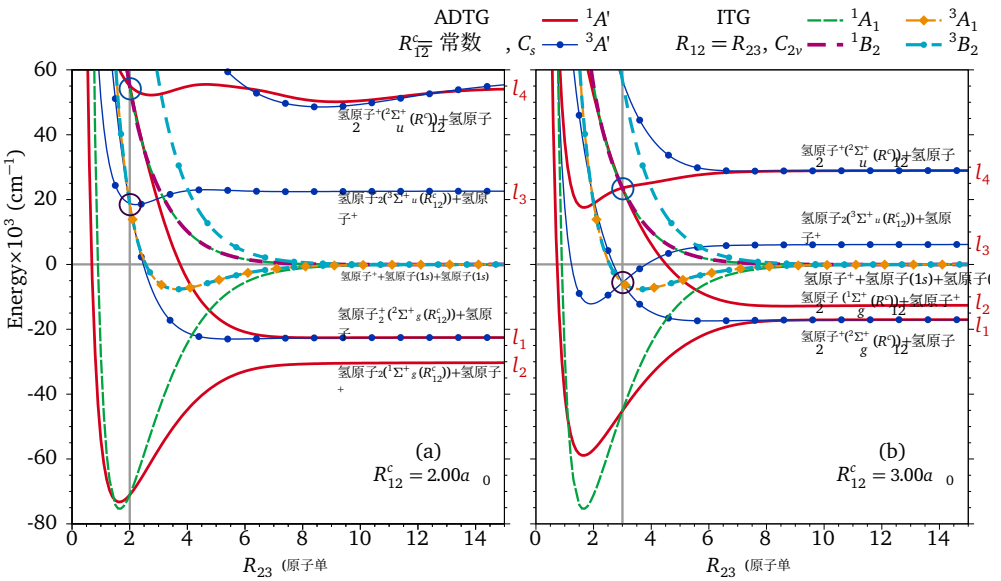
对于 H^++H($1s$)+H($1s$) 复合物，H 的六个态$_3^+$（三个单重态和三个三重态）在 ITG 和 ADTG 中的情况分别如扩展数据图2(a) 和 (b) 所示，同时还显示了它们的渐近极限。对于 ITG（以 C_{2v} 点群表示），单重态和



扩展数据图 3 | ADTG 渐近极限。 随着二聚体尺寸 R_{12}^c 的变化，l_1、l_2、l_3 和 l_4 的能量，其中原子-二聚体距离为 $R_{23} \to \infty$。根据 ADTG 渐近态的能量排序，确定了区域 A、B 和 C。插图展示了区域 C 的起始位置，此时，与离子二聚体氢原子$_2^+$ (g/u)相关的两个 ADTG 渐近态（即 l_1 和 l_4）的能量，均低于与中性二聚体氢原子$_2$$(g/u)$相关的渐近态（即 l_2 和 l_3）。

三重态 H_3^+ 态分别为 1^1A_1、1^1B_2（与图1的 $S1$ 相关联）、2^1A_1（与图1的$S2$ 相关联），以及 1^3B_2、1^3A_1、2^3B_2（见扩展数据图2(a)）。单重态和三重态 JT耦合对以矩形标示。相比之下，对于以 C_s 点群表示的 ADTG，单重态和三重态 H_3^+ 态均标记为 A'（见扩展数据图2(b)）。相关的 ITG 态也以圆括号标出。ITG 中的 H_3^+ 态与 $R_{12} = R_{23} \to \infty$具有共同的渐近极限，代表完全原子化的离子-原子-原子极限，$E = 0$ cm^{-1}；该极限在扩展数据图2(a)中以水平线表示。另一方面，ADTG 有四个渐近极限，即 $H_2^+(g/u)$+H（l_1 和 l_4）以及 $H_2(g/u)$+H^+（l_2 和l_3），如扩展数据图2(b)所示。值得注意的是，与含离子二聚体的两个 ADTG 极限（即 l_1和 l_4）均对应一个单重态和一个三重态 H_3^+ 态。对于含中性二聚体的 ADTG 极限（l_2 和 l_3），每个极限仅与一个态（单重态或三重态）相连。

四种 ADTG 渐近极限 l_1、l_2、l_3和 l_4 的能量随二聚体尺寸 R_{12}^c 的变化（$R_{23} \to \infty$）如扩展数据图3所示。区域A（$R_{12}^c < 2.5a_0$，，其中 $l_2 < l_1 < l_3 < l_4$）、区域B（2.5a$_0 < R_{12}^c < 10.7a_0$，，其中

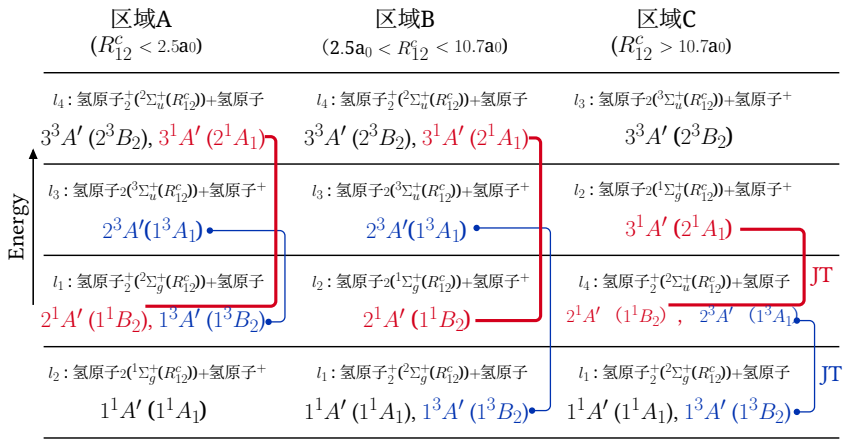


扩展数据图 **4** | ADTG 和 ITG 中的 H_3^+ 态。对于 $\theta = 60°$，与第一个完全原子化极限 H^++H(1s)+H(1s)相关的 ADTG 和 ITG 中的三个单重态和三个三重态 H_3^+。扩展数据图4(a)和(b)分别展示了 $R_{12}^c = 2.00a_0$（对应区域A，扩展数据图3）和 $R_{12}^c = 3.00a_0$（区域B，扩展数据图3）下的 ADTG 态。图中还标出了 ADTG 渐近态的能量排序变化（l_1、l_2、l_3、l_4）。ITG H_3^+ 态在两个面板中相同，均解离为 H^++H(1s)+H(1s)。扩展数据图4(a)中 $R_{23} = 2.00a_0$ 处以及图4(b)中 $R_{23} = 3.00a_0$ 处的竖线标示了满足 JT 耦合条件的几何构型，即 $R_{23} = R_{12}^c$、$\theta = 60°$（ETG）。圆圈标出了图1中第二和第三个单重态 $2^1A'$ 和 $3^1A'$、$S1$ 和 $S2$，以及第一和第二个三重态 $1^3A'$ 和 $2^3A'$ 的 H_3^+ 态中观察到的 JT 耦合。在 °处简并的相应单重态 ITG 态 1^1B_2、2^1A_1 $\theta = 60$ $S1$ $S2$ ，代表图1(d)所示的 和 中 JT 耦合的缝。对于三重态 JT 耦合对，它们是 1^3B_2、1^3A_1 态。

$l_1 < l_2 < l_3 < l_4$）和区域C（$R_{12}^c > 10.7a_0$, ，其中 $l_1 < l_4 < l_2 < l_3$）标示出四种 ADTG 极限能量排序各不相同的范围。

H_3^+ 势能面是在玻恩-奥本海默近似下使用 MOLPRO 程序包计算的[57]。采用了包含单电子和双电子激发的完全活性空间自洽场（CASSCF）和多参考组态相互作用（MRCI-SD）方法[58]。计算中，氢原子使用增广相关一致基组 av5z，并与先前的研究进行了对比验证[59,60]。

在扩展数据图 4 (a) 和 (b) 中，展示了 H_3^+ 的 ADTG态和 ITG态，$\theta = 60°$下的核间距空间，其中 R_{12} 和 R_{23} 均为有限值。对于 ADTG态，R_{12}^c 在 $2.00a_0$ 扩展数据图 4(a) 中，该图代表区域A。在扩展数据图 4(b) 中，R_{12}^c 在 $3.00a_0$，该图代表区域B。两个面板均给出了 ADTG 渐近态的能量排序；可以看出，它们与扩展数据图3一致。扩展数据图 $R_{23} = 2.00a_0$ 4(a) 中的垂直线，以及扩展数据图 $R_{23} = 3.00a_0$ 4(b) 中的垂直线，标示了 ADTG 态演变为 ETG 的过程

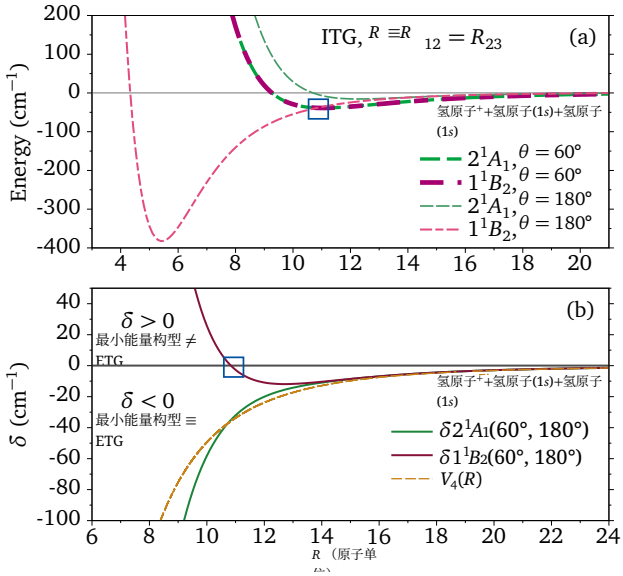


扩展数据图 **5** | ADTG极限的能量排序。 l_1、 l_2、 l_3、 l_4在区域 A、B 和 C 中的能量排序。由右括号连接的 JT耦合ADTG单重态（$2^1A'(S1)$ & $3^1A'(S2)$）和三重态（$1^3A'$ & $2^3A'$）H_3^+ 电子态，在区域 A、B 和 C 中分别对应不同的 ADTG 极限。在 JT 耦合单重态 $S1$ 和 $S2$ 中发生电荷交换反应的可能性涉及方程 1 的过渡态 $\{H_2^+(^2\Sigma_u^+)+H(1s)\}$，其取决于出射的 JT耦合态在 ADTG极限下是否通向 $H_2(g)$ 二聚体（如图 1(e)所示）。

态；此时满足 JT耦合条件，即 $R_{23} = R_{12}^c, \theta = 60°$。在这些点上（由垂直线上方的圆圈标示），第二和第三个单重态（$2^1A', 3^1A'$；图 1 中的 $S1$ 和 $S2$ ）以及第一和第二个三重态（$1^3A', 2^3A'$）变为简并。相应的 ITG单重态（$1^1B_2, 2^1A_1$；与图 1(d) 中的 $S1$ 和 $S2$ 相关）和三重态（$1^3B_2, 1^3A_1$）在 ETG 下的所有核间距处均简并，并构成 H_3^+ 中 JT耦合的缝。对于 $\theta \neq 60°$，在 $R_{23} = R_{12}^c$ 处，ADTG 对应等腰三角形，从而解除 JT耦合态之间的简并。此前已有研究讨论了几何结构对类似系统 Rb_3^+ 中 JT诱导的三体复合和电荷交换碰撞的影响[61]。

方程 1 中的电荷交换通道可通过单重态 H_3^+ 态 $S1$ 和 $S2$之间由 JT 诱导的耦合进行。JT耦合是否允许电荷交换反应，取决于区域 A、B 和 C 中 ADTG 渐近态的能量排序，如扩展数据图 5 所示。具体而言，这一约束源于 JT耦合在所有核间距下始终将第二和第三单重态 $2^1A'(S1)$ 与 $3^1A'(S2)$ 连接起来。对于方程 1，过渡态 $\{H_2^+(^2\Sigma_u^+)+H(1s)\}$在区域 C 中与 $2^1A'(S1)$ 相关联，在区域 B 中则与 $3^1A'(S2)$ 相关联。在区域 B 和 C 中，这一原子-二聚体过渡复合物随后通过 Jahn-Teller耦合连接到 $H_2(^1\Sigma_g^+)+H^+$，从而实现电荷交换。相比之下，在区域 A 中，如扩展数据图 5 所示，与$\{H_2^+(^2\Sigma_u^+)+H(1s)\}$相关联的 JT耦合单重态 $3^1A'$ 不支持电荷交换，而仅支持 H_2^+ 中的电子对称性交换，即 $u \leftrightarrow g$。

TTBR 和电荷交换反应的另一个重要限制是，只有在等边三角形构型下才会发生 JT耦合，如图 1(d) 所示。对于氢气中 H^+、$H(1s)$ 和 $H(1s)$之间的一次碰撞，若其初始取向随机，则等边三角形必须是最小能量构型（MEC）。若满足这一条件，碰撞过程中的几何重排便可推动系统趋向等边三角形几何结构（ETG）。为描述几何重排



扩展数据图 **6** ｜最低能量构型确定。(a) H_3^+ ITG态 1^1B_2、2^1A_1（分别对应参与JT耦合的ADTG $2^1A'$（$S1$）和 $3^1A'$（$S2$）态）在 $R_{12} = R_{23} \equiv R < 21a_0$以及 $\theta = 60°$和180°下的PESs一维截线。对于60°时的ETG（与图1(d)所示的ETG相同），两条曲线简并，势阱深度为 -38.7 cm^{-1}，位于 $R = 11.10a_0$处。面板(b)显示了 $\theta = 60°$和180°下PECs之间的能量差 δ，表明对于 1^1B_2 曲线，在 $R < 10.9a_0$（方框标示）时，后一种几何结构具有最低能量。对于较大的 R，两个态均显示出 δ 的 V_4（R）性质，其中 V_4（R） = $-C_4/R^4$ $2C_4 = \alpha_d = 4.5$ 2^1A_1 60 ；a.u.在所有分子尺寸下的°几何结构处显示其最低值。

在 H_3^+ 的JT耦合单重态上，其ITG态 1^1B_2 和 2^1A_1（分别与 $S1$ 和 $S2$相关）在 $\theta = 60°$和 $\theta = 180°$下的情况见扩展数据图6 (a)。对于 $60° < \theta < 180°$，所有其他几何结构的能量均介于这两个极值之间。如前所述，对于$\theta = 60°$，1^1B_2 和 2^1A_1 的ITG 曲线在所有核间距下均简并，构成 JT耦合态的缝（另见扩展数据图4 (a)和(b)）。状态 $\delta 1^1B_2(60°, 180°)$和 $\delta 2^1A_1(60°, 180°)$在这两种几何结构下的能量差见扩展数据图6 (b)。负的 δ 表示 $\theta = 60°$时的极小值，即 MEC 与 ETG 相同的区域，因此能够发生JT耦合。当 $\delta > 0$时，线性构型（$\theta = 180°$）成为 MEC，从而阻止 JT耦合。在区域B中，方程 1 的过渡复合物 $\{H_2^+(^2\Sigma_u^+)+H(1s)\}$ 与 2^1A_1 ITG态相关（见扩展数据图5）。对于所有粒子间距，该态在 $\theta = 60°$时均呈现极小值，即 $\delta < 0 \; \forall \; R$。因此，可确保 H_3^+ 单重态之间发生 Jahn-Teller耦合。另一方面，在区域C中，$\{H_2^+(^2\Sigma_u^+)+H(1s)\}$ 与 1^1B_2 ITG态相关。对于 $R(\equiv R_{12} = R_{23}) > 10.9a_0$，该态在 ETG 下呈现极小值，即 $\delta < 0 \; \forall \; R > 10.9a_0$，在扩展数据图6 (a)和(b)中以方框标出。它几乎覆盖整个区域C；在 ADTG 渐近极限下，该区域定义为 $R_{12}^c > 10.7a_0$，其中 $R_{23} \to \infty$。因此，在区域C中也会发生 TTBR 和电荷交换反应。这些可能性总结于扩展数据表 2。

ADTG态的 {氢原子$_2^+(^2\Sigma_u^+(R_{12}^c))$+氢原子} 在渐近极限下； $R_{23}\to\infty$	JT耦合出射 通道和氢原子$^+$态	CE
区域A， $R_{12}^c<2.5a_0$， $3^1A'(60°\ \forall\ R)$	氢原子$_2^+(X^2\Sigma_g^+)$+氢原子，$2^1A'$	No
区域B， $2.5a_0<R_{12}^c<10.7a_0$， $3^1A'(60°\ \forall\ R)$	氢原子$_2$ $(X^1\Sigma_g^+)$+氢原子$^+$，$2^1A'$	Yes
区域C， $R_{12}^c>10.7a_0$， $2^1A'(60°\ \forall\ R>10.9a_0)$	氢原子$_2$ $(X^1\Sigma_g^+)$+氢原子$^+$，$3^1A'$	Yes

扩展数据表 2 | 电荷交换前景。 总结了 H_2^+ $(^2\Sigma_u^+(R_{12}^c))$ 与氢原子之间发生电荷交换的可能性，即式 1所示过渡态在区域 A、B 和 C 的 ADTG 渐近极限下的情况，并结合了扩展数据图 3、5和 6中的信息。第一列还列出了 ITG 最低能量构型在 θ 处的初始 ADTG 电子态，并指出只有当 $\theta=60°$时，才能通过 JT 耦合发生电荷交换。在第二列中，列出了 ADTG 渐近态以及出射通道的相关态。在区域 B 和 C，可通过 JT 耦合发生电荷交换。然而，在区域 A，JT 诱导反应仅允许氢原子交换，分子离子对称性从 u 变为 g。

需要注意的是，在当前手稿中，我们省略了两个反应通道。第一个涉及在氢原子$_3^+$的三重态 JT 耦合态上发生的反应。在三重态 JT 耦合态上的碰撞会通过三体复合反应生成 $H_2^+(^2\Sigma_g^+)$。然而，随后的电荷交换通道会将它们连接到 H_2或 H_2^+的奇宇称态，而这些态要么束缚较弱，要么不稳定（见扩展数据图 5）。方程 1也省略了直接生成中性 H_2的三体复合碰撞。这是因为生成弱束缚中性二聚体的三体复合速率远低于生成弱束缚分子离子的速率，约低 2 到 4 个数量级；许多离子-原子-原子体系的讨论也指出了这一点[62,63]。

5.3 高红移下 H^- 和 H_2^+ 机制与 JT 诱导的 TTBR+电荷交换机制的比较

涉及 H_2 形成的标准路径包括以 H^- 和 H_2^+ 为中间体的路径，以及它们在早期宇宙中形成第一代恒星的作用；这些早在 20 世纪 60 年代[64,65]就已得到确认。Saslaw 和 Zipoy 最早基于原初宇宙中的 H_2^+机制计算了 H_2 丰度[64]。Peebles 和 Dicke[65]最早提出了通过 H^- 机制生成 H_2 。在 H^- 机制中，H_2 通过两步反应路径形成，其中辐射附着生成的 H^- 离子作为中间步骤[65,66]，

$$H(1s)+e^-\to H^-(1s^2)+\gamma, \tag{2}$$

随后通过缔合脱附生成 H_2 ，

$$H^-(1s^2)+H(1s)\to H_2(^1\Sigma_g^+,v_g)+e^-. \tag{3}$$

$H_2(^1\Sigma_g^+,v_g)$ 由方程 3 生成时，主要处于其振动激发能级 $v_g=4-7$[67]。如前所述，H^- 机制是红移 $_2$下 H $z\simeq30-20$形成的主要反应通道；第一代恒星正是在这一红移下形成的[68]。H_2 形成的第二条途径称为 H_2^+ 机制，它通过辐射缔合生成 H_2^+ [64]，

	氢原子$^-$ 机制	氢原子$^+$机制	JT 诱导的 TTBR+电荷交换机制
生成过程	两步 中间体：H^-	两步 中间体：H_2^+	一步过程 无中间体
抑制过程	第一步的逆过程。宇宙微波背景辐射。	第一步的逆过程。宇宙微波背景辐射。	不受宇宙微波背景辐射影响
主要来源	位于 $z < 100$	位于 $100 < z < 300$	位于 $z \leq 1100$，活动星系核外流
主要氘化氢生成	次级 键重排	次级 键重排	直接
退出态通道	无激发态	强烈抑制 （如果存在）	氢原子$_3^+$*中的多条途径， 在活动星系核中可能活跃
形成第一代恒星以及黑洞	在 $20 < z < 30$ 第三星族星 I 型路径模拟		在 $30 < z < 50$ （见正文） HD 主导冷却

扩展数据表 3 | H_2 形成的主要途径。 对比标准 H^- 和 H_2^+ 机制与提出的 JT 诱导 TTBR+CE 机制在 H_2 形成方面的差异。JT 诱导 TTBR+CE 机制的主要优势在于它是单步反应，因此不受宇宙微波背景辐射光解离的影响；这种光解离会强烈抑制 H^- 和 H_2^+ 中间体，并限制早期宇宙中的 H_2 生成（$z > 100$）（详见正文）。因此，JT 诱导 TTBR+CE 机制或许能更早生成 H_2 和 HD，甚至就在复合时期（$z \leq 1100$）结束前，从而促进高效的分子冷却。在第三星族星 II 型情景中，只有到了较晚阶段才会发生 HD 主导冷却；此时，HD 的生成量会因键重排反应而增加。键重排反应是一种次级过程，依赖于 H_2 和 D^+的高丰度，因此还需要其他有利条件。相比之下，通过 JT 诱导 TTBR+CE 机制形成 HD，可能使原初气体在早期就通过 HD 冷却并形成恒星。第一代恒星和黑洞出现的时间可能大幅提前，具体取决于反应速率。此外，JT 耦合反应在 H_3^{+*} 的激发态中生成 H_2 和 HD，可能会提供此前被忽视的活动星系核及其外流的冷却通道，从而增强恒星形成和黑洞增长，并推动黑洞-星系共演化。

$$H(1s) + H^+ \rightarrow H_2^+(^2\Sigma_g^+, v_g^+) + \gamma, \tag{4}$$

随后是电荷转移反应，

$$H_2^+(^2\Sigma_g^+, v_g^+) + H(1s) \rightarrow H_2(^1\Sigma_g^+, v_g) + H^+. \tag{5}$$

H(1s) 与 H^+ 的辐射缔合生成 H_2^+($^2\Sigma_g^+$,v_g^+)，且主要处于其振动激发能级 $v_g^+ > 10$[69]。电荷交换反应 H_2^+ $^2\Sigma_g^+$(v_g^+,j^+) $+H \rightarrow H_2\,^1\Sigma_g^+$($v_g$, j) $+H^+$ 已得到广泛研究。这些研究侧重于计算截面并探究振动态依赖性[60、70–76]。需要注意的是，在电荷交换反应（例如式 5 所给出的反应）以及三体双原子缔合（如 H^++H(1s)+H(1s)，由 Krstic 等人[77]研究）中，H_2^+ 与 H_2 均被视为处于基态，即 H_2^+($X\,^2\Sigma_g^+$) 和 H_2($X\,^1\Sigma_g^+$)。因此，它们与 H(1s) 或 H^+ 的电荷交换相互作用由 H_3^+ 复合物第一与第二单重态之间的耦合来描述，而不是由 Jahn-Teller 耦合的第二与第三单重态[60、70–77]来描述。

两种氢原子$^-$ 和氢原子$_2^+$形成机制的初始步骤（分别为式2 和式4）本质上都很缓慢[78]。尽管如此，氢原子$^-$ 途径通常更为

在典型条件下更为高效，因其形成速率大约比氢原子$_2^+$[69]高出一个数量级，[78]。然而，在高红移时，宇宙微波背景会强烈抑制这一通道。氢原子
$^-$ $1s^2$ ~ -0 75 [79], $_2^+$ $^2\Sigma_g^+$ $v_g^+ =$ () 仅呈弱束缚（. eV，而氢原子（，）束缚更强（. eV）），使得光脱附对氢原子$^-$尤为有效。因此，对于 $z > 100$，氢原子$^-$ 途径对氢原子$_2$生成的贡献很小，氢原子$_2^+$途径成为主导的形成通道[69,81]。

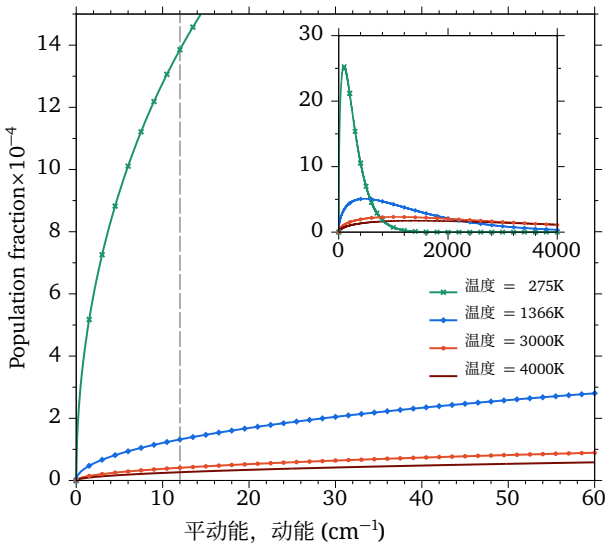
尽管如此，通过辐射缔合形成的 H_2^+ 主要产生于 $X^2\Sigma_g^+(v_g^+)$态的高振动态能级中。向较低振动态能级的衰变过程很慢，只能通过较弱的四极跃迁发生。相比之下，由于光解离回到 $A^2\Sigma_u^+(v_u^+)$连续态是偶极允许跃迁，大多数新形成的 H_2^+会在参与反应形成 H_2之前被破坏。这种振动敏感性还使 H_2^+通道在早期阶段效率低下，进一步降低了原初 H_2 丰度[68,69]。H_2 通过 H^- 和 H_2^+ 机制形成的相关方面，以及所提出的 JT诱导 TTBR+电荷交换机制，总结于扩展数据表3中。

5.4 高红移热力学条件下 JT 诱导反应的能量约束

我们此前发现， $S1$ 与 $S2$ 态之间的 JT耦合仅发生在等边三角形几何构型下。另一方面，涉及 H^+ 和两个 H($1s$) 原子的三体碰撞始于随机几何构型，其演化由粒子的总初始动能（KE）与系统相互作用势之间的相互作用决定，而后者驱动系统趋向最低能量构型（MEC）。H^+ 与 H($1s$) 原子的初始动能如图1(a)所示。需要注意的是，在固定原子核的玻恩-奥本海默近似下，计算势能面（PES）时不包括原子核的动能。相反，原子核动能会影响碰撞动力学，而计算得到的势能面则作为其运动的引导势。

H_3^+ 单重态的势阱深度， $S1$ 以及 $S2$ （在 ITG 中分别为1^1B_2 和 2^1A_1，在 ETG 中二者均简并），对于边长为 11.10a_0的等边三角形为 -38.7 cm^{-1} 。见扩展数据图6 (a)。除图1(d)所示 JT 诱导反应的条件外，势能面的有限势阱深度还对反应施加了进一步限制。具体而言，离子-原子-原子三体的初始动能之和必须小于 $S1$ 和 $S2$的势阱深度，参与者才能有效地受这些势能面引导。为评估这一限制的影响，我们考虑一个简化模型。在该模型中，每个碰撞伙伴——H^+ 离子或两个 H 原子中的任意一个——的动能都应低于 12.9 cm^{-1}（即 $3 \times 12.9\,cm^{-1} < 38.7\,cm^{-1}$），以便在碰撞过程中发生几何重排。在本分析中，我们对粒子能量采用了更严格的条件，即动能 < 12 cm^{-1}。

如果势能面的势阱深度不施加任何能量约束，那么温度为 T 的整个 H气体系综都可参与此类反应。然而，由于当前情况要求粒子动能为 < 12 cm^{-1}，在任一给定时刻，热气体中只有一部分 H原子的动能为 < 12 cm^{-1}。对于 T $= 275$ K、1366 K、3000 K 和 4000 K，P_k(动能 < 12 cm^{-1}) 分别为 0.011363、0.001059、0.000327 和 0.000213，如扩展数据图 7所示。同时，由于 H原子之间持续发生碰撞，满足动能 < 12 cm^{-1} 约束



扩展数据图 7 | 受能量约束的人口比例。</style}T K、1366 K、3000 K 和 4000 K 下的麦克斯韦-玻尔兹曼概率分布，分别代表，500，1100 和 1500 处的宇宙微波背景温度。12 cm^{-1} 处的竖线标示了氢原子或 H^+ 在离子-原子-原子碰撞中的动能上限（KE $< 12\ cm^{-1}$）；该上限与单重态 H_3^+ 势能面上的Jahn-Teller反应 $2^1A'(S1)$ 和 $3^1A'(S2)$有关，也是几何重排所需的条件。插图显示了更宽能量范围内的概率分布。

的原子子集会不断变化。因此，随着时间推移，气体中的每个 H原子都可能在某个时刻满足能量约束。这些碰撞还确保，每当低能量 H原子通过 TTBR 和电荷交换反应被移除时，其他 H原子会进行调整，以满足动能 $< 12\ cm^{-1}$ 约束。该过程维持了麦克斯韦–玻尔兹曼分布，使 P_k 作为统计不变量得以保持。

若要使 JT 诱导反应不受能量约束影响，整个气体体系综满足能量约束所需的时间尺度必须远短于反应时间尺度。整个氢气体系综达到每个 H原子的动能至少一次满足 KE$< 12\,cm^{-1}$的状态所需时间为 $t_R = (1/P_k) \star t_f$。其中，改变 H原子速度的硬球弹性碰撞的平均自由时间 t_f 为 $t_f = 1/(\sigma \times < v > \times n_H)$；$\sigma = \pi(2r)^2$ 是与半径为 $r = 2.5\ a_0$ 的 H原子碰撞时的碰撞截面，$< v >$ 是温度 T 下 H原子的平均速度，n_H 是氢气密度。对于 $T = 3000$ K（代表 $z = 1100$ 处的宇宙微波背景温度，$n_H \sim 2.1 \times 10^3 cm^{-3}$）和 $T = 4000$ K（$z = 1500$ 处，$n_H \sim 5.4 \times 10^3\ cm^{-3}$），$t_R$ 分别为 74.42 年和 45.15 年。将硬球尺寸在 $r = 2.0 a_0$ 至 $4.0 a_0$的范围内变化——该范围涵盖 $H_2 X^1\Sigma_g^+$态的强相互作用区域——会使 t_R 改变 1.56 至 0.40 倍。简言之，在接近复合时期的高红移下，t_R约为几十年。

利用温度 T 下的概率 P_k，我们还估算了三体碰撞所需的时间 t_N，其中每个参与者的动能必须小于 12 cm^{-1}。在 t_N

时间内，密度为 n_{H} 的 H气体系综中的每个位点都变得有资格发生反应。在 T $=3000$K 和 T $=4000$ K 时， t_N 分别为 0.38 年和 1.78 年。

考虑到 t_R 和 t_N所对应的较长时间尺度，对于早期宇宙在 $z=1100$，1500时的H密度（n_{H}、n_{H^+}为 $\sim 10^3$ cm^{-3}），满足能量约束KE <12 cm^{-1}的硬球碰撞 t_R的碰撞速率将为 $\sim 10^{-5}$ cm$^{-3}s^{-1}$。

作为比较，H^+ 离子与两个H原子之间三体碰撞的总复合速率为 $\sim 10^{-22}\,\mathrm{cm}^{-3}s^{-1}$。其中， K_3 为 $\approx 10^{-31}\,\mathrm{cm}^6s^{-1}$，在T ~ 1000K[62]时。加入非绝热修正后，该速率可达到 $\sim 10^{-18}\,\mathrm{cm}^{-3}s^{-1}$。因此，在典型条件下，它比硬球碰撞速率小17（通常情况下）至13（对JT诱导的TTBR+电荷交换反应采用非玻恩-奥本海默修正时）个数量级。

对于对应于 $z\approx 1000$ 的温度 T ~ 1000 K，以及 H、H^+ 和 e^- $\sim 10^3$ cm^{-3} 的密度，在早期宇宙中，其他与 H_2 形成有关的反应的碰撞速率也比硬球碰撞速率小许多个数量级。例如，H_2^+ 机制（式 2）的第一步，其碰撞速率为 $\sim 10^{-11}$ cm$^{-3}s^{-1}$（采用 H_2^+ 辐射缔合$\sim 10^{-17}$ cm^{3}s^{-1} [78] 的速率系数）。H^- 机制（式 4）的第一步，其碰撞速率为 $\sim 10^{-9}$ cm$^{-3}s^{-1}$（采用 H^- 辐射附着 $\sim 10^{-15}$ cm^{3}s^{-1} [78] 的速率系数）。

此外，JT 诱导反应导致 H_2 形成的可用时间，与热化时间尺度大不相同。t_R 和 t_N 的持续时间都在数年左右。相比之下，红移 $z=1100$ 与 $z=1500$ 之间的间隔约为 10^5 年。这表明，所考虑的热化过程发生的时间尺度远短于整体宇宙演化的时间尺度。

本分析表明，氢气体系综达到低于 12 cm^{-1} 的动能所需的时间极短——因此，对于三体反应而言，其实际上等同于无约束系综——与早期宇宙中氢原子$_2$ 形成的时间尺度相比可以忽略不计。因此，施加的能量约束不会改变 JT诱导反应的概率。

数据可用性

研究期间生成和/或分析的数据集可根据合理请求从通讯作者处获取。

代码可用性

用于电子结构计算的 MOLPRO 软件包可公开获取[57,82]。

方法参考文献

57. Werner, H.-J., Knowles, P. J., Knizia, G., Manby, F. R. & Sch¨utz, M. Molpro：一款通用量子化学程序包。*WIREs* 计算分子科学**2**，242–253（2012）。

58. Werner, H.-J. & Knowles, P. J. 一种高效的内收缩多组态参考组态相互作用方法。《化学物理学杂志》89,5803–5814 (1988).

59. Viegas, L. P., Alijah, A. & Varandas, A. J. 基于从头算的 H_3^+ 三个最低电子单重态的精确多片双多体展开势能面。《化学物理学杂志》**126** (2007). 60. Aguado, A., Roncero, O. & Sanz-Sanz, C. 具有改进长程行为的三个态全局拟合：H_3^+ 的单重态和三重态。《物理化学化学物理》**23**, 7735–7747 (2021). 61. Pandey, A., Vexiau, R., Marcassa, L. G., Dulieu, O. & Bouloufa-Maafa, N. 超冷带电原子-二聚体碰撞：态选择电荷交换和三体复合。《物理评论研究》**6**, 043010 (2024). 62. Cretu, M. T., Mirahmadi, M. & P´erez-R´ıos, J. 冷氢和氘等离子体中的离子-原子-原子三体复合。《物理评论 *A*》**106**, 023316 (2022). 63. Mirahmadi, M. & P´erez-R´ıos, J. 离子-原子-原子三体复合：从冷区间到热区间。《化学物理学杂志》**158**(2023). 64. Saslaw, W. C. & Zipoy, D. 前星系气体云中的分子氢。《自然》**216**, 976–978 (1967). 65. Peebles, P. & Dicke, R. 球状星团的起源。《天体物理学杂志》，第 *154* 卷，第 *891* 页**154**, 891 (1968). 66. McDowell, M. H I 区域中氢原子形成的研究。《天文台》，第 *81* 卷，第 *240–243* 页（*1961*）**81**, 240–243 (1961). 67. Bieniek, R. J. & Dalgarno, A. H 与 H^- 碰撞中的缔合脱附。《天体物理学杂志》，第 *1* 部分，第 *228* 卷，*1979* 年 *3* 月 *1* 日，第 *635–639* 页。**228**, 635–639 (1979). 68. Hirata, C. M. & Padmanabhan, N. 第一批星系形成之前 H_2 的宇宙学产生。《皇家天文学会月报》**372**, 1175–1186 (2006). 69. Sugimura, K., Coppola, C. M., Omukai, K., Galli, D. & Palla, F. 强辐射场下原初恒星形成中 H_2^+ 通道的作用，以及超大质量恒星形成的临界强度。《皇家天文学会月报》**456**, 270–277 (2016). 70. Ghosh, S. 等超越玻恩-奥本海默理论：从头算构建单重态 H_3^+ 的非绝热势能面，并采用耦合三维含时波包方法研究反应动力学。《化学物理学杂志》**147**, 074105 (2017).

71. Mukherjee, B. 等. 光谱与散射过程中的超越玻恩-奥本海默理论。《国际物理化学评论》38, 287–341 (2019). 72. Ghosh, S., Sahoo, T., Baer, M. & Adhikari, S. 基于超越玻恩-奥本海默理论的从头算透热势能面，采用耦合三维波包方法研究 H+H_2^+ 反应中的电荷转移过程。《物理化学杂志 A》125, 731–745 (2021). 73. Sanz-Sanz, C., Aguado, A. & Roncero, O. $H + H_2^+ \rightarrow H_2 + H^+$ 电荷转移反应及其同位素变体量子动力学中的近共振效应。《化学物理学杂志》154 (2021). 74. Roncero, O., Andrianarijaona, V., Aguado, A. & Sanz-Sanz, C. $H + D_2^+$ 电荷转移反应量子动力学中的振动效应。《分子物理学》120, e1948125 (2022). 75. Krsti´c, P. S. 缓慢 $H^+ + H_2$和 $H + H_2^+$ 碰撞中振动激发态引发的非弹性过程：激发与电荷转移。《物理评论 A》66, 042717 (2002). 76. Krsti´c, P. S. 冷氢等离子体中的振动态分辨碰撞。Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms 241, 58–62 (2005). 77. Krsti´c, P., J anev, R. & Schultz, D. 冷氢等离子体中的三体双原子缔合。《物理学杂志 B：原子、分子与光学物理》36, L249 (2003). 78. Faure, A., Hily-Blant, P., Pineau des Forˆ ets, G. & Flower, D. 早期宇宙中 H_2 和氘化氢的化学与激发。《皇家天文学会月报》531, 340–354 (2024). 79. Lykke, K., Murray, K. & Lineberger, W. H^-的阈值光脱附。《物理评论 A》43, 6104 (1991). 80. Zammit, M. C. 等. 分子氢离子的态分辨光解离与辐射缔合数据。《天体物理学杂志》851, 64 (2017). 81. Galli, D. & Palla, F. 早期宇宙的化学。Astron. Astrophys 335, 403–420 (1998). 82. Werner, H.-J. 等. MOLPRO量子化学软件包。《化学物理学杂志》152, 144107 (2020). 网址：https://doi.org/10.1063/5.0005081。

致谢 我们感谢 E. Roueff（法国巴黎天文台 LUX）和 S. Charlot（法国巴黎天体物理研究所）提供的有益讨论

和批判性意见；我们非常感谢他们的贡献。我们也感谢法国国家研究署提供的资助，资助编号为 ANR-21-CE30-0060-01（COCOTRAMOS 项目），用于铷系统的主要研究工作。

作者贡献 A.P.、O.D. 和 N.B. 共同构思了通过 Jahn-Teller 诱导耦合实现分子形成的研究。A.P. 完成了计算并主导手稿的撰写，OD 和 NB 则对正文和图表作出了贡献。所有作者均参与了手稿的编辑和修订。

利益冲突 作者声明不存在利益冲突。

补充信息

有关材料的通信和索取事宜，请联系 Amrendra Pandey。