arXiv:2303.02083v1 [physics.atom-ph] 3 Mar 2023

H_2,N_2 和 CH_4 中正电子散射与湮灭的多体理论计算

C. M. Rawlins†, [1] J. Hofierka†, [1] B. Cunningham, [1] C. H. Patterson, [2] 和 D. G. Green[1], *[1]光与物质相互作用中心，数学与物理学院，贝尔法斯特女王大学，贝尔法斯特 *BT7 1NN*，北爱尔兰，英国 [2]物理学院，都柏林圣三一学院，爱尔兰都柏林 *2*(日期：2023年3月6日)

近期发展的正电子分子束缚从头算多体理论 [J. Hofierka 等，《自然》606，688（2022年）] 与平移伪态法 [A. R. Swann 和 G. F. Gribakin，《物理评论A》101，022702（2020年）] 相结合，用于计算小分子中的正电子散射与湮灭率，即 H_2、N_2 和 CH_4。文中阐明了正电子-分子关联的重要影响。该方法对所有靶分子的湮灭率均给出一致的良好结果，从最简单的靶分子（H_2，此前只有一项计算结果与实验相符）到较大的靶分子皆如此；对于后者，此前尚无高质量的计算结果。

深入理解正电子在分子中的散射和湮灭，对于实现基于反物质的分子光谱学 [1–3] 和新一代反物质陷阱 [4–7]等至关重要；这有助于阐明分子碎裂过程 [8–11]，并正确理解正电子如何在活体组织（与正电子发射断层成像（PET）中的DNA损伤和剂量测定相关 [12–17]）、星系（例如，理解银河系中心湮灭信号 [18, 19] 和暗物质 [20]）及材料 [21]中传播并发挥探针作用。

然而，正电子-分子系统的特点是存在强烈的正电子-分子关联，这种关联具有非局域性，并作用于不同的长度尺度 [22],；对于能够束缚正电子的分子，耦合电子与振动动力学还会产生显著的共振效应 [1]。这些特点使得其理论与计算描述成为一个颇具挑战性的多体问题。在正电子散射研究中， R矩阵 [23–27],Schwinger多通道法 [28–35],Kohn变分法 [36–40], 模型势 [41, 42], 以及 CCC（收敛密耦方法） [43, 44]等方法已成功应用于包括 H_2, CH_4, N_2, CO_2,CO、丙二烯、甲酰胺和吡嗪在内的小分子（另见 [45]）。然而，计算正电子-分子湮灭率——本研究的主要关注点——要困难得多。对于数密度为n_g 的气体，正电子湮灭率参数化为 $\lambda = \pi r_0^2 c n_g Z_{\rm eff}$，其中 r_0 为经典电子半径， c 为光速， $Z_{\rm eff}$ 为参与湮灭过程的有效电子数。形式上， $Z_{\rm eff}$ 等于正电子处的电子密度，即 $Z_{\rm eff} = \int \sum_{i=1}^{N_e} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)|\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_{N_e}, \mathbf{r})|^2 d\mathbf{r}_1 \ldots d\mathbf{r}_{N_e} d\mathbf{r}$，其中 $\Psi_{\mathbf{k}}$ 是系统的总波函数，电子坐标为 $\mathbf{r}_i$，正电子坐标为 $\mathbf{r}$ [46]。它描述动量为 $\mathbf{k}$ 的正电子与分子的散射，其渐近归一化为靶分子基态波函数与正电子平面波的乘积。因此，准确计算 $Z_{\rm eff}$ 需要恰当考虑散射动力学和正电子-分子关联，包括短程电子-正电子相互作用。即便对于最简单的分子 H_2,，采用包括 R-matrix [25]、Kohn变分法 [39, 47]和 Schwinger多通道法 [48] 在内的先进方法计算 $Z_{\rm eff}$，结果彼此不一致，且都大幅低于实验值 [49–51]（低 ~15–50%）；只有随机变分法的计算结果 [52]与实验相符。对于 N_2, ——在正电子阱中广泛用作缓冲气体的分子 [4, 5],——Schwinger多通道法（据我们所知，唯一的从头算计算）所得结果比实验值低一个因子 > 3。此外，这些方法难以扩展到更大的分子。理论方法亟待发展。

多体理论是一种强有力的方法，能够准确处理正电子和电子与原子、分子及离子之间的强关联（例如参见 [53–66]）。对于原子，B样条实现提供了对正电子散射、湮灭和冷却[62, 63, 67–69] 以及正电子素（Ps）在（稀有气体）原子中的“拾取”湮灭[70] 的完整从头算描述。最近，我们开发并成功应用了一种基于多中心贝特–萨尔皮特高斯轨道的多体方法，用于研究分子中的正电子束缚；该方法已在我们的 EXCITON+代码中实现 [22]。

在此，我们将该方法拓展至束缚态问题之外，并将其与 Swann和Gribakin近期提出的移位赝态归一化方法相结合 [42] ，对小分子 H_2 （太空中含量最丰富的分子）、N_2 （正电子阱中的关键缓冲气体）和 CH_4 （行星大气中的常见分子）进行固定核[71] 条件下的低能正电子散射和（直接）湮灭率计算。我们定量研究正电子-分子关联的影响，包括正电子诱导极化、屏蔽、虚正电子素以及正电子-空穴相互作用，并在有数据时与实验和理论结果进行比较。对于湮灭率，我们发现 H_2,的结果与基准随机变分计算[52, 72] 及实验结果几乎完美一致，从而达成共识；对于 N_2 和 CH_4，我们的结果也与实验结果高度吻合。

理论与数值实现——多电子靶场中的正电子（准粒子）波函数 ψ_ε 由 Dyson 方程 [22, 73]求得：

$$\left(H^{(0)} + \hat{\Sigma}_\varepsilon\right)\psi_\varepsilon(r) = \varepsilon\psi_\varepsilon(r), \tag{1}$$

这里， $H^{(0)}$ 是零阶哈密顿量，我们取其为基态分子在 Hartree-Fock (HF) 场中的正电子哈密顿量；而 $\hat{}\,\Sigma_\varepsilon$ 是非局域、依赖能量的关联势（自能 [74]）。实际计算中，我们通过对残余电子-电子和电子-正电子相互作用进行图示展开，来计算 Σ 的矩阵元

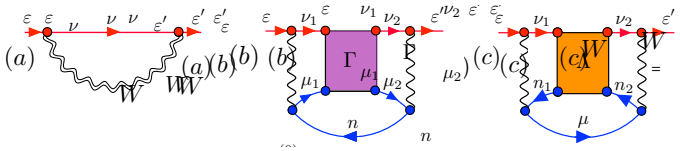


图 1. 正电子-分子自能的主要贡献：(a)，描述极化以及对其进行屏蔽和电子-空穴相互作用修正的 GW 图；(b) 和 (c)，由屏蔽的电子-正电子相互作用（“Γ-块”）和正电子-空穴相互作用（“Λ-块”）构成的无穷梯级序列。标记为 $\nu\,(\mu)((n))$ 的线分别表示激发正电子（电子）（空穴）传播子；单条（双条）波浪线表示裸（缀饰）库仑相互作用。完整细节见 [22] 的扩展数据图 1。

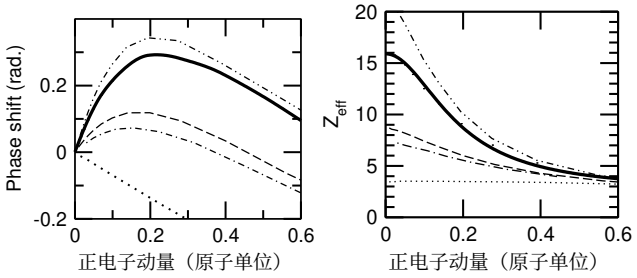


图 2. 通过计算得到的 H_2 的 s 波散射相移（左）和归一化湮灭率 Z_{eff}（右），展示正电子 - 分子多体关联的影响。H_2 代表本研究考察的三种分子。图中比较了正电子-分子自能的不同近似（见图 1）：Hartree-Fock（黑色点线）；裸极化 $\Sigma^{(2)}$（黑色点划线）；GW（黑色虚线）；$GW+\Gamma$（黑色双点划线）；以及 $GW+\Gamma+\Lambda$（实线）。

相互作用 [75]。详见参考文献 [22] 。简而言之，我们在展开中纳入三类无穷级数：图 1 (a)“GW”图（正电子格林函数 G 与屏蔽库仑相互作用的乘积 W，其在 Bethe-Salpeter 方程层次上计算），描述正电子诱导的分子电子云极化、分子电子对其的屏蔽以及电子-空穴吸引；(b) 描述非微扰虚拟正电子素形成过程的电子-正电子梯形级数（“Γ 块”）；以及 (c) 正电子-空穴梯形级数（“Λ 块”）。

我们用高斯基组展开电子态和正电子态（见下文），将方程（1）转化为线性矩阵方程。对于不存在正电子束缚态的靶，其解给出一组 n 离散的正电子连续谱赝态及其相应能量 $\varepsilon_n\,(n = 1,2,\ldots)$。这些赝态在正电子-靶间距较大时呈指数衰减，而非振荡；它们归一化为 1，而非像真正的连续谱态那样归一化到渐近平面波。此外，多中心靶缺乏球对称性，意味着轨道角动量不守恒。然而，在正电子动量较低时（$kR_a \ll 1$，其中 R_a 为靶的半径），由势的非中心性引起的分波混合较小或可忽略，因此可以（近似地）识别出平方轨道角动量算符本征值 L^2 接近零的态（s-态），预计这些态将主导低能散射和湮灭。在这种情况下，我们可以按照 Swann 和 Gribakin 的方法，通过比较（近似） [42],-态的能量与相应的自由正电子赝态能量来获得适当的归一化 s

$\varepsilon_n^{(0)}$（通过令 H_0 等于正电子动能得到）。因此，我们将能量为 ε_n 的正电子的 s-波相移计算为 $\delta_0 = [n - f^{-1}(\varepsilon_n))]\pi$，其中 n 是 s波赝态的编号，而 $f(n)$ 是连续变量 n 的函数，满足 $f(n) = \varepsilon_n^{(0)}$ [42]。我们对 p-波和 d-波也采用相同的步骤。此外，我们利用移位后的能量将湮灭率近似为 $Z_{eff} = 4\pi\delta_{ep}A^{-2}$，其中归一化因子为 $A^2 = 2\sqrt{2}\varepsilon\pi d\varepsilon/dn$ [42]，而 $\delta_{ep} = 2\sum_{i=1}^{N_e/2}\gamma_i\int|\varphi_i(\boldsymbol{r})|^2|\psi(\boldsymbol{r})|^2 d\tau$是对所有占据电子分子轨道 φ_i求和得到的湮没接触密度，其中包括顶点增强因子

$\gamma_i = 1 + \sqrt{1.0 - 31/|\varepsilon_i| + (0.834/|\varepsilon_i|)^{2.15}}$，对于能量为 $\varepsilon_i < 0$ 的分子轨道 i，其考虑了短程电子-正电子库仑吸引的影响 [63, 67]。

我们在 EXCITON+ 高斯基组代码 [22] 中实现了上述方法：在分子原子上使用 aug-cc-pVXZ（X=T 或 Q）基组，并在分子周围最多 20 个“ghost”中心上使用基组，以描述虚拟正电子素形成；同时在分子中心使用 19s17p16d15f 等比基组，以帮助描述长程相互作用。我们评估了计算的收敛性以及对键长的敏感性（详见补充材料（SM）） [76]。

结果：多体关联的影响。—图 2展示了 Z_{eff} H_2 的相移和归一化湮没率（代表所研究的三种分子），这些量是在 Hartree-Fock（HF）、$\Sigma^{(2)}$、GW $GW+\Gamma$ 以及 $GW+\Gamma+\Lambda$ 级别的关联势下计算得到的（见图1）。在 HF 级别，正电子-分子相互作用是排斥性的（对应负相移，且电子-正电子重叠很小，因此湮灭率也很低）；加入裸极化$\Sigma^{(2)}$ [92] 后，低动量下会产生吸引相互作用（使相移转为正值，并增大电子-正电子重叠，进而提高 Z_{eff}）；进一步纳入 GW@BSE 的缀饰环图后，吸引作用还会增强，也就是说，环内 BSE 电子-空穴吸引强于随机相位近似环图级数产生的排斥性屏蔽效应。进一步纳入虚拟 Ps 贡献（$GW+\Gamma$）会大幅增强吸引势，使相移最大值增加 ~ 3 倍，低动量下的 Z_{eff} 则增加一倍以上，但这一效应会受到排斥性正电子-空穴（Λ- 块）贡献的抑制。N_2 和 CH_4 的对应图示于补充材料中的图 S4。现在我们来考察散射截面和湮灭率，并在有数据的情况下与实验和理论进行比较。

截面。— 图3 展示了计算得到的弹性截面。对于 H_2，，各种计算结果相差 $\lesssim 10\%$ 以内；我们的计算结果与高精度的收敛密耦合计算最为吻合（但略大于后者）

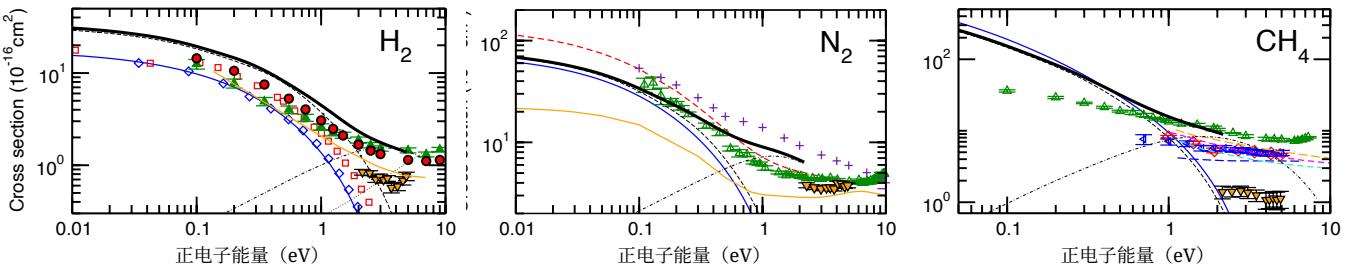


图 3. 多体理论计算的氢分子、氮气和甲烷散射截面： s波（黑色细虚线）、 p 波（黑色细点划线）、 d波（点线）以及总截面（黑色粗实线）。氢分子、氮气和甲烷（C-H 键）的键长分别为 R = 1.45、2.014 和 2.06 原子单位。图中还展示了 Zecca 等人 [32, 77, 78]（绿色三角形）和 Charlton等人 [79]（橙色三角形）对各分子的测量结果；氢分子的 Schwinger多通道法 [80]（橙色线）、Kohn变分法 [38]（蓝色菱形）、收敛密耦合[44]（红色实心圆）计算，以及对实测截面进行的修正有效程理论拟合 [81]（红色方块）；氮气的 Schwinger多通道法 [30]（橙色线）、局域复势 [82]（加号）和关联-极化模型 [83]（红色虚线）计算；以及甲烷的 Franz [84]（橙色虚线）、Jain 和 Gianturco [85]（蓝色虚线）、Swann和Gribakin [42]（蓝色实线）和 Dibyendu等人 [86]（洋红色虚线）的关联-极化模型势计算，Schwinger多通道法 [32]（青绿色虚线），以及 Sueoka 和 Mori [87]（蓝色三角形）和 Dababneh等人 [88]（红色菱形）的测量结果。

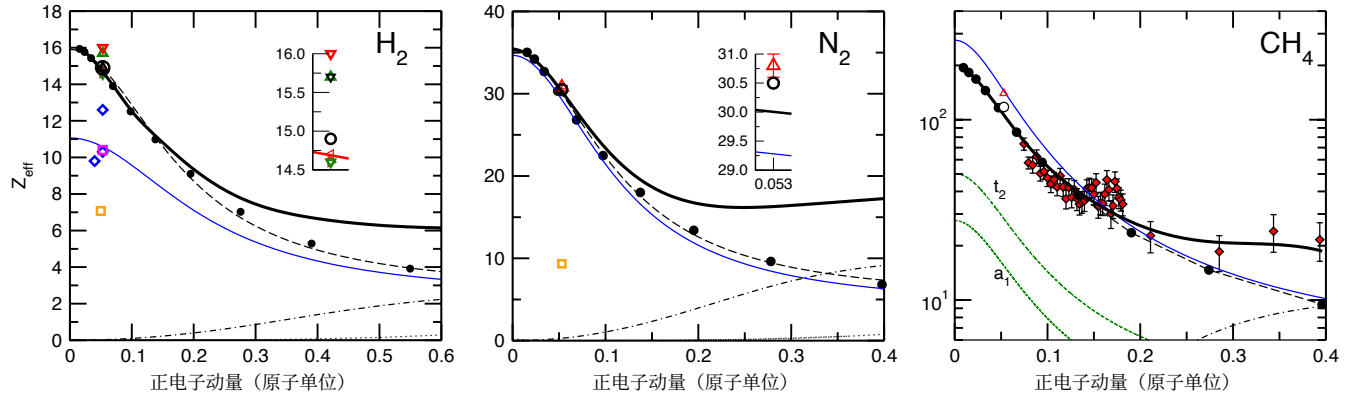


图 4. 多体理论计算的湮灭率 $Z_{\rm eff}(k)$（采用 GW+Γ+Λ 自能并计入湮灭顶角增强因子），适用于 H_2、N_2 和 CH_4： s波（黑色细虚线）、 p波（细点划线）、总值 $s+p+d$（黑色粗实线）。所示键长分别为 H_2、N_2 和 CH_4（C-H 键）的 R = 1.4、2.014 和 2.06 原子单位。此外还展示了我们计算得到的室温麦克斯韦平均 $\bar{Z}_{\rm eff}$（黑色空心圆；对于 H_2，黑色倒三角表示 R = 1.45 原子单位时的结果，以供比较）以及 H_2 [49, 50, 89], N_2 [51], 和 CH_4 [51], 的实验结果（红色三角形），并列出 CH_4 [90] 的能量分辨测量结果（红色菱形）。对于 H_2，还展示了 Kohn变分法（蓝色菱形）、分子R矩阵（洋红色方块） [39, 47, 91], [25] 以及键长为 R = 1.4 原子单位（绿色倒三角）和 R = 1.45 原子单位（绿色正三角）时随机变分法计算的室温值 [72],，以及键长为 k = 0.05 原子单位时 Schwinger 多通道方法的结果（橙色方块） [30, 48]。后者也展示了 N_2的结果。对于 CH_4，还展示了 $2a_1$ 和三重简并 t_2 最高占据分子轨道之一各自的 s 波贡献。

计算 [44], 模型势计算 [42]（低估了 $Z_{\rm eff}$，见下文）以及 Zecca 等人的测量结果等 [77]。对于 N_2，我们的结果与 Zecca等 [32]的测量结果相符。对于 CH_4，我们的结果与 Zecca等 [32] 在 ~ 1 eV 时的测量结果一致，但在低能量下显著偏大（此时结果与模型势计算 [42] 相符；该计算所得 $Z_{\rm eff}$，与实验结果一致，见下文）。我们还通过将有效程理论展开拟合到计算得到的相移，求得散射长度 a（见补充材料表I），发现其与先前计算结果相差不超过 ~5-20%。

湮灭率 $Z_{\rm eff}$.—本研究最关注的是湮灭率 $Z_{\rm eff}$，因为它所面临的挑战在于理论以及缺乏准确的方法。图4展示了我们采用最精密近似计算得到的归一化湮灭率 $Z_{\rm eff}(k)$ 随正电子动量的变化，其中包括 GW + Γ + Λ 自能和顶角增强因子。我们给出了针对 s波计算的离散数据点，以及符合物理意义形式 [62] $Z_{\rm eff}(k) = F/(\kappa^2 + k^2 + Ak^4) + B$ 的拟合结果，其中 F、κ、A 和 B 为常数 [93]。我们还给出了计算得到的室温麦克斯韦平均值（空心圆）$\bar{Z}_{\rm eff} = (2\pi k_B T)^{-3/2} \int_0^\infty Z_{\rm eff}(k) \exp(-k^2/2k_B T)\, 4\pi k^2 dk$。表 I 给出了 $Z_{\rm eff}$ 的数值：对于 H_2 和 N_2 (CH_4)，我们发现其比热 $k \sim 0$下的 $Z_{\rm eff}(k)$ 大 < 1%（10%）。05 原子单位。

与其他理论和实验结果进行比较时，对于 H_2，已有多项精密的 $Z_{\rm eff}$计算，即

表I. 麦克斯韦平均湮灭率 $\bar{Z}_{\rm eff}$。

	H_2	N_2	CH_4
当前MBT[a]	14.9, 15.7[b]	30.5[c]	119.2[d]
SMCe [30, 48]	7.70	8.96	–
R 矩阵 [25]	10.4	–	–
Kohn 变分法 [39, 47]	12.6[f]	–	–
支持向量机 [94]	14.6, 15.7[b]	–	–
相关极化 [95, 96]	–	44 ± 4	99.5 克
LCAO[h] [97]	14.6	–	–
模型势 [42]	10.6	29.8	163
实验	14.7 ± 0.2 [89]	30.8±0.2[51]	140 ± 0。8[51]
	16.0 ± 0.2 [49, 51][i]		
	14.6 ± 0.1 [50]		

a 正电子-分子自能见 $GW+\Gamma+\Lambda$ [图1(a)+(b)+(c)]。b 使用键长为 $R = 1.40$ 原子单位的 H_2 计算，$R = 1.45$ 原子单位。c 使用键长为 $R = 2.014$ 原子单位的 N_2 计算。d 使用 C-H 键长为 $R = 2.06$ 原子单位的 CH_4 计算，e 在 $k = 0.05$ 原子单位下采用 Schwinger 多通道方法。f Kohn 变分“模型法”计算。g 关联极化势计算。h 带关联修正因子的原子轨道线性组合。i 参考文献 [51] 推荐值。

Schwinger 变分法（7.7）、R 矩阵（10.4）和 Kohn 变分法（12.6）的结果彼此存在显著分歧，而且都大幅低估了实验值（14.6–16[49–51, 89], , 其中 16 为推荐值 [51]）。迄今为止，唯一与实验相符的计算是 Zhang 和 Mitroy 的随机变分计算 [52]（键长为 $R = 1.4$ 原子单位时为 14.6，键长为 $R = 1.45$ 原子单位时为 15.7）。我们分别得到的 14.9 和 15.7，与随机变分法和实验结果几乎完全一致，达成了共识，也表明多体理论能够准确描述关联。根据对 $Z_{\rm eff}(k)$ 的拟合，有效确定的散射长度为 $a \sim 1/2\kappa = -2.72$，与精确的收敛密耦和随机变分计算结果相比，误差为 <10%（见补充材料表I）。

对于 N_2, , 我们所知的唯一一种从头算 计算是 Schwinger多通道法计算，其结果为 $Z_{\rm eff}$ =8。96 [30, 48], , 而推荐的测量值为 30.8±0。2 [51]。相比之下，我们计算得到的 30.5 与实验结果高度吻合，表明我们恰当地考虑了会增强 $Z_{\rm eff}$的关联效应，也与近期的模型势计算 [42]一致。我们发现，键长增加 2%会使 $Z_{\rm eff}$增加 ~ 5%。我们发现，来自电离能分别为 40.67 eV、20.91 eV、17.34 eV、17.10 eV 和 17.10 eV 的最高 5 个分子轨道 $a_{1g}a_{2u}a_{1g}2e_u$ 对 s波 $Z_{\rm eff}$ 的分数贡献分别为 0.06、0.24、0.28、0.21 和 0.21；也就是说，由于这些轨道与正电子波函数具有有利的重叠（该波函数在氮原子附近达到最大值），湮灭有相当一部分发生在最高占据分子轨道以下的分子轨道上。在束缚态 [22] 以及多原子分子大量的碎裂模式[8–11]中也观察到了这一规律。

对于 CH_4, , 在整个动量范围内，我们的结果与 Marler等人[90]测得的依赖于正电子动量的 $Z_{\rm eff}(k)$ 高度吻合，范围包括高达 $k \sim 0$。4 原子单位的动量；在此处， p 波也有贡献（不过，我们未能分辨 0.17 原子单位附近的结构）。我们的热化值$Z_{\rm eff} = 119$。2 低于测量值 140±0. 8 [49, 51],和模型势计算 [42] 的结果（后者使用可调参数），尤其是在动量较小时。我们发现，来自电离能为 304.92 eV 和 25.66 eV 的 $1a_1$、$2a_1$ 轨道，以及电离能为 14.83 eV 的 t_2轨道的分数贡献分别为 0.0025、0.15 和 0.281。CH_4^-较大的散射长度使得 $Z_{\rm eff}$ 在低动量下对关联势强度非常敏感（因为 $\kappa \sim 1/2a \ll 1$）。我们评估了基组的收敛性，将幽灵原子数从 12 增至 20，并将基函数从 TZ 增至 QZ，发现结果仅增加 5%（见补充材料图 S2）。我们纳入了角动量最高达$l = 4$的函数：尽管不同中心的基函数组合后可有效提供更高的角动量 [98], , 但这可能不足以使虚正电子素图 [99]收敛。此外，湮灭顶点增强因子（由针对原子 [63, 67]的从头算 计算确定）可能低估离域分子轨道的真实短程增强，尤其是因为正电子可以探测间隙区域中的电子密度，而这些区域的核间排斥较弱 [100]。计算分子的顶点增强因子极具挑战性，超出了本研究的范围。值得进一步开展针对 CH_4 的理论和实验研究。

总结与展望.—对正电子-分子湮灭率进行精确的从头算已证明是一项艰巨的难题，量子化学方法的努力屡屡受挫，除最简单的分子 H_2, 外几乎无一例外；对于 H_2, , 也只有一项随机变分计算与实验结果相符。在本研究中，我们发展了多体理论，并将其用于计算 H_2, 、N_2 和 C H_4中的正电子散射性质及湮灭率。我们阐明了关联的影响。对于湮灭率 $Z_{\rm eff}$，在 H_2,中，我们通过重现基准随机变分结果展示了该方法的能力，从而使结果与实验达成一致。此外，对于 N_2 和 CH_4 ，计算结果与实验总体上也高度吻合（不过，后者仍需进一步的理论和实验研究）。

多体方法给出的正电子-分子关联势可纳入 a T-矩阵（例如参见 [57, 101–104]或 Schwinger多通道法 [28–35] 方法），以便对较大的分子进行计算，并且应能始终保持良好的精度。该框架为湮灭 γ谱的多体描述以及非弹性散射（包括正电子素形成）[57, 105, 106], 提供了基础，也可用于描述电子和振动自由度之间的耦合 [107]（值得一提的是，近来紧密收敛耦合方法在 H_2 [108] 电子散射中的出色成果），从而对正电子束缚分子中的共振湮灭和散射进行从头算 [1]。

致谢。—感谢 Mike Charlton、Cliff Surko、James Danielson、Jack Cassidy 和 Sarah Gregg 提供有益的

讨论，并感谢 Gleb Gribakin 和 Andrew Swann 对稿件提出的宝贵意见。本研究获得欧洲研究委员会项目 804383“ANTI-ATOM”的资助，并使用了由工程与物理科学研究委员会资助的北爱尔兰高性能计算服务（EP/T022175）以及 ARCHER2英国国家超级计算服务。

* d.green@qub.ac.uk † 共同第一作者。[1] G. F. Gribakin、J. A. Young 和 C. M. Surko，《正电子-分子相互作用：共振附着、湮灭与束缚态》，《现代物理评论》82，2557（2010）。[2] C. M. Surko 和 F. A. Gianturco 编，《反物质化学与物理学的新方向》（Springer Dordrecht，2001）。[3] A. R. Swann 和 G. F. Gribakin，《分子组成与构象对烷烃中正电子束缚和湮灭的影响》，《化学物理学杂志》153，184311（2020）。[4] J. R. Danielson、D. H. E. Dubin、R. G. Greaves 和 C. M. Surko，《正电子科学研究中的等离子体与基于囚禁的技术》，《现代物理评论》87，247（2015）。[5] J. Fajans 和 C. M. Surko，《反物质科学研究中的等离子体与基于囚禁的技术》，Phys. Plasmas 27，030601（2020）。[6] C. J. Baker、W. Bertsche、A. Capra、C. L. Cesar、M. Charlton、A. C. Mathad、S. Eriksson、A. Evans、N. Evetts、S. Fabbri、J. Fajans、T. Friesen、M. C. Fujiwara、P. Grandemange、P. Granum、J. S. Hangst、M. E. Hayden、D. Hodgkinson、C. A. Isaac、M. A. Johnson、J. M. Jones、S. A. Jones、S. Jonsell、L. Kurchaninov、N. Madsen、D. Maxwell、J. T. K. McKenna、S. Menary、T. Momose、P. Mullan、K. Olchanski、A. Olin、J. Peszka、A. Powell、P. Pusa、C. Ø. Rasmussen、F. Robicheaux、R. L. Sacramento、M. Sameed、E. Sarid、D. M. Silveira、G. Stutter、C. So、T. D. Tharp、R. I. Thompson、D. P. van der Werf 和 J. S. Wurtele，《将正电子共振冷却至低温温度以制备反氢》，Nature Commun. 12，6139（2021）。[7] A. R. Swann 和 D. G. Green，《CF4和氮气气体中冷却正电子的麦氏化》，《物理评论快报》130，033001（2023）。[8] A. Passner、C. M. Surko、M. Leventhal 和 A. P. Mills，《正电子-分子共振引发的离子产生》，《物理评论A》39，3706（1989）。[9] O. H. Crawford，《正电子湮灭导致分子碎裂的机制》，《物理评论A》49，R3147（1994）。[10] L. D. Hulett Jr.、J. Xu、S. A. McLuckey、T. A. Lewis 和 D. M. Schrader，《慢正电子对有机分子的电离》，Can. J. Phys. 74，411（1996）。[11] J. Xu、L. D. Hulett、T. A. Lewis、D. L. Donohue、S. A. McLuckey 和 O. H. Crawford，《正电子-电子湮灭时分子内的能量沉积》，《物理评论A》49，R3151（1994）。[12] F. Blanco、A. Muñoz、D. Almeida、F. Ferreira da Silva、P. Limão-Vieira、M. C. Fuss、A. G. Sanz 和 G. García，《模拟生物相关介质中的低能电子和正电子径迹》，《欧洲物理学杂志D》67，199（2013）。[13] R. White、W. Tattersall、G. Boyle、R. Robson、S. Dujko、Z. Petrovic、A. Bankovic、M. Brunger、J. Sullivan、S. Buckman 和 G. Garcia，《与生物相关的气体和软凝聚态系统中的低能电子和正电子输运》，Appl. Radiat. Isoptopes 83，77（2014）。[14] G. J. Boyle、W. J. Tattersall、D. G. Cocks、S. Dujko 和 R. D. White，《气体中正电子碰撞电离的动理论》，《物理评论A》**91**, 052710 (2015).

[15] B. Boudaïffa, P. Cloutier, D. Hunting, M. A. Huels 和 L. Sanche，《低能（3 至 20 eV）电子共振形成 DNA 链断裂》，《科学》287，1658（2000）。[16] I. Baccarelli、I. Bald、F. A. Gianturco、E. Illenberger 和 J. Kopyra，《电子诱导的 DNA 及其组分损伤：实验与理论模型》，《物理报告》508，1（2011）。[17] R. L. Wahal，《正电子发射断层显像的原理与实践》（Lippincott, Williams and Wilkins，费城，2008年）。[18] R. J. Drachman，《正电子物理为何有趣》，《美国物理联合会会议论文集》360，369（1996）。[19] N. Prantzos、C. Boehm、A. Bykov、R. Diehl、K. Ferrière、N. Guessoum、P. Jean、J. Knoedlseder、A. Marcowith、I. Moskalenko、A. Strong 和 G. Weidenspointner，《星系中正电子湮灭产生的511千电子伏发射》，《现代物理评论》83，1001（2011）。[20] V. V. Flambaum 和 I. B. Samsonov，《夸克团块暗物质模型中物质—反物质湮灭产生的辐射》，Phys. Rev. D 104，063042（2021）。[21] M. J. Puska 和 R. M. Nieminen，《固体中及固体表面上的正电子理论》，《现代物理评论》66，841（1994）。[22] J. Hofierka、B. Cunningham、C. M. Rawlins、C. H. Patterson 和 D. G. Green，《正电子束缚于多原子分子的多体理论》，《自然》606，688（2022）。[23] J. Tennyson 和 L. Morgan，《采用 R 矩阵方法研究低能正电子-一氧化碳碰撞中的转动与极化效应》，《物理学杂志B》20，L641（1987）。[24] K. L. Baluja、R. Zhang、J. Franz 和 J. Tennyson，《低能正电子与水分子的碰撞：弹性散射和转动非弹性散射》，《物理学杂志B》40，3515（2007）。[25] R. Zhang、K. L. Baluja、J. Franz 和 J. Tennyson，《正电子与氢分子的碰撞：使用含赝态的 *R*矩阵方法计算截面和湮灭参数》，《物理学杂志B》44，035203（2011）。[26] D. Edwards、D. Stevens、Z. Cheong、V. Graves、J. D. Gorfinkiel、F. Blanco、G. Garcia、M. J. Brunger、R. D. White 和 J. P. Sullivan，《正电子对吡嗪的散射》，《物理评论A》104，042807（2021）。[27] V. Graves 和 J. D. Gorfinkiel，《吡嗪的弹性电子和正电子散射的 R 矩阵计算：极化描述的影响》，《欧洲物理学杂志D》76，43（2022）。[28] J. S. E. Germano 和 M. A. P. Lima，《正电子-分子散射的 Schwinger 多通道方法》，《物理评论A》47，3976（1993）。[29] E. P. da Silva、J. S. E. Germano 和 M. A. P. Lima，《Schwinger 多通道方法中的正电子散射有效电子数 Zeff》，《物理评论A》49，R1527（1994）。[30] C. R. de Carvalho、M. T. N. Varella、M. A. Lima、E. P. da Silva 和 J. S. E. Germano，《Schwinger 多通道方法在正电子-分子散射研究中的进展》，《核仪器与方法B》171，33（2000）。[31] S. d'A. Sanchez、F. Arretche、M. T. do N. Varella 和 M. A. P. Lima，《低能正电子对六氟化硫和二氧化碳的散射》，《物理学文稿》110，276（2004）。[32] A. Zecca、L. Chiari、E. Trainotti、A. Sarkar、S. d'A. Sanchez、M. H. F. Bettega、M. T. do N. Varella、M. A. P. Lima 和 M. J. Brunger，《正电子对甲烷的散射》，《物理评论A》85，012707（2012）。[33] E. M. de Oliveira、S. d'A Sanchez、M. A. P. Lima 和 M. T. do N Varelkv，《低能正电子对一氧化碳的散射》，《物理学杂志：会议系列》388，072006（2012）。[34] A. S. Barbosa，S. d. Sanchez，和 M. H. F. Bettega，界

态：丙二烯正电子散射中的束缚态，《物理评论A》96，062706（2017）。[35] M. O. Silva、G. M. Moreira、M. H. F. Bettega和S. d. Sanchez，甲酰胺分子的电子和正电子散射，《物理化学杂志A》124，6009（2020）。[36] E. A. G. Armour、D. J. Baker和M. Plummer，低能e σ u+对称性下最低分波的详细计算，《物理学杂志B：原子、分子与光学物理》22，3097（1989）。[37] E. A. G. Armour、D. J. Baker和M. Plummer，采用Kohn变分法对低能e+-氢分子散射的理论处理，《物理学杂志B》23，3057（1990）。[38] J. Cooper和E. Armour，正电子与氢分子极低能散射的计算，《核仪器与方法B》266，452（2008）。[39] J. N. Cooper、E. A. G. Armour和M. Plummer，准确靶波函数对于变分计算(e^+–H2)散射的重要性，《物理学杂志B》41，245201（2008）。[40] E. A. G. Armour、J. N. Cooper、M. R. Gregory、S. Jonsell、M. Plummer和A. C. Todd，低能正电子-氢分子及氦-反氢散射的详细计算，《物理学会议系列》199，012007（2010）。[41] D. D. Reid、W. B. Klann和J. M. Wadehra，低能至中能正电子与氢分子的散射，《物理评论A》70，062714（2004）。[42] A. R. Swann和G. F. Gribakin，使用高斯基组对原子和小分子的正电子束缚、散射及湮灭进行模型势计算，《物理评论A》101，022702 2020（）。[43] M. C. Zammit、D. V. Fursa和I. Bray，正电子分子散射的收敛近似耦合形式，《物理评论A》87，020701（2013）。[44] M. C. Zammit、D. V. Fursa、J. S. Savage、I. Bray、L. Chiari、A. Zecca和M. J. Brunger，正电子与氢分子散射的绝热核计算，《物理评论A》95，022707 2017（）。[45] M. J. Brunger、S. J. Buckman和K. Ratnavelu，分子正电子散射：用于正电子输运研究和理论基准检验的实验截面汇编，《物理化学参考数据杂志》46，023102（2017）。[46] 对于分子，波函数还取决于核坐标。本文所研究的分子不会束缚正电子，因此我们在固定核近似下计算直接（非共振）湮灭率。[47] E. A. G. Armour和D. J. Baker，低能正电子-氢分子散射的 Zeff改进理论值，《物理学杂志B》19，L871（1986）。[48] M. T. N. Varella、C. R. de Carvalho和M. A. Lima，Schwinger多通道法（SMC）对 Zeff的计算结果偏差达 Z倍，《核仪器与方法B》192，225（2002）。[49] G. L. Wright、M. Charlton、G. Clark、T. C. Griffith和G. R. Heyland，氢分子、二氧化碳和甲烷中的正电子寿命参数，《物理学杂志B》16，4065（1983）。[50] G. Laricchia、M. Charlton、C. D. Beling和T. C. Griffith，77至297 K温度范围内氢气中正电子湮灭和正电子素形成的密度依赖性，《物理学杂志B》20，1865（1987）。[51] M. Charlton、T. Giles、H. Lewis和D. P. van der Werf，小分子中的正电子湮灭，《物理学杂志B》46，195001（2013）。[52] J. Y. Zhang和J. Mitroy，对正电子与氢、氦及氢分子零能散射的随机变分计算，《物理

《物理评论A》83，022711 (2011年)。[53] M. Y. Amusia、N. A. Cherepkov、L. V. Chernysheva 和 S. G. Shapiro，《慢正电子在氦上的弹性散射》，《物理学杂志B》9，L531 (1976)。[54] V. A. Dzuba、V. V. Flambaum、G. F. Gribakin 和 W. A. King，《正电子在稀有气体原子上的散射与湮灭的多体计算》，《物理学杂志B》29，3151 (1996)。[55] J. Schirmer、L. S. Cederbaum 和 O. Walter，《有限费米系统单粒子格林函数的新方法》，《物理评论A》28，1237 (1983)。[56] M. Müller 和 L. S. Cederbaum，《复合电子-正电子系统的多体理论》，《物理评论A》42，170 (1990)。[57] L. S. Cederbaum，《非电子射弹与电子靶之间弹性和非弹性散射的光学势》，《少体系统》21，211 (1996)。[58] M. Y. Amusia、N. A. Cherepkov 和 L. V. Chernysheva，《慢正电子在原子上的弹性散射》，《实验与理论物理学杂志》97，34 (2003)。[59] G. F. Gribakin 和 J. Ludlow，《正电子-原子相互作用的多体理论》，《物理评论A》70，032720 (2004)。[60] R. J. Bartlett 和 M. Musiał，《量子化学中的耦合簇理论》，《现代物理评论》79，291 (2007)。[61] V. A. Dzuba、V. V. Flambaum 和 G. F. Gribakin，《通过共振湮灭探测正电子-原子束缚态》，《物理评论快报》105，203401 (2010)。[62] D. G. Green、J. A. Ludlow 和 G. F. Gribakin，《正电子在稀有气体原子上的散射与湮灭》，《物理评论A》90，032712 (2014)。[63] D. G. Green 和 G. F. Gribakin，《稀有气体原子价轨道和芯轨道正电子湮灭的增强因子》，《化学与物理中量子系统的概念、方法与应用》，《理论化学与物理进展》31，243 (2018)。[64] M. Y. Amusia、V. K. Dolmatov 和 L. V. Chernysheva，《正电子在半填充壳层原子上的弹性散射》

* **54**, , 《物 185003 2021 理学杂志B}（）。[65] Y. Cheng、L. Y. Tang、J. Mitroy 和 M. S. Safronova，《低能电子-原子散射的全阶相对论多体理论》，《物理评论A》89，012701 (2014)。[66] D. G. Green 和 G. F. Gribakin，《正电子在类氢离子上的散射与湮灭》，《物理评论A》88，032708 (2013)。[67] D. G. Green 和 G. F. Gribakin，γ《正电子与芯电子湮灭的谱和增强因子》，《物理评论快报》114，093201 (2015)。[68] D. G. Green，《稀有气体中的正电子冷却与湮灭》，《物理评论快报》119，203403 (2017)。[69] D. G. Green，《通过湮灭 γ 谱探测稀有气体中的正电子冷却》，《物理评论快报》119，203404 (2017)。[70] D. G. Green、A. R. Swann 和 G. F. Gribakin，《正电子素-原子相互作用的多体理论》，《物理评论快报》120，183402 (2018)。[71] 我们所研究的分子不会束缚正电子，因此在这一计算层次上无需考虑振动与电子自由度的耦合。[72] J.-Y. Zhang、J. Mitroy 和 K. Varga，《正电子在零能量下从氢分子上的散射与湮灭》，《物理评论快报》103，223202 (2009)。[73] W. H. Dickhoff 和 D. V. Neck，《多体理论揭秘！——多体系统中量子力学的传播子描述——第2版》（世界科学出版社，新加坡，2008年）。[74] J. S. Bell 和 E. J. Squires，《形式光学模型》，《物理评论快报》3，96 (1959)。[75] 由于式（1）中的 Σ_ε 取决于所涉及赝态的能量，我们首先在致密能量网格上计算 Σ_E ，并

插值到赝态的能量处（见《补充信息》图1）。[76] 我们通过复现基于B样条的稀有气体原子散射结果，验证了代码的正确性 [109]。[77] A. Zecca、L. Chiari、A. Sarkar、K. L. Nixon 和 M. J. Brunger，《低能正电子在氢分子上的总截面》，《物理评论A》80, 032702 (2009)。[78] A. Zecca、L. Chiari、A. Sarkar 和 M. J. Brunger，《正电子在等电子分子氮气、一氧化碳和乙炔上的散射》，《新物理学杂志》13, 115001 (2011)。[79] M. Charlton、T. C. Griffith、G. R. Heyland 和 G. L. Wright，《低能正电子在分子气体氢气、氮气、二氧化碳、氧分子和甲烷中的总散射截面》，《物理学杂志B》16, 323 (1983)。[80] J. L. S. Lino、J. S. E. Germano、E. P. da Silva 和 M. A. P. Lima，《使用Schwinger多通道方法研究正电子与氢分子散射的弹性截面和湮灭参数》，《物理评论A》58, 3502 (1998)。[81] K. Fedus、J. Franz 和 G. P. Karwasz，《正电子在氢分子上的散射：实验和理论不确定性的分析》，《物理评论A》91, 062701 (2015)。[82] L. Ellis-Gibbings、F. Blanco 和 G. García，《正电子与氮分子和氧分子的相互作用：弹性、非弹性和总截面》，《欧洲物理学杂志D》73, 266 (2019)。[83] W. Tenfen、E. P. Seidel、M. V. Barp 和 F. Arretche，《高阶极化率与正电子前向散射问题：极低能区计算和测量截面的收敛》，《电子能谱学杂志》255, 147160 (2022)。[84] J. Franz，《用于计算正电子与原子和分子碰撞的正电子-电子关联极化势》，《欧洲物理学杂志D》71, 44 (2017)。[85] A. Jain 和 F. A. Gianturco，《利用新型正电子极化势研究低能正电子与甲烷和硅烷分子的碰撞》，《物理学杂志B》24, 2387 (1991)。[86] L. S. Dibyendu Mahato 和 R. Srivastava，《利用解析获得的静态关联极化势研究正电子轰击甲烷和硅烷的散射》，《原子》9, 113 (2021)。[87] O. Sueoka 和 S. Mori，《低能和中能正电子及电子与甲烷、乙烯和乙烷分子碰撞的总截面》，《物理学杂志B》19, 4035 (1986)。[88] M. S. Dababneh、Y.-F. Hsieh、W. E. Kauppila、C. K. Kwan、S. J. Smith、T. S. Stein 和 M. N. Uddin，《正电子和电子在氧分子、甲烷和六氟化硫上的散射总截面测量》，《物理评论A》38, 1207 (1988)。[89] J. D. McNutt、S. C. Sharma 和 R. D. Brisbon，《氢气和氢氖混合物中的正电子湮灭。I. 低能正电子》，《物理评论A》20, 347 (1979)。[90] J. Marler、L. Barnes、S. Gilbert、J. Sullivan、J. Young 和 C. Surko，《低能正电子与原子和分子相互作用的实验研究》，《核仪器与方法B》221, 84 (2004)。[91] E. A. G. Armour、J. N. Cooper、M. R. Gregory、S. Jonsell、M. Plummer 和 A. C. Todd，《低能正电子-氢分子及氦-反氢散射的详细计算》，《物理学杂志：会议系列》199, 012007 (2010)。[92] Σ（2）由图1（a）得到，其中W近似为$V\Pi(0)V$，这里 Π(0)是HF电子-正电子双粒子传播子）。见 [22] 扩展图1。[93]（F、κ、B 和 A）对于氢分子在键长为R = 1.4和 R = 1.45原子单位时，分别为（0.45, -0.184, 2.612, 0.002）和（0.454, -0.180, 2.719, -0.003）；（0.407, -0.116, 4.982, -0.007) 和 (0.411, -0.112, 5.075, -0.001) 对 N_2 使用键长长度分别为 R = 2.014 和 R = 2.068 原子单位；甲烷对应的数值为 (0.57, -0.056, 8.26, -0.03)。[94] J.-Y. Zhang、J. Mitroy 和 K. Varga，《正电子在零能量下从氢分子上的散射与湮灭》，《物理评论快报》103，223202（2009）。[95] F. Gianturco 和 T. Mukherjee，《简单分子气体中的正电子湮灭：振动效应研究》，《核仪器与方法B》171，17（2000），《低能正电子与正电子素物理》。[96] C. M. Surko、G. F. Gribakin 和 S. J. Buckman，《正电子与原子和分子的低能相互作用》，《物理学杂志B》38，R57（2005）。[97] D. G. Green、S. Saha、F. Wang、G. F. Gribakin 和 C. M. Surko，《正电子-原子相互作用对分子湮灭伽马能谱的影响》，《新物理学杂志》14，035021（2012）。[98] A. R. Swann 和 G. F. Gribakin，《多原子分子中正电子束缚与湮灭的计算》，《化学物理学杂志》149，244305（2018）。[99] 我们只能使用有限的计算资源，而且代码尚处于起步阶段。更强大的资源以及代码优化（包括利用点群对称性）将使更大规模的计算成为可能。[100] 我们计算得到（在 GW 水平下）最高占据分子轨道的垂直电离能为 14.8 eV，接近实验值 14.35 eV 以及针对电离能优化的计算结果（14.14–14.5 eV）[110, 111]：采用实验值只会使增强因子提高 1.04，不足以使理论结果与实验相符。[101] B. Schneider、H. S. Taylor 和 R. Yaris，《电子与原子和分子弹性散射的多体理论》，《物理评论A》1，855（1970）。[102] C. W. M. Jr、T. N. Rescigno 和 V. McKoy，《一种利用离散基函数计算低能电子-分子散射截面的简易方法》，《物理学杂志B》9，691（1976）。[103] A. Klonover 和 U. Kaldor，《包含极化效应的从头算电子-分子散射理论：氢分子的振动激发和振转激发》，《物理学杂志B》12，323（1979）。[104] M. Berman、O. Walter 和 L. S. Cederbaum，《光学势方法中的电子-分子散射：超越二阶》，《物理评论快报》50, 1979（1983）。[105] G. Csanak、H. S. Taylor 和 R. Yaris，《应用于电子与原子和分子散射的多体方法。II. 非弹性过程》，《物理评论A》3，1322（1971）。[106] L. S. Cederbaum，《多体靶非弹性散射的光学势》，《物理评论快报》85, 3072（2000）。[107] J. Brand、L. S. Cederbaum 和 H.-D. Meyer，《包含核动力学的电子-分子散射动力学格林函数与精确光学势》，《物理评论A》60，2983（1999）。[108] L. H. Scarlett、I. Bray 和 D. V. Fursa，《共振电子-分子散射的电子与振动密耦合方法》，《物理评论快报》127，223401（2021）。[109] J. Hofierka、C. M. Rawlins、B. Cunningham、C. H. Patterson 和 D. G. Green，《使用高斯基组和 EXCITON 计算稀有气体原子的散射与湮灭的多体理论》，+未发表（2023）。[110] M. J. van Setten、F. Caruso、S. Sharifzadeh、X. Ren、M. Scheffler、F. Liu、J. Lischner、L. Lin、J. R. Deslippe、S. G. Louie、C. Yang、F. Weigend、J. B. Neaton、F. Evers 和 P. Rinke，$GW100$：分子体系的 G_0W_0 基准测试，《化学理论与计算杂志》11, 5665（2015）。[111] F. Caruso、M. Dauth、M. J. van Setten 和 P. Rinke，GW 方法的基准测试：$GW100$ 测试集，《化学理论与计算杂志》12，5076（2016）。

补充材料 H_2, N_2 和 CH_4中正电子散射与湮灭的多体理论计算

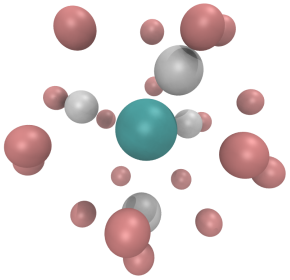
C.M.Rawlins†, [1] J.Hofierka†, [1] B. J. Cunningham, [1] C. H. Patterson, [2] 和 D. G. Green[1]*[1]贝尔法斯特女王大学数学与物理学院，*BT7 1NN*，北爱尔兰，英国[2]都柏林圣三一学院物理学院，爱尔兰都柏林 *2*（日期：2023年3月3日）

数值实现：基组的详细信息

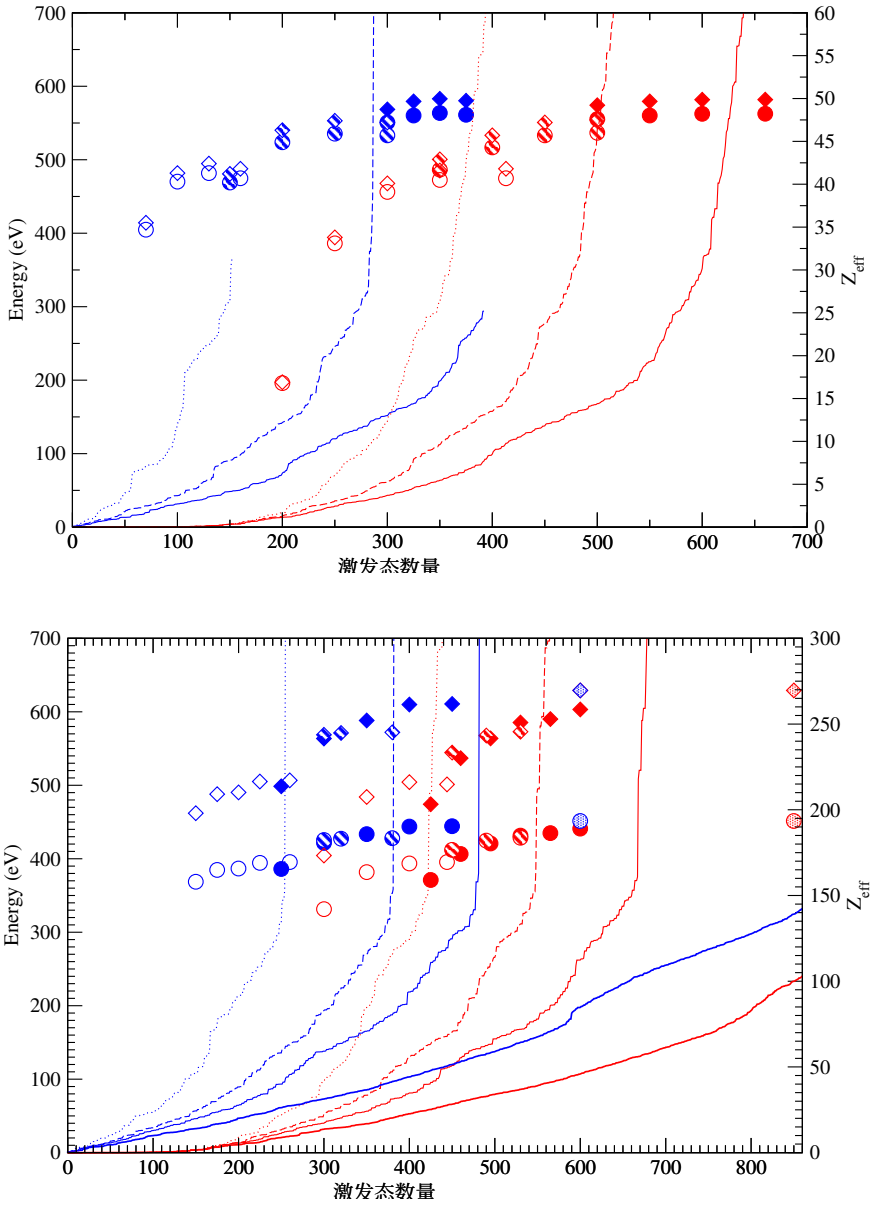
我们在 EXCITON+ code [1] [2] 中构造自能并求解 Dyson 方程。我们使用以原子为中心的 aug-cc-pVQZ Dunning基组 [3, 4]，从而能够准确确定包括极化率在内的电子结构。为了更准确地描述长程正电子诱导极化，我们在分子中心为电子和正电子各放置一个额外的基组：对于 H_2 和 N_2，电子基组使用氢的 aug-cc-pVTZ基组，正电子则使用弥散等比基组 19s17p16d15f；对于每个角动量 l，第 j 个高斯函数的指数给定为 $\zeta_j = \zeta_0\beta^{j-1}$，其中 $\beta = 2$、$\zeta_0 = 10^{-5}$用于 $l = 0-1$，$\zeta_0 = 10^{-4}$用于 $l = 2-3$。对于 CH_4，我们将弥散等比基组放置在中心碳原子上。此外，为了更准确地描述虚拟正电子素形成过程——该过程发生在距离分子几 a.u. 的位置，并且需要较大的角动量（以解析电子-正电子距离并描述激发态正电子素）——我们在围绕分子的“幽灵”中心上，为电子和正电子函数分别放置额外的氢的 aug-cc-pVTZ基组。对于 H_2 和 N_2，我们在正二十面体的顶点上放置了 12 个幽灵原子；其外接球半径分别为 2 和 3 a.u.，球心位于分子中心。对于 CH_4，我们还考察了放置在正十二面体顶点上的 20 个幽灵原子，它们与分子中心的距离为 3 a.u.（如图 S1 所示）。此外，对于 CH_4，我们还考察了另一种方锥形帽状排列，其中每个幽灵原子距氢原子 1° A，结果仅改善了 0.5%。最后，我们还将 20 个幽灵中心上的 aug-cc-pVTZ基组升级为 QZ，使 Z_{eff} 结果仅增加约 1%。我们评估了虚态数目方面的收敛性：参见例如补充图S2，该图显示了对于 N_2 和 CH_4，Z_{eff} 和 Z_{eff} 随电子基组大小和正电子基组大小变化的收敛性。

效应大小规律 关联对相移、弹性散射截面和 Z_{eff}

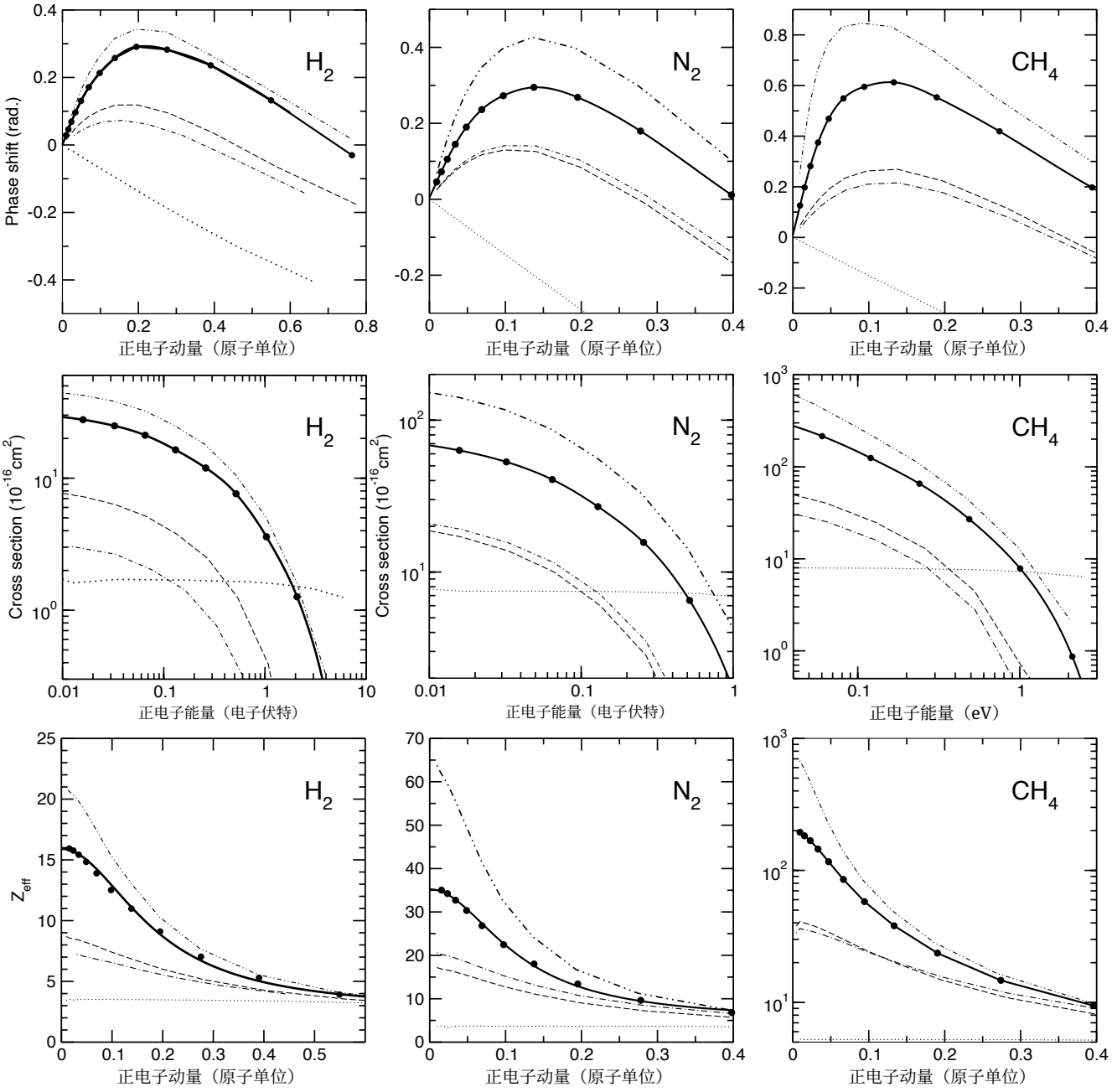
对于所有分子，图中展示了描述正电子-分子关联的各种图示（类似于正文图1）对相移、截面和 Z_{eff} 的影响。有一点需要注意：对于 H_2 和甲烷，泡内吸引性电子-空穴相互作用的影响（该相互作用包含在 *GW*@BSE 计算中）占主导地位，超过了 N_2，中的排斥性电子屏蔽，这意味着与裸自能Σ^2相比，关联势更具吸引性。在 N_2 中则发现了相反的情况。



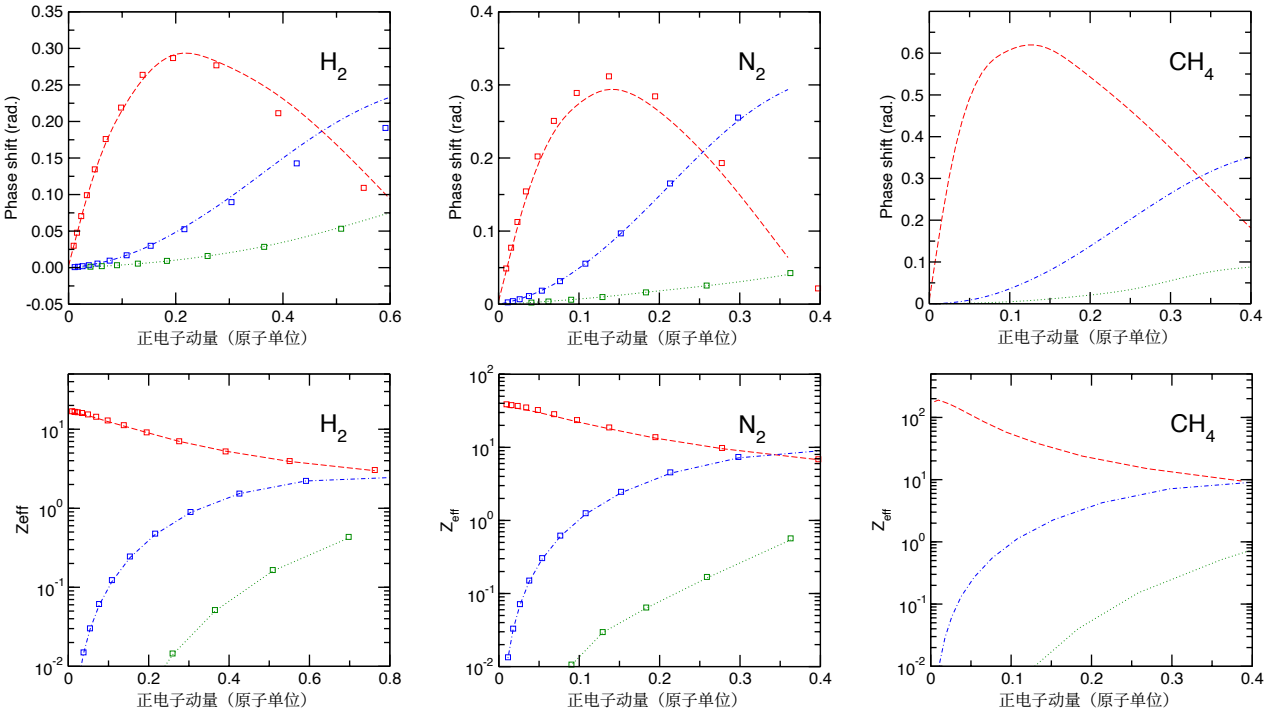
补充图1。甲烷展示了原子和20个“ghost”中心（浅红色）的所在位置，我们在这些中心上放置基组。ghost中心位于正十二面体的顶点上，其外接球半径为3原子单位。



补充图 2 Z 2 4 Z k =。N 0.053 $\bar{Z}$ GW ±Γ 1（上）和 CH（下）中 eff 随电子和正电子基组大小的收敛性。图中给出了相对于纳入基组的电子（蓝色）和正电子（红色）Hartree-Fock 分子轨道数量计算的、使用 @BSE 级别的正电子-分子自能计算得到的 eff（.）（圆形）和 eff（菱形）的数值，即仅包含主论文图（a）和图 1（b）的贡献； Λ block 的收敛速度更快。改变正电子（电子）基组大小时，电子（正电子）态的数量保持在最大值。空心符号和点线表示使用单个幽灵原子（位于质心）进行计算的结果，带条纹的符号和虚线表示使用另外 6 个幽灵原子（距质心 3 原子单位）进行计算的结果，实线和实心符号表示使用 12 个幽灵原子（采用氢 aug-cc-pVTZ 基组）进行计算的结果。对于甲烷，还显示了使用 20 个幽灵基组中心和氢 aug-cc-pVQZ 基函数得到的另一项结果，其中点状符号表示（Zeff），粗线表示（各态的能量）。最终计算使用了 850 个正电子态和 595 个电子态。这对应于对维数为 505,750 的对称矩阵进行对角化，并使用 ARCHER2 的 40 个高内存节点完成（最多使用）17 TB RAM。



补充图3. 正电子-分子关联的影响。采用不同近似处理正电子-分子自能时，氢分子、氮气和甲烷的 s 波相移、截面和归一化湮没率 Zeff：Hartree-Fock（黑色点线）； Σ(2)（黑色点划线）； GW（BSE 层次，黑色虚线）； $GW+\Gamma$（黑色点点划线）；以及 $GW+\Gamma+\Lambda$ 层次（粗实线；黑色实心圆表示离散数据）。对于 Zeff，实线是对正文所述函数形式的拟合。



补充图4. 部分波贡献及对键长的敏感性。计算得到的 s（红色）、p（蓝色）和 d 波（绿色）相移，以及氢分子、氮气和甲烷的归一化湮灭率 Zeff。氢分子的计算采用键长 $R = 1.40$（线条）和 $R = 1.45$ 原子单位（符号）。氮气的计算采用键长 $R = 2.014$ 原子单位（线条）和 $R = 2.068$ 原子单位（符号）。

散射长度

在补充表I 中，我们给出了通过拟合 a 得到的计算散射长度 $k \to 0$ 相移与有效程理论展开式 [5]

$$\tan\delta_0 = -ak\left[1 - \frac{\pi\alpha k}{3a} - \frac{4\alpha k^2}{3}\ln\left(C\frac{\sqrt{\alpha}k}{4}\right)\right]^{-1} \tag{1}$$

其中 α 是分子的偶极　极化率（此处计算值分别为 5.05、11.08 和 15.72，对应氢$_2$, 氮$_2$ 和甲烷$_4$,　　）.

补充表I。根据公式（1）计算得到的散射长度（原子单位）。

	方程（1）	$a \sim 1/2\kappa_a$	其他计算
H_2	-3.07	-2.72	-2.39[b], -2.49[c], -2.57[d], -2.06[e], -2.2[f]
N_2	-4.89	-4.31	-4.6±0.1[b], -4.64[g]
CH_4	-13.4	-8.9	-17±1 [b], -7.4[h], -13.0[i]

a 根据湮灭率拟合确定 Z_{eff}（见正文）。b 模型势 [6] c 收敛密耦（CCC）计算 [7]。d 随机变分计算 [8]。e 含赝态的分子 R 矩阵 [9]。f Kohn 变分“模型法”计算 [10, 11]。g 修正有效程 [12]。h Schwinger多通道法 [13]。i 半经验方法 [14]。

[1] J. Hofierka、B. Cunningham、C. M. Rawlins、C. H. Patterson 和 D. G. Green，《多体理论对多原子分子正电子束缚的研究》，《自然》606，688（2022年）。[2] 我们通过重现基于 B 样条的稀有气体原子散射多体理论结果，验证了代码的正确性 [15]。[3] T. H. Dunning，《用于关联分子计算的高斯基组 I：硼至氖原子及氢》，《化学物理学杂志》90，1007（1989年）。[4] R. A. Kendall、T. H. Dunning 和 R. J. Harrison，《重新审视第一周期原子的电子亲和能：系统基组与波函数》，《化学物理学杂志》96，6796（1992年）。[5] L. Spruch、T. F. O'Malley 和 L. Rosenberg，《长程势存在时对有效程理论的修正》，《物理评论快报》5，375（1960年）。[6] A. R. Swann 和 G. F. Gribakin，《使用高斯基组对原子和小分子的正电子束缚、散射与湮灭进行模型势计算》，《物理评论A》101，022702（2020年）。[7] M. C. Zammit、D. V. Fursa、J. S. Savage、I. Bray、L. Chiari、A. Zecca 和 M. J. Brunger，《正电子与氢分子散射的绝热核计算》，《物理评论A》95，022707（2017年）。[8] J. Y. Zhang 和 J. Mitroy，《H、He 和氢分子的零能正电子散射随机变分计算》，《物理评论A》83，022711（2011年）。[9] R. Zhang、K. L. Baluja、J. Franz 和 J. Tennyson，《正电子与氢分子的碰撞：使用含赝态 *R*矩阵方法计算截面和湮灭参数》，《物理学杂志B》44，035203（2011年）。[10] E. A. G. Armour 和 D. J. Baker，《低能正电子-氢分子散射的 Zeff 理论值改进》，《物理学杂志B》19，L871（1986年）。[11] J. N. Cooper、E. A. G. Armour 和 M. Plummer，《准确靶波函数在变分计算（e^+–H2）散射中的重要性》，《物理学杂志B》41，245201（2008年）。[12] Z. Idziaszek 和 G. Karwasz，《修正有效程理论对正电子-原子和正电子-分子散射的适用性》，《物理评论A》73，064701（2006年）。[13] A. Zecca、L. Chiari、E. Trainotti、A. Sarkar、S. d'A. Sanchez、M. H. F. Bettega、M. T. do N. Varella、M. A. P. Lima 和 M. J. Brunger，《正电子与甲烷散射》，《物理评论A》85，012707（2012年）。[14] Y. Frongillo、B. Plenkiewicz、J.-P. Jay-Gerin 和 A. Jain，《简单分子流体中准自由超额电子态与正电子态的比较：甲烷和硅烷》，《物理评论E》50，4754（1994年）。[15] J. Hofierka、C. M. Rawlins、B. Cunningham、C. H. Patterson 和 D. G. Green，《使用 EXCITON+ 中的高斯基组对稀有气体原子散射与湮灭进行多体理论计算》，未发表（2023年）。