# 超冷分子碰撞与化学反应中纠缠产生量化的通用框架

Adrien Devolder[1], Paul Brumer[1] 和 Timur V. Tscherbul[21]多伦多大学化学系化学物理理论组及量子信息与量子控制中心，多伦多，安大略省 *M5S 3H6*，加拿大[2]内华达大学雷诺分校物理系，美国内华达州雷诺市，*89557*(日期：2026年1月23日)

纠缠是量子力学的标志性特征，由分子系统间的相互作用自然产生。然而，分子碰撞和化学反应产物中纠缠的确切性质及其量化方式，迄今仍鲜有研究。在此，我们表明，碰撞分子的外部（运动）与内部自由度之间的耦合，会产生多种形式的产物态纠缠：离散–离散、连续–连续以及混合离散–连续纠缠。我们建立了一个通用理论框架，可直接根据散射 S 矩阵元量化这些纠缠形式，并发现了一类新型纠缠态——多模混合猫态，它们具有多模离散–连续纠缠。尽管该形式体系适用于任意碰撞能量，我们以超冷和冷区间中的非弹性铷 + 氟化锶及铷 + 氟化锶$^+$ 碰撞，以及化学反应氟 + 氘化氢→ 氟化氢 + 氘、氟化氘 + 氢为例进行说明。我们证明，在磁费什巴赫共振附近可以有效控制纠缠，为在超冷分子碰撞中精确调控产物态纠缠生成铺平了道路。

## I. 引言

超冷分子气体的制备、俘获和相干操控方面的最新实验进展，为研究化学中的量子现象开辟了广阔前景。尤其是，量子纠缠被广泛认为是量子物理学中一种显著且违反直觉的特征[1–4], ，它在分子相互作用 [5–8], 、光解 [9], 、光电离 [10]和化学反应 [11], 过程中自然涌现，并分布于电子、振动、转动、自旋和平动自由度之间。利用纠缠所体现的分子间非局域量子关联，有望实现对化学反应的稳健相干控制 [12–15], 、相干多体化学 [16], ，并生成纠缠反应产物对 [17], 用于例如量子隐形传态实验 [18]、量子与引力物理学的基础检验 [19, 20], 以及基于量子干涉的相干控制 [15]。

最近，研究人员通过光镊中的超冷 CaF 和 KRb 分子，在实验上实现了纠缠分子对的制备 [5–8]。在这些实验中，分子被保持在较大的分子间距（$R \simeq$500 nm）下，且仅通过微弱的长程电偶极相互作用 [21]发生相互作用。这排除了绝大多数双分子碰撞和化学反应；这些过程发生在近距离范围内，并由深势阱、强各向异性的分子间相互作用介导。尽管这些过程也能在碰撞/反应产物之间产生有用的纠缠[17], ，但如何对这种“化学产生的”纠缠进行分类、量化、观测和利用，仍不明确[22]。

以往的研究主要关注于制备弹性 [23–28] 和自旋交换碰撞 [29–31]中的双原子纠缠态。弹性碰撞能够在无结构原子的运动自由度之间产生连续变量的、类似爱因斯坦–波多尔斯基–罗森（EPR）的纠缠 [23, 32]。正如 Wang 和 Koch[28], 最近在开创性研究中所展示的，这种纠缠在平面波初态极限下会消失，其大小与积分散射截面呈线性关系，并且在形状共振附近会增强。Gao 等人 提出，可以观测 NO + $O_2$ 碰撞 [33]中转动角动量之间的量子关联。通过一系列精妙的相互作用玻色–爱因斯坦凝聚体实验，研究人员已观测到原子系综中的二体和多体纠缠 [19, 34–38]。最近，人们制备出了在动量空间和内禀（自旋）自由度上纠缠的亚稳态氦原子对 [20], ，这可用于精密检验引力效应对量子态的影响。

然而，超冷分子碰撞和化学反应产生的转动、振动、精细结构及超精细结构自由度之间的纠缠，仍有待探索。与简单的原子碰撞相比，分子碰撞带来了独特的挑战与机遇，其高度复杂的量子动力学由数量庞大的转动-振动态、精细结构态和超精细态之间的耦合所介导，而这些状态又受到强各向异性分子间相互作用的耦合 [39]。这种复杂动力学往往会导致原子重排，产生反应产物，并持续带来对量子反应动力学进行理论理解的挑战 [39, 40]。

在此，我们提出一个全面的理论框架，用于探索、分类并量化双体分子碰撞和化学反应中产生的纠缠。我们发现，碰撞后纠

缠可分为三种不同类型，涉及反应产物的离散自由度和连续（运动）自由度。我们量化了这些纠缠类型在弹性、非弹性和反应性分子碰撞中的表现，并揭示了它们与支配碰撞事件的基本散射 S 矩阵之间的联系。我们还针对具有实验相关性的系统进行了严格的耦合通道计算，以阐明超冷原子-分子碰撞（如 Rb +SrF）和化学反应（如 F +HD $\rightarrow$ HF + D）所产生的纠缠能力。

我们的结果表明，非弹性和反应性分子碰撞可以成为产生纠缠产物对的强大途径，而且产物态中的纠缠程度对散射 $S$矩阵元的大小和相位十分敏感，使得人们能够以前所未有的细节探测碰撞复合物的波函数（如散射态层析[41, 42]）。我们进一步表明，超冷原子-分子碰撞产生的产物态纠缠可以通过外磁场进行高效调控。这些结果为在超冷分子碰撞和化学反应中产生、探索和利用量子纠缠开辟了新的机遇，并为研究分子过程中的量子效应提供了独特的实验室。

本文结构如下。第二节介绍分子碰撞和化学反应中产生的纠缠的分类框架。我们区分三种不同类型的纠缠，并在各自专门的章节中加以讨论：第三节讨论离散变量–离散变量（DV-DV）纠缠，第四节讨论连续变量–连续变量（CV-CV）纠缠，第五节讨论混合型离散变量–连续变量（DV-CV）纠缠。最后，第六节给出结论。

## II. 分子碰撞和化学反应产生的纠缠分类

考虑两个量子粒子 $A$ 和 $B$之间的二体碰撞，例如分子或原子，它们初始处于内态 $\alpha_0$ 和 $\beta_0$ （见图 1）

$$A(\alpha_0) + B(\beta_0) \rightarrow A(\alpha) + B(\beta). \tag{1}$$

碰撞发生后，粒子要么保持其内态不变（弹性碰撞，$\alpha = \alpha_0,\beta = \beta_0$），要么改变内态（非弹性碰撞，$\alpha \neq \alpha_0,\beta \neq \beta_0$）。另一种可能是，粒子在反应性碰撞中改变其化学身份。复合系统 $A-B$ （碰撞复合物）是一个双部量子系统，因此，碰撞中可能产生的各种纠缠类型，通常可根据该复合物完整希尔伯特空间的不同划分进行分类

$$\mathcal{H}^{inel}_{\text{full}} = \mathcal{H}^{int}_{A} \otimes \mathcal{H}^{ext}_{A} \otimes \mathcal{H}^{int}_{B} \otimes \mathcal{H}^{ext}_{B}, \tag{2}$$

其中，$\mathcal{H}^{int}_{A/B}$ 和 $\mathcal{H}^{ext}_{A/B}$ 分别是与粒子 $A$ 和 $B$的内部离散变量（DV）和外部连续变量（CV）自由度相关联的希尔伯特空间。在二体碰撞中，这些自由度会发生动态耦合，从而在碰撞产物的内部（DV-DV） [1], 与外部（CV-CV） [43], 自由度之间，以及内部与外部（DV-CV） [44, 45] 自由度之间产生纠缠。这三种纠缠构成了我们的纠缠分类框架的基础。

DV-DV 类型的纠缠常见于标准的基于 DV 的（数字）量子信息处理中 [3] ，与二分划分 $\mathcal{H}^{int}_{A} \otimes \mathcal{H}^{int}_{B}$相关，其中外部连续变量（CV）自由度被视为固定参数。这相当于将散射波函数投影到粒子 $A$ 和 $B$ 的位置本征态上（例如，通过探测它们的空间位置），并计算在后选择条件下内部态之间的纠缠。Shin 等人 *et al.* [19], 已通过实验演示了类似的测量策略，他们报告了超冷氦原子在二体碰撞后自旋自由度中的贝尔型关联。

或者，连续变量-连续变量纠缠 [43] 指的是在内态固定时的二分划分 $\mathcal{H}^{ext}_{A} \otimes \mathcal{H}^{ext}_{B}$。在此，将散射波函数投影到粒子 $A$ 和 $B$ 的特定内部本征态上（例如，通过探测这些本征态），并量化由此产生的外部自由度之间的纠缠。即使在弹性碰撞中也存在这种形式的纠缠，而且在这种情况下，这是唯一可能产生的纠缠类型。连续变量-连续变量纠缠的产生是总动量守恒的直接结果，而总动量守恒会使碰撞粒子的动量之间产生关联。尽管测量前各个粒子的动量未知，但根据总动量守恒，测量一个粒子的动量（或传播方向）即可唯一确定另一个粒子相应的动量。

最后，混合离散变量-连续变量纠缠 [44] 对应于二分划分 $(\mathcal{H}^{int}_{A} \otimes \mathcal{H}^{int}_{B}) \otimes (\mathcal{H}^{ext}_{A} \otimes \mathcal{H}^{ext}_{B})$。与前述情况不同，此处无需后选择：可以直接根据完整的出射散射态评估纠缠。混合纠缠源于能量守恒，它使相对动量的取值与粒子的内态相关联。尽管测量前粒子的内态及其相对动量均未知，但根据能量守恒，测量内态即可唯一确定相对动量的大小。

由于存在多种可能的产物排列，例如 $A + BC$、$AB + C$ 或 $AC + B$，反应碰撞中的纠缠分类本质上比纯非弹性过程中的分类更复杂

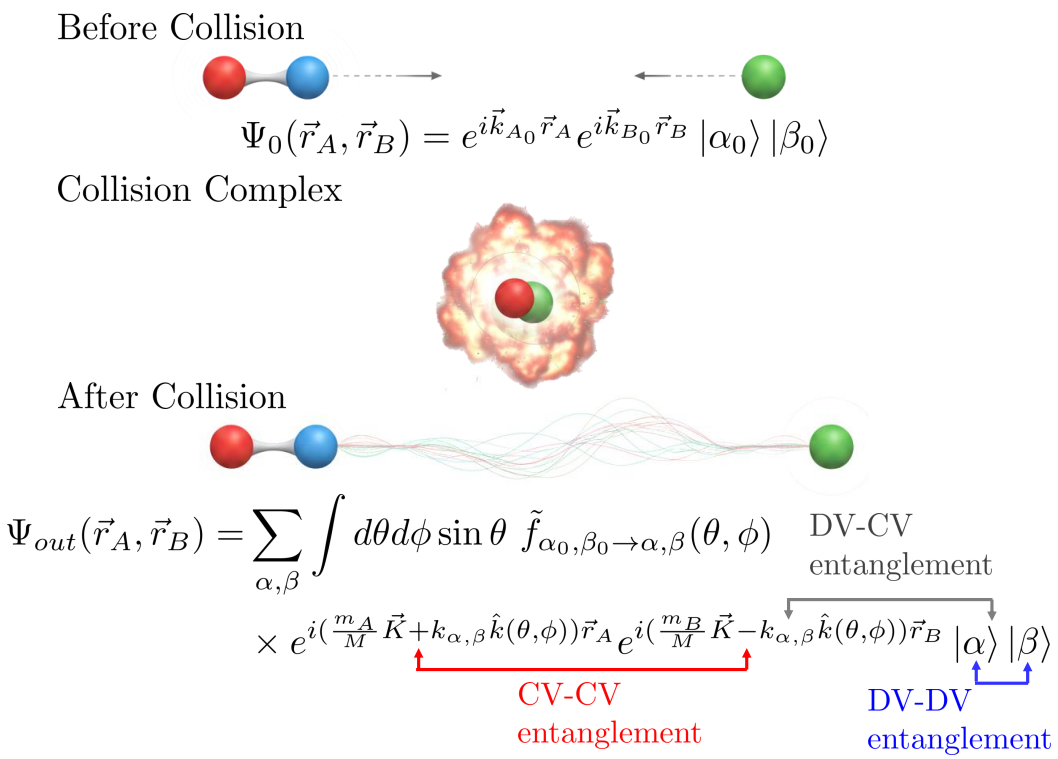


图1：碰撞过程中纠缠生成的示意图。碰撞前，粒子A和B分别处于内部态 $|\alpha_0\rangle_A$ 和 $|\beta_0\rangle_B$，其平动由平面波描述。此时，内外自由度彼此可分离，不存在纠缠。碰撞过程中，相互作用将内部自由度与平动自由度耦合起来。因此，碰撞后的波函数成为内部态与运动态的相干叠加，从而导致外部自由度与内部自由度之间产生纠缠。该框架能够识别三种不同类别的纠缠：离散变量–离散变量（DV–DV）、连续变量–连续变量（CV–CV），以及混合离散变量–连续变量（DV–CV）纠缠。

例如原子-双原子分子化学反应。在量子技术应用的背景下，相关的纠缠是特定化学反应产物之间的纠缠；因此，波函数需针对相应的产物排列进行后选择。对于每种排列，希尔伯特空间是产物分子的内部希尔伯特空间与外部希尔伯特空间的张量积，这与非弹性碰撞的情况类似。例如，对于排列 $A+BC$，希尔伯特空间可表示为 $\mathcal{H}_{AB+C} = \mathcal{H}^{int}_{AB} \otimes \mathcal{H}^{ext}_{AB} \otimes \mathcal{H}^{int}_{C} \otimes \mathcal{H}^{ext}_{C}$。在每个排列子空间内，DV-DV、连续变量-连续变量以及混合型 DV-CV 等不同类型的纠缠，均按照上述方式严格定义。例如，当发生反应 $A+BC \to AB+C$ 时，在对 $AB$ 和 $C$ 的内部态进行后选择后，计算 $AB$ 与 $C$ 之间的连续变量-连续变量纠缠。同样，还会评估 $AB$ 和 $C$ 的内外自由度之间的混合型 DV-CV 纠缠。

在接下来的章节中，我们将探讨并量化离散变量-离散变量、连续变量-连续变量以及离散变量-连续变量这几种纠缠类型如何在弹性、非弹性和反应性分子碰撞。

## III. 离散变量-离散变量纠缠

### A. 形式体系

此处，我们考察二体碰撞后散射粒子的内部态之间产生的离散变量-离散变量纠缠。为此，我们考虑一种符合探测方案：在粒子间距很大时，沿相反方向探测散射粒子 A 和 B，粒子 A 沿方向 $\hat{u}(\theta_f, \phi_f)$，粒子 B 沿方向 $-\hat{u}(\theta_f, \phi_f)$；也就是说，粒子 A 的角度为 $(\theta_f, \phi_f)$，粒子 B 的角度为 $(\pi-\theta_f, \phi_f+\pi)$。$\hat{u}(\theta_f, \phi_f)$ 是实验室坐标系中由极角和方位角 $(\theta_f, \phi_f)$ 指定方向上的单位向量。因此，后选择探测位置选为：$\vec{r}_{A,\ selec} = \frac{R_f}{2}\hat{u}(\theta_f, \phi_f)$ 和 $\vec{r}_{B,\ selec} = -\frac{R_f}{2}\hat{u}(\theta_f, \phi_f)$。

在这种符合后选择以及渐近大-$R$ 区域内，散射波函数可化简为（推导见补充材料 S2）

$$\Psi_{out}(R_f,\theta_f,\phi_f)=\frac{e^{iR_f\frac{m_A-m_B}{M}\vec{K}\hat{u}(\theta_f,\phi_f)}}{\sqrt{\frac{d\sigma(\theta_f,\phi_f)}{d\Omega}}}\sum_{\alpha,\beta}\sqrt{\frac{k_{\alpha,\beta}}{k_0}}f_{\alpha_0,\beta_0\to\alpha,\beta}(\theta_f,\phi_f)e^{ik_{\alpha\beta}R_f}\left|\alpha\right\rangle_A\left|\beta\right\rangle_B, \tag{3}$$

其中，$\left|\alpha_A\right|\beta_B$ 是 $R\to\infty$ 极限下 $A$ 和 $B$ 的内部态，可能对应于孤立分子的振动、转动、电子和核自旋态。方向（$\theta_f$，$\phi_f$）上的总微分截面记为 $\frac{d\sigma}{d\Omega}(\theta_f,\phi_f)$，而 $f_{\alpha_0,\beta_0\to\alpha,\beta}(\theta_f,\phi_f)$ 表示与跃迁 $\left|\alpha_0\right|\beta_0\to\left|\alpha\right|\beta_B$ 相关的散射振幅，其方向为（$\theta_f$，$\phi_f$）。此外，$k_0$ 是初始相对动量的大小，而当占据状态 $\left|\alpha_A\right|\beta_B$ 时，$k_{\alpha,\beta}$ 是散射后的相对动量值。$\vec{K}$ 是质心动量。$m_A$、$m_B$ 和 $M=m_A+m_B$ 分别表示粒子 $A$ 和 $B$ 的质量以及总质量。请注意，$R_f$、$\theta_f$ 和 $\phi_f$ 是后选择波函数的参数，而不是变量。

值得注意的是，只要探测方向（$\theta_f$，$\phi_f$）与初始传播方向不同，式（3）中的表达式便成立。在前向散射方向，散射部分 $\frac{i}{2\pi}\sqrt{k_{\alpha\beta}k_0}f_{\alpha_0,\beta_0\to\alpha,\beta}(\theta_f,\phi_f)$ 必须修正为 $\delta(\Omega-\Omega_0)+\frac{i}{2\pi}\sqrt{k_{\alpha\beta}k_0}f_{\alpha_0,\beta_0\to\alpha,\beta}(\theta_f,\phi_f)$ [46]。可以看到，非相互作用分量会显著降低所产生的纠缠。此外，δ函数的存在使计算变得复杂。对此，可以将初始散射态视为在动量空间中局域化的窄波包，并将δ函数正则化 [28]，如下文计算 CV-DV 纠缠时所做的那样。

根据式 (3) 中的后选择波函数，通过对粒子 $B$ 的内部态求迹，我们得到粒子 $A$ 的内部态约化密度矩阵 $\rho_{\alpha,\alpha'}$（推导细节见补充材料 S2）：

$$\rho_{\alpha,\alpha'}(R_f,\theta_f,\phi_f)=\frac{\sum_\beta\frac{\sqrt{k_{\alpha,\beta}k_{\alpha',\beta}}}{k_0}f_{\alpha_0,\beta_0\to\alpha,\beta}(\theta_f,\phi_f)f^*_{\alpha_0,\beta_0\to\alpha',\beta}(\theta_f,\phi_f)e^{i(k_{\alpha\beta}-k_{\alpha'\beta})R_f}}{\frac{d\sigma(\theta_f,\phi_f)}{d\Omega}}. \tag{4}$$

由于与粒子 $B$ 纠缠，求迹会导致部分相干性损失。这种退相干可通过纠缠熵进行定量描述，从而能够量化给定量子态 [1] 中的纠缠程度。具体而言，碰撞产物的内部离散变量自由度之间的纠缠熵 $S_{ent}^{int-int}$ 可表示为

$$S_{ent}^{int-int}(R_f,\theta_f,\phi_f)=-\left(\sum_i\lambda_i^{int-int}\log_2(\lambda_i^{int-int})\right), \tag{5}$$

其中，$\lambda_i^{int-int}$ 是式 (4) 中约化密度矩阵 $\rho_{\alpha,\alpha'}$ 的本征值。

值得注意的是，约化密度矩阵显式依赖于探测距离 $R_f$。因此，这种空间依赖性会影响其本征值，进而影响相应的纠缠熵。因子 $e^{i(k_{\alpha\beta}-k_{\alpha'\beta})R_f}$ 表示内部态之间的相对相位，该相位随探测距离而变化。这种相位仅出现在对应于不同内部能量的通道之间，因此在自由演化过程中，能量不同的内部态会积累不同的传播相位。

乍看之下，系统离开相互作用区域后纠缠仍会发生变化，这似乎有悖直觉。这种效应源于后选择过程，也是测量诱导纠缠的一个例子 [47]：当四个子系统彼此纠缠时，对其中两个子系统进行测量，可以改变其余两个子系统之间的纠缠。在当前情境中，外部（运动）自由度与内部自由度相互纠缠，而对外部坐标的测量会相应地改变内部态之间的纠缠。这一机制直接解释了约化密度矩阵对 $R_f$ 的依赖。

在某些特定情况下，可以得到 DV-DV纠缠熵的解析表达式。一个例子是两个量子比特之间的碰撞（例如二能级原子，或具有基态 $|0\rangle$ 和激发态 $|1\rangle$ 的分子）。在这种情况下，约化密度矩阵的式（4）变为：

$$\rho(R_f,\theta_f,\phi_f)=\frac{1}{\frac{d\sigma}{d\Omega}}\begin{pmatrix}\Sigma_0 & C\\ C^* & \Sigma_1\end{pmatrix}. \tag{6}$$

其中：

$$\Sigma_0(\theta_f,\phi_f)\equiv\frac{d\sigma_{00}}{d\Omega}+\frac{d\sigma_{01}}{d\Omega} \tag{7}$$

$$\Sigma_1(\theta_f,\phi_f)\equiv\frac{d\sigma_{10}}{d\Omega}+\frac{d\sigma_{11}}{d\Omega}. \tag{8}$$

and

$$C(R_f,\theta_f,\phi_f) \equiv \frac{1}{k_0}\Big[f_{00}f_{10}^{*}\,e^{i(k_{00}-k_{10})R_f}\sqrt{k_{00}k_{10}} + f_{01}f_{11}^{*}\,e^{i(k_{01}-k_{11})R_f}\sqrt{k_{01}k_{11}}\Big]. \tag{9}$$

此处， $f_{ij}$ 表示从初态到末态 $|i\rangle_A|j\rangle_B$ ($i,\ j$=0,1) 在后选择散射方向（$\theta_f,\ \phi_f$）上的散射振幅，而 $\frac{d\sigma_{ij}}{d}\Omega$ 是相应的微分截面。 $k_{ij}$ 表示散射后系统处于状态 $|i\rangle_A\overline{|j\rangle}_B$ 时相对动量的大小，而 $k_0$ 是初始相对动量的大小。

对式（6）进行对角化，可得本征值

$$\lambda_{1,2}^{int-int} = \frac{1\pm\sqrt{1-4\Delta}}{2}, \tag{10}$$

$$\Delta = \frac{1}{\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)^2}\left(\mathcal{D}_1 - \mathcal{D}_2\cos(\Phi)\right). \tag{11}$$

$$\mathcal{D}_1 = \frac{d\sigma_{11}}{d\Omega}\frac{d\sigma_{00}}{d\Omega} + \frac{d\sigma_{01}}{d\Omega}\frac{d\sigma_{10}}{d\Omega} \tag{12}$$

$$\mathcal{D}_2 = 2\sqrt{\frac{d\sigma_{00}}{d\Omega}\frac{d\sigma_{01}}{d\Omega}\frac{d\sigma_{10}}{d\Omega}\frac{d\sigma_{11}}{d\Omega}} \tag{13}$$

$$\Phi = \chi_{00}+\chi_{11}-\chi_{01}-\chi_{10}+(k_{00}+k_{11}-k_{01}-k_{10})R_f \tag{14}$$

其中， $\chi_{ij}$ 是相应散射振幅的相位。式（11）强调，离散态–离散态纠缠可以明确地依赖于散射振幅的相对相位；相比之下，积分截面仅取决于振幅的大小。因此，与相干控制实验类似 *[13],* 纠缠测量可以灵敏地探测$S$矩阵元的相位，从而获取通过标准截面测量无法获得的信息。

$R_f$依赖性也通过一个振荡项出现在式（11）的最后一项中。根据式（12）和式（13）的比值$\mathcal{D}_1/\mathcal{D}_2$，可以预测这种 $R$依赖调制的可见度。该比值可解释为乘积$\frac{d\sigma_{11}}{d}\Omega\ \frac{d\sigma_{00}}{d}\Omega$与$\frac{d\sigma_{01}}{d}\Omega\ \frac{d\sigma_{10}}{d}\Omega$的算术平均值和几何平均值之比。当该比值较大时，振荡项会受到强烈抑制，$R$依赖性变得可以忽略。要观测到距离依赖性，还要求动量失配 $\Delta k = k_{00}+k_{11}-k_{01}-k_{10}$非零。

另一种可解析处理的情形是：将后选择波函数表示为一种类似于施密特分解的形式，其中粒子的每个占据内态 $|\alpha_j\rangle_A$ 都与粒子的某个特定内态 $|\beta_j\rangle_B$ 唯一相关联

$$\Psi_{out}(R_f,\theta_f,\phi_f) = \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)^{-1}\sum_j\sqrt{\frac{k_{\alpha_j,\beta_j}}{k_0}}f_{\alpha_j,\beta_j}(\theta_f,\phi_f) \times e^{ik_{\alpha_j\beta_j}R_f}\,|\alpha_j\rangle_A\,|\beta_j\rangle_B\,. \tag{15}$$

在这种情况下，约化密度矩阵变为对角形式：

$$\rho_{\alpha_j,\alpha_j'}(R_f,\theta_f,\phi_f) = \frac{\frac{k_{\alpha_j,\beta_j}}{k_0}|f_{\alpha_0,\beta_0\to\alpha_j,\beta_j}|^2}{d\sigma/d\Omega}\delta_{\alpha_j,\alpha_j'} = \frac{d\sigma_{\alpha_j,\beta_j}/d\Omega}{d\sigma/d\Omega}\delta_{\alpha_j,\alpha_j'}. \tag{16}$$

因此，纠缠熵 $S_{ent}^{int-int}$可以直接根据态到态（$d\sigma_{\alpha_j,\ \beta_j}/d\Omega$）和总（$d\sigma/d\Omega$）微分截面计算

$$S_{ent}^{int-int}(\theta_f,\phi_f) = -\sum_j\left(\frac{d\sigma_{\alpha_j,\beta_j}/d\Omega}{d\sigma/d\Omega}\right)\log_2\left(\frac{d\sigma_{\alpha_j,\beta_j}/d\Omega}{d\sigma/d\Omega}\right). \tag{17}$$

一个具体例子是仅涉及自旋交换 $|0\rangle_A|1\rangle_B \leftrightarrow |1\rangle_A|0\rangle_B$ [13]的碰撞。在这种情形下，离散–离散纠缠可以用两个相关态到态微分截面（弹性跃迁和自旋交换跃迁）之比来表示 $\gamma = \frac{d\sigma_{01}}{d}\Omega\ /\frac{d\sigma_{10}}{d}\Omega$：

$$S_{ent}^{int-int}(\theta_f,\phi_f) = \frac{-\gamma}{1+\gamma}\log_2\left(\frac{\gamma}{1+\gamma}\right) - \frac{1}{1+\gamma}\log_2\left(\frac{1}{1+\gamma}\right), \tag{18}$$

当$\gamma\ =\ 1$时，纠缠达到最大值，这对应于微分截面相等；随着两个态到态微分截面之间的不平衡加剧，纠缠随之降低。请注意，这个表达式也可以根据上文讨论的量子比特-量子比特模型推导得出（见补充材料 S3）。

### B. 超冷铷 + 氟化锶和铷 + 锶$^+$ 碰撞中的离散变量-离散变量纠缠：内态依赖性与磁场调控

除上一节讨论的两个解析情形外，现实散射系统中的纠缠熵应通过对约化密度矩阵进行数值对角化来计算。本文考察超冷铷 +氟化锶和铷 + 锶$^+$ 碰撞中离散变量-离散变量纠缠的产生；这两种碰撞都是超冷分子动力学 [48, 49] 和混合离子 - 原子物理 [50–53] 中的基准系统。

我们首先量化在超冷氟化锶分子与 $^{87}$Rb原子的碰撞中产生的离散变量-离散变量纠缠

在 100 nK 下（S 矩阵散射计算的详细信息见补充材料 S8。）Rb原子和氟化锶分子均可通过激光冷却制备，并囚禁在光偶极阱中 [54–57]„ 这使 Rb + 氟化锶成为研究超冷原子-分子碰撞的量子动力学与控制的理想基准系统 [48, 49]。与之密切相关的 Rb + CaF[58], Na + NaLi [59], 和 K + NaK [60] 碰撞已在超低温下通过实验进行研究，并在 Na +NaLi 和 K + NaK 中观测到丰富的磁性 Feshbach 共振谱。

在转动振动基态下，氟化锶分子表现出两个超精细流形，分别对应总角动量量子数 $F = 0$, 1。 $^{87}$Rb原子的基态超精细结构由两个流形组成，其量子数为 $F = 1$, 2。在本研究中，我们按照能量递增的顺序标记这些内部超精细态 [49], ，例如氟化锶分子的 $|1\rangle_{\mathrm{SrF}} \ni |F = 0, m = 0\rangle$、$|2/3/4\rangle_{\mathrm{SrF}} \equiv |F = 1, m = -1/0/1\rangle$，以及Rb原子的 $|1/2/3\rangle_{\mathrm{Rb}} \equiv |F = 1, m = 1/0/-1\rangle$、$|4/5/6/7/8\rangle_{\mathrm{Rb}} \equiv |F = 2, m = -2/-1/0/1/2\rangle$。（注意，为简洁起见，同一超精细流形中的态归为一组；例如，$|3\rangle_{\mathrm{SrF}}$ 表示 $|F = 1, m = 0\rangle$ 态。）

我们针对若干初始内部态进行了量子散射计算，完整结果见补充材料 S7。下文将讨论与初态 $|2\rangle_{\mathrm{SrF}}|1\rangle_{\mathrm{Rb}}$ 和 $|3\rangle_{\mathrm{SrF}}|3\rangle_{\mathrm{Rb}}$ 对应的若干代表性案例。请注意，这些碰撞处于双s波区间（$\ell = 0 \to \ell' = 0$），因此微分截面与末态的相对取向无关（$\theta_f$, $\phi_f$）（若其与初始相对取向不同）。因此，可以通过积分截面分析碰撞后纠缠的程度。探测距离取为足够大，使得 $R_f = 10^{10}$ a.u..

对于初态 $|2\rangle_{\mathrm{SrF}}|1\rangle_{\mathrm{Rb}}$，它对应一种自旋交换情形：碰撞后仅末态 $|1\rangle_{\mathrm{SrF}}|2\rangle_{\mathrm{Rb}}$ ($\sigma_{21\to12} = 1843$ Å$^2$) 和 $|2\rangle_{\mathrm{SrF}}|1\rangle_{\mathrm{Rb}}$($\sigma_{21\to21} = 6892$ Å$^2$) 有布居。数值计算得到的纠缠熵为 0.74，接近最大值 1。这表明自旋交换碰撞对内部态具有很强的纠缠能力。该数值结果与使用截面比 $\gamma = 6892/1843 = 3.74$ 根据方程（18）得到的解析预测高度吻合。这个案例展示了一种情形：由于 $A$ 的每个内部态都与 $B$的某个特定内部态相关联，因此可以直接根据态到态截面推断纠缠。

对于初态$|3\rangle_{\mathrm{SrF}}|3\rangle_{\mathrm{Rb}}$，情况则有所不同：在超冷铷 +氟化锶碰撞中，态 $|1\rangle_{\mathrm{SrF}}|3\rangle_{\mathrm{Rb}}$ ($\sigma_{33\to13}$ =1784 Å$^2$)、$|2\rangle_{\mathrm{SrF}}|2\rangle_{\mathrm{Rb}}$ ($\sigma_{33\to22}$ = 746 Å$^2$)和$|3\rangle_{\mathrm{SrF}}|3\rangle_{\mathrm{Rb}}$ ($\sigma_{33\to33}$ = 7671 Å$^2$)均有布居。计算得到的DV-DV纠缠熵为0.38。在这种情况下，粒子 $A$ 和 $B$的内态之间并非一一对应，因此纠缠

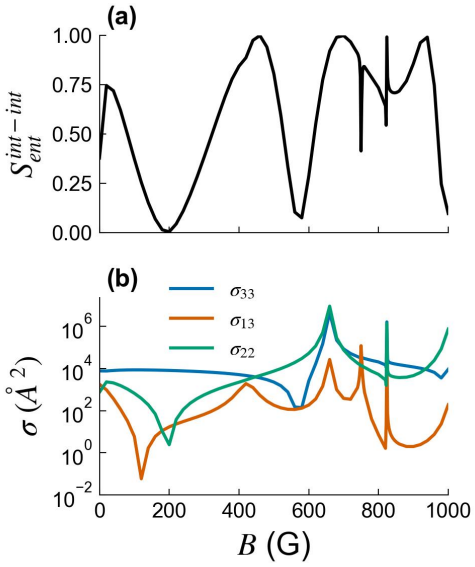


图 2：在 100 nK 下，超冷铷 +氟化锶碰撞中 DV-DV 纠缠的磁场控制，初态为 $|3\rangle_{\mathrm{SrF}}|3\rangle_{\mathrm{Rb}}$。(a) 内部态 $S_{ent}^{int-int}$之间的 DV-DV 纠缠熵随施加磁场强度 $B$ 变化。(b) 态到态散射截面随施加磁场强度变化。探测距离固定为 $R = 10^{10}$ a.u。

无法直接从态到态截面推断出来。要进行完整分析，必须计算完整的约化密度矩阵。

超冷原子-原子和原子-分子碰撞的量子动力学可通过磁性费什巴赫共振 [49, 59–61], 高度调控，因此可以预期，施加外磁场也能控制离散变量-离散变量纠缠。为探究这一可能性，我们计算了初态为 $|3\rangle_{\mathrm{SrF}}|3\rangle_{\mathrm{Rb}}$、磁场强度为 $B = 0 - 1000$ G 时的纠缠熵（见图 2）。结果表明，生成的纠缠具有显著的可调性，可连续地从零（对应于无纠缠）变化到 1（对应于形成最大纠缠贝尔态）。在费什巴赫共振附近，纠缠会发生显著变化；此时非弹性散射截面与弹性散射截面相当。相比之下，在弹性或非弹性散射截面占主导的区域，纠缠可以忽略不计，例如 $B \approx 200$、600 G 和 1000 G 附近。

如上所述，在氟化锶与铷之间的超冷碰撞中，离散变量-离散变量纠缠与出射粒子的相对取向无关，因此无法用这一例子说明离散变量-离散变量纠缠对出射粒子相对取向的依赖关系。为研究这种依赖关系，我们考虑

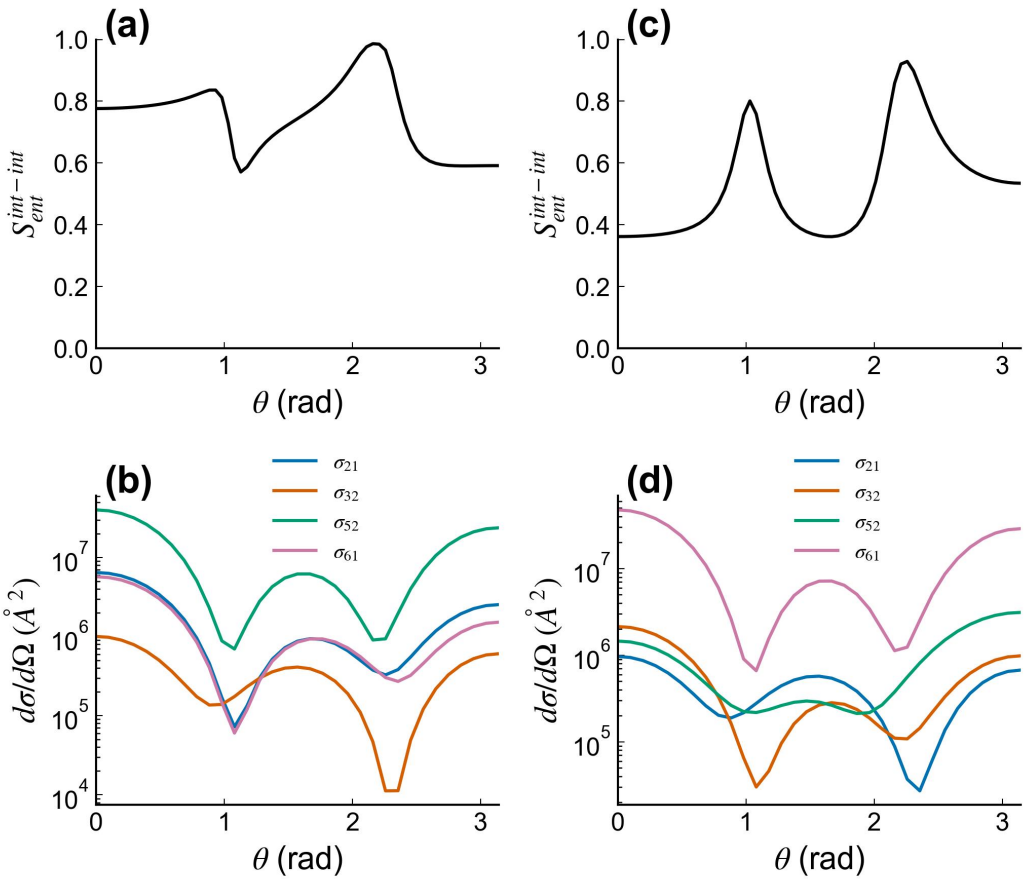


图 3：Rb-Sr$^+$ 碰撞中产生的离散–离散纠缠的角度依赖性，针对两种不同的初态：(a) $|5,2\rangle$ 和 (c) $|6,1\rangle$。相应的态到态微分截面分别显示在 (b) 和 (d) 图中。探测距离固定为 $R = 10^{10}$ a.u.

Rb原子与Sr$^+$离子在 2 $\mu$K下的超冷碰撞。在该系统中，按 $1/R^4$标度的长程原子–离子相互作用会导致多个分波的贡献（具体而言，是 $s$、$p$和 $d$波通道）。因此，纠缠量取决于碰撞产物最终的相对取向。对于 $^{87}$Rb，所考虑的超精细态与上述氟化锶 +铷碰撞中使用的态相同。Sr$^+$ 离子是一个没有超精细结构的自旋1/2系统。因此，我们用 $|1\rangle_{Sr^+} \equiv |S = 1/2,\ m = -1/2\rangle$，$|2\rangle_{Sr^+} \equiv |S = 1/2,\ m = 1/2\rangle$表示其自旋基。S矩阵散射计算的详情见补充材料S8。

图3展示了铷-锶+的初态 $|5\rangle_{\mathrm{Rb}}|2\rangle_{Sr^+}$ 和 $|6\rangle_{\mathrm{Rb}}|1\rangle_{Sr^+}$ 的纠缠熵随散射角 $\theta_f$ 的变化，以及相应的态-态微分截面。对于初态 $|5\rangle_{\mathrm{Rb}}|2\rangle_{Sr^+}$，纠缠熵从 $\theta_f = 1.13$ 处的 0.57 变化至 $\theta_f = 2.16$处的 0.99。对于 $|6\rangle_{\mathrm{Rb}}|1\rangle_{Sr^+}$，其范围为 $\theta_f = 1.66$ 处的 0.36 至 $\theta_f = 2.26$处的 0.93。两种情况下，纠缠熵均出现两个显著的极大值观察到的这两个极大值与弹性微分截面的极小值相对应；后者削弱了弹性散射的主导作用，使弹性贡献与非弹性贡献相当，从而增强了离散变量-离散变量纠缠的产生。

对于 SrF 与 Rb 之间以及 Rb 与 Sr$^+$之间的超冷碰撞，未观察到纠缠对探测距离 $R_f$ 有显著依赖。在这两种情况下，仅检测到微小的振荡，其幅度小于相应数值的 0.1%。这一行为表明，$R_f$依赖性通常是由后选择过程引起的可忽略效应。

## IV. 连续变量-连续变量纠缠

### A. 非弹性碰撞

我们首先量化非弹性碰撞中产生的连续变量–连续变量纠缠。与下文讨论的弹性碰撞相比，非弹性碰撞的情况更为简单。为此，我们固定碰撞后粒子的最终内部态，

$A$ 和 $B$ 将其视为定义特定散射通道的离散参数。在对选定的最终内部态进行后选择后 $|\alpha_f\rangle_A|\beta_f\rangle_B$不同于初态 $|\alpha_0\rangle_A|\beta_0\rangle_B$，出射散射波函数可写为（见补充材料 S1 和 S4）：

$$\Psi_{out,\alpha_f,\beta_f}(\vec{r}_A,\vec{r}_B)=\frac{1}{\sqrt{\sigma_{\alpha_f,\beta_f}}}\int d\theta d\phi\sin\theta\sqrt{\frac{k_{\alpha_f,\beta_f}}{k_0}}f_{\alpha_0,\beta_0\to\alpha_f,\beta_f}(\theta,\phi)\times e^{i(\frac{m_A}{M}\vec{K}+k_{\alpha_f,\beta_f}\hat{k}(\theta,\phi)).\vec{r}_A}e^{i(\frac{m_B}{M}\vec{K}-k_{\alpha_f,\beta_f}\hat{k}(\theta,\phi)).\vec{r}_B}|\alpha_f\rangle_A|\beta_f\rangle_B,\quad(19)$$

其中，$\sigma_{\alpha_f,\ \beta_f}$ 是跃迁 $(\alpha_0,\ \beta_0)\ \to(\alpha_f,\ \beta_f)$ 的态到态积分截面。单位矢量 $\hat{k}(\theta,\ \phi)$ 指定了出射相对运动的方向。需要注意的是，出射波函数的这一表达式是在实验室坐标系中表述的，并且显式依赖于各个粒子的粒子坐标$\vec{r}_A$ 和 $\vec{r}_B$。因此，它不同于在质心坐标系中表示的传统渐近形式。这两种表示之间的变换详见补充材料 S1。

方程（19）给出了所选内部通道中的运动波函数，据此可以计算粒子 $A$ 和 $B$ 的外部自由度之间的连续变量-连续变量纠缠。值得注意的是，出射散射态在动量空间中写成连续施密特型分解。由于总动量守恒，粒子 $A$的最终动量的方向，$\frac{m_A}{M}K+k_{\alpha_f,\ \beta_f}\hat{k}(\theta,\ \phi)$，与粒子$B$的 $\frac{m_B}{M}\vec{K}-k_{\alpha_f,\ \beta_f}\hat{k}(\theta,\ \phi)$方向严格相关。

根据该表达式，我们对由纯态 (19) 构造的完整密度矩阵在粒子 $B$ 的外部自由度上进行偏迹（推导见补充材料 S4），得到与粒子 $A$ 的外部自由度相关联的约化密度矩阵:

$$\rho_A(\vec{r}_A,\vec{r'}_A)=\frac{1}{\sigma_{\alpha_f,\beta_f}}\int d\theta d\phi\sin\theta\left(\frac{d\sigma_{\alpha_f,\beta_f}}{d\Omega}\right)\times e^{i(\frac{m_A}{M}\vec{K}+k_{\alpha_f,\beta_f}\hat{k}(\theta,\phi)).\vec{r}_A}e^{-i(\frac{m_A}{M}\vec{K}+k_{\alpha_f,\beta_f}\hat{k}(\theta,\phi)).\vec{r'}_A}\quad(20)$$

所得约化密度矩阵是固定大小为 $k_{\alpha_f,\ \beta_f}$ 但传播方向各异的平面波的非相干混合，其中每个平面波的权重由态到态微分截面 $d\sigma_{\alpha_f,\ \beta_f}/d\Omega$ 给出。

式（20）中的约化密度矩阵在动量表象下是对角的，因此可以解析地计算连续变量-连续变量纠缠熵（推导过程见补充材料 S4）：

$$S^{ext-ext}_{ent,\alpha_f,\beta_f}=-\int d\theta d\phi\sin\theta\frac{\frac{d\sigma_{\alpha_f,\beta_f}}{d\Omega}}{\sigma_{\alpha_f,\beta_f}}\log_2\left(\frac{\frac{d\sigma_{\alpha_f,\beta_f}}{d\Omega}}{\sigma_{\alpha_f,\beta_f}}\right).\quad(21)$$

重要的是，该表达式建立了连续变量-连续变量纠缠与可测量的散射可观测量之间的直接联系，即态到态微分截面和总截面。纠缠完全由态到态微分截面的角分布 $\frac{d\sigma_{\alpha_f,\ d}}{\ \ \ \ \ \ \ \ \beta_f}\Omega(\theta,\ \phi)$ 决定。角分布越尖锐，纠缠越弱；而角分布越宽（理想情况下为各向同性），产生的纠缠越强。例如，如果末态 $(\alpha_f,\ \beta_f)$ 完全由出射碰撞通道中的一个$s$波贡献所支配，那么角分布就是各向同性的，纠缠熵达到其最大值 $S^{ext-ext}_{ent\ \ \ \ \ ,\ \alpha_f,\ \beta_f}=\log_2(4\pi)\approx 3.65$。当末态 $|\alpha_f\rangle_A|\beta_f\rangle_B$ [13, 62] 处于双 $s$ 波区间时，超冷区间便会出现这种情况。超冷铷 $+$氟化锶碰撞是双 $s$ 波区间的典型例子，因此，所有非弹性通道产生的连续变量-连续变量纠缠均达到最大值 $\log_2(4\pi)$。

为说明角散射分布对连续变量-连续变量纠缠生成的影响，我们考虑 $Sr^+$ 离子与Rb原子的碰撞。图 4(a) 展示了若干末态通道的缩放态到态微分截面 $\sigma^{-1}_{\alpha_f\ ,\ \beta_f}d\sigma_{\alpha_f,\ \beta_f}/d\Omega$，对应的连续变量-连续变量纠缠值则见图 4(b)。如上所述，角分布越宽，末态纠缠越强。具体而言，末态$|2\rangle_{\rm Rb}|2\rangle_{Sr^+}$ 和 $|3\rangle_{\rm Rb}|1\rangle_{Sr^+}$的纠缠最大，因为它们的角分布最宽。相比之下，末态 $|3\rangle_{\rm Rb}|2\rangle_{Sr^+}$ 和 $|6\rangle_{\rm Rb}|1\rangle_{Sr^+}$的角分布更集中于 0、 $\pi/2$ 和 $\pi$附近，因此末态纠缠较弱。

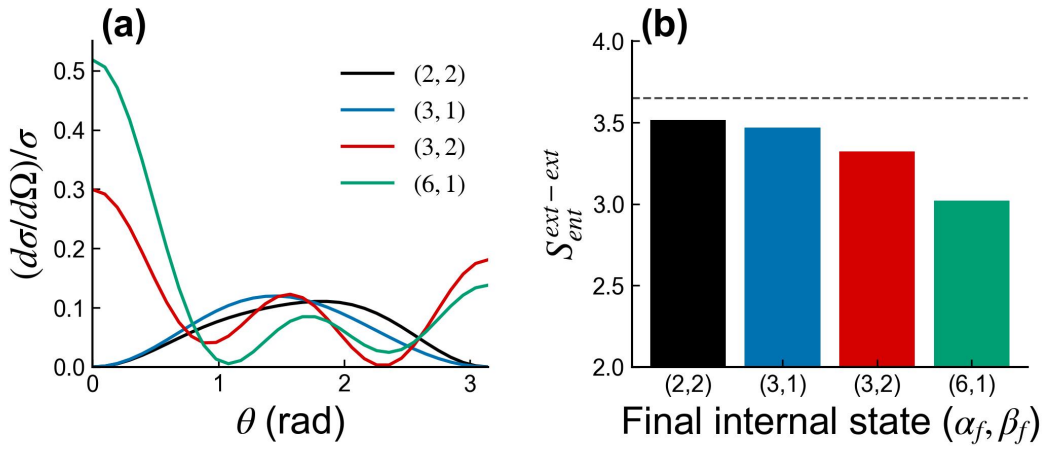


图 4： (a) 初态 $|5\rangle_{\mathrm{Rb}}|2\rangle_{Sr^+}$到四个选定末态的铷 $+\mathrm{Sr}^+$碰撞的缩放态到态微分截面 $(d\sigma_{\alpha_f,\beta_f}/d\Omega)/\sigma_{\alpha_f,\beta_f}$。(b) 这四个末散射通道中产生的连续变量-连续变量纠缠。纠缠的最大值（$\log_2(4\pi)$）以水平虚线表示

### B. 弹性碰撞

迄今为止，尚未讨论弹性碰撞的情形（$\alpha_f = \alpha_0$, $\beta_f = \beta_0$）。由于总散射波函数中存在初始（未散射）分量，这种情况更加复杂。在此情况下，出射波函数包含形式为 $\delta(\Omega-\Omega_0)+\frac{i}{2\pi}k_0 f_{\alpha_0,\ \beta_0\to\alpha_0,\ \beta_0}(\theta,\ \phi)$ [46] 的项，而不仅仅是散射分量 $\frac{i}{2\pi}k_0 f_{\alpha_0,\ \beta_0\to\alpha_0,\ \beta_0}(\theta,\ \phi)$。来自入射态中非相互作用部分的狄拉克 δ 函数贡献会显著降低纠缠；对于初始平面波态，纠缠值微乎其微。若制备具有宽动量分布的初始波包 [28]，则可获得更强的纠缠。这凸显了在以生成强连续变量-连续变量纠缠为目标时，后选择非弹性通道的优势；相比之下，弹性碰撞产生的纠缠要弱得多。

### C. 低温化学反应：氟 + 氘化氢 → HF + D

现在，我们来探讨著名化学反应氟 + 氘化氢 → HF + D 产生的连续变量-连续变量纠缠。该反应在化学反应动力学的发展中发挥了重要作用 [63], ，并且已发现其在低至 11 K 的温度下通过隧穿机制进行 [64]。连续变量-连续变量纠缠的大小取决于 HF 产物的末转动振动态 $(v', j', m')$，其中 $m'$ 是 $j'$ 在空间固定量子化轴上的投影。

图 5(a) 展示了温度为 1 K 时 F +HD ($v = 0$, $j = 1$, $m = 0$) → HF + D 化学反应所产生的连续变量-连续变量纠缠对产物态的依赖性。观察到其对最终振动量子数的依赖性较弱，而对最终转动态 $|j',\ m'\rangle_{\mathrm{HF}}$的依赖性则显著得多。这是因为最终转动量子数通过角动量选择定则决定了主要贡献的分波，进而影响微分截面的角分布。

图5(a)中可以识别出不同的规律。如图5(a)中随着 $j'$ 增大，颜色逐渐加深所示，纠缠倾向于随着 $j'$ 增大而减小。此外，对末态磁量子数 $m'$ 的依赖呈对称性：与末态 $|j', m'\rangle_{\mathrm{HF}}$和 $|j', -m'\rangle_{\mathrm{HF}}$ 相关的纠缠量相同。对于给定的 $j'$，完全极化态 $|j', \pm j'\rangle_{\mathrm{HF}}$ 的纠缠熵最低，并且随着 $j'$增大而逐渐降低。这可以由缩放微分截面（$d\sigma_{\alpha_f,\beta_f}/d\Omega$）$/\sigma_{\alpha_f,\beta_f}$ [的变化来解释；参见图5(b)中的末态$|0, 0\rangle_{\mathrm{HF}}$、 $|8, 8\rangle_{\mathrm{HF}}$和 $|15, 15\rangle_{\mathrm{HF}}$]。随着 $j'$增大，相应的缩放微分截面越来越集中于 $\theta = \pi/2$附近。

连续变量-连续变量纠缠熵的另一个局部极小值出现在 $m' = 0$，并且随着 $j'$ 增大而愈发明显 [，见图5(a)]中$m' = 0$ 和 $j' > 9$ 处较深的阴影。这种现象同样可以通过缩放微分截面来理解，如图5(c)所示。随着 $j'$ 增大，与末态 $|j',\ 0\rangle_{\mathrm{HF}}$ 对应的缩放微分截面逐渐局域在 $\theta = 0$ 和 $\theta = \pi$附近，从而使产生的纠缠减少。相比之下，给定 $j'$ 时，最大纠缠出现在 $m'$的中间值处。例如，对于 $j' = 15$ [（见图5(d)], ），最大纠缠出现在 $m' = 6$时，此时其缩放微分截面相对更为离域。这与末态 $|15,\ 15\rangle_{\mathrm{HF}}$ 和 $|15,\ 0\rangle_{\mathrm{HF}}$形成对比，二者均呈现

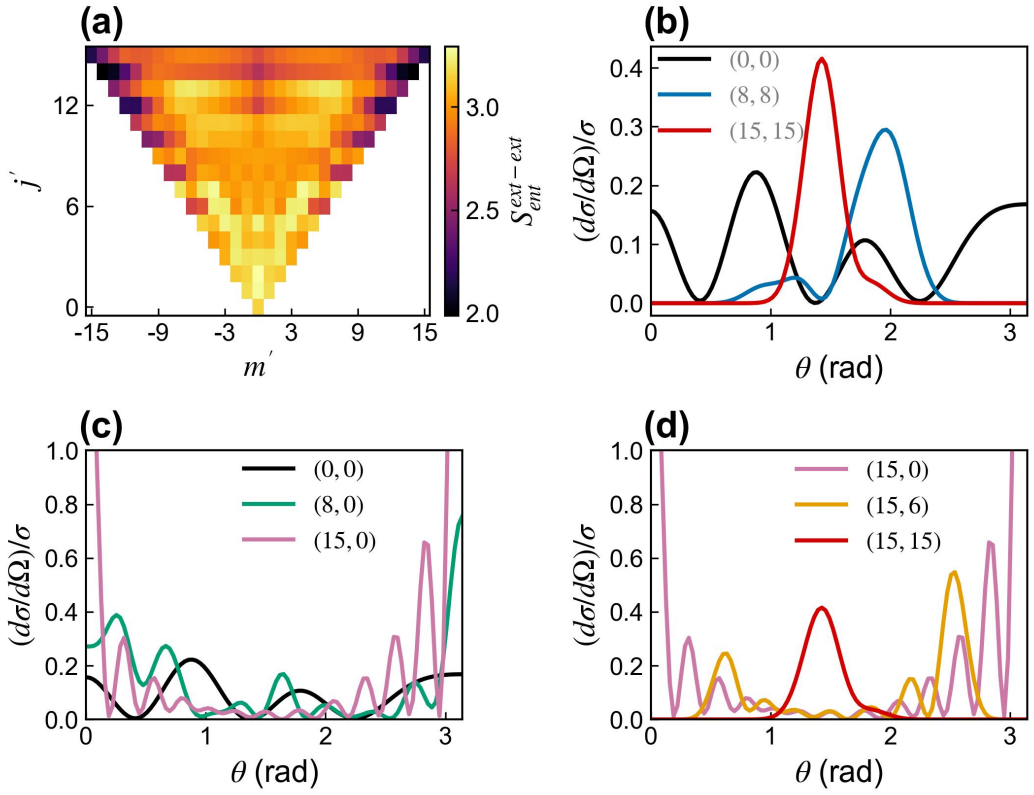


图5： (a) 化学反应 F + HD ($v = 0$, $j = 1$, $m = 0$) →HF($v'$, $j'$, $m'$) + D 中产生的连续变量-连续变量纠缠，表示为最终产物转动量子数 $j'$ 和 $m'$的函数。图中所示的纠缠熵是对所有可达的最终振动态取平均得到的。(b)、(c) 和 (d) 为选定最终产物态 ($v'$, $j'$, $m'$) 的缩放态到态微分截面 $(d\sigma_{\alpha_f,\ \beta_f}/d\Omega)/\sigma_{\alpha_f,\ \beta_f}$。最终振动能级固定为 $v' = 3$。S矩阵散射计算的详细信息见补充材料S8。

局域角分布。

## V. 混合离散变量-连续变量纠缠

### A. 形式体系

为量化碰撞产物内外自由度之间的混合离散变量-连续变量纠缠 [44]，我们考察总非反应散射波函数的出射分量 [46, 65]（推导见补充材料S1）

$$\Psi_{out}(\vec{r}_A, \vec{r}_B) = \sum_j \int d\theta d\phi \sin\theta\ \tilde{f}_{j_0\to j}(\theta,\phi) \times e^{i(\frac{m_A}{M}\vec{K}+k_j\hat{k}(\theta,\phi)).\vec{r}_A} e^{i(\frac{m_B}{M}\vec{K}-k_j\hat{k}(\theta,\phi)).\vec{r}_B} |j\rangle, \tag{22}$$

$$\tilde{f}_{j_0\to j}(\theta,\phi) = \delta(\Omega-\Omega_0)\delta_{j,j_0} + \frac{i}{2\pi}\sqrt{k_j k_0} f_{j_0\to j}(\theta,\phi), \tag{23}$$

其中 $f_{j_0\to j}(\theta,\ \phi)$ 是广义散射振幅。它包含未散射部分和散射部分。

请注意，为了记号简洁，本节中我们将内部态统称为 $|j\rangle$，不明确区分粒子 $A$ 和 $B$ 的内部态。归一化条件

$$\sum_j \int d\theta d\phi \sin\theta |\tilde{f}_{j_0\to j}(\theta,\phi)|^2 = 1, \tag{24}$$

确保总出射概率守恒，即对所有内部通道 $j$ 求和，并对所有散射方向（$\theta$, $\phi$）积分后，散射波函数出射分量的总概率为单位概率。

散射波函数(22) 的渐近形式突显了一种由非弹性碰撞和反应碰撞产生的特定类型的 *DV-CV* 纠缠。我们借鉴例如离子阱实验 *[66, 67]*中产生的常规薛定谔猫态，将其称为“多模混合猫态”。

事实上，散射波函数是与球面出射波相关联的内部态叠加（等价地说，是不同方向的平面波动量的相干叠加）。相比之下，在例如

离子阱 [66]实验中实现的标准混合纠缠，通常涉及离散内能级（离子的内部自由度）与离子在离子阱中质心运动的单个或两个高斯模或相干模之间的纠缠。由于每个渐近动量方向都可以视为相对运动的一个独立模，散射过程自然会在分子内态的流形$|j\rangle$ 与一个高度多模的连续谱子系统之间产生混合纠缠；该连续谱子系统由具有不同动量的碰撞产物的关联平动组成。这种多模混合纠缠有望提供更大的信息编码容量，并为量子技术带来更多潜力。

混合离散变量–连续变量纠缠的程度通过纠缠熵来量化，该熵由约化密度矩阵的本征值计算得出。约化密度矩阵是对与出射波函数 (22) 相关的总密度矩阵中两个粒子的外部自由度进行求迹后得到的（见补充材料 S5）。由此产生的相干性损失取决于碰撞分子内能谱的简并结构。

如果两个内态 $|j\rangle$ 和 $|j'\rangle$ 非简并，则求迹时非对角相干项会消失:

$$\rho_{j,j'} = \int d\theta d\phi \sin\theta |\tilde{f}_{j_0\to j}(\theta,\phi)|^2 \delta_{j,j'}. \qquad (k_j \neq k_{j'}) \tag{25}$$

如果内态简并，对外部自由度求迹不会完全破坏 $|j\rangle$ 与 $|j'\rangle$ 之间的相干性。相反，它取决于相应广义散射振幅 $f_j(\theta,\phi)$ 之间的角重叠:

$$\rho_{j,j'} = \int d\theta d\phi \sin\theta \tilde{f}_{j_0\to j}(\theta,\phi)\tilde{f}^*_{j_0\to j'}(\theta,\phi). \qquad (k_j = k_{j'}) \tag{26}$$

为使角积分得到有限值，必须对表达式 $f_j(\theta,\phi)$[公式（23）] 中出现的˜δ函数进行正则化。具体做法是将其替换为一个窄的、按 $L^2$ 归一化的高斯函数；从物理上看，这相当于将初态建模为一个窄的高斯波包，而非理想平面波。正则化过程的完整细节见补充材料 S6。正则化后，角积分得以简化，从而得到约化密度矩阵的以下对角元（推导过程见补充材料 S6）：

$$\rho_{jj} = \frac{k_0^2}{4\pi^2}\sigma_{j_0\to j}, \tag{27}$$

$$\rho_{j_0 j_0} = 1 + \frac{k_0^2}{4\pi^2}(\sigma_{j_0\to j_0} - \sigma), \tag{28}$$

其中，$\sigma_{j_0\to j} = \frac{k_j}{k_0}\int d\theta d\phi \sin\theta |f_{j_0\to j}(\theta,\phi)|^2$ 是从初态 $|j_0\rangle$ 到末态 $|j\rangle$ 的态到态积分截面，而 $\sigma = \sum_j \sigma_{j_0\to j}$ 是总积分截面。

约化密度矩阵的非对角元形式如下（推导见补充材料 S6）：

$$\rho_{j,j'} = \delta_{jj_0}\delta_{j'j_0} + \delta_{jj_0}C^*_{j'} + \delta_{j'j_0}C_j + D_{j,j'}, \tag{29}$$

其中

$$C_j = \frac{i}{2\pi}\sqrt{k_0 k_j} f^*_{j_0\to j}(\Omega_0), \tag{30}$$

$$D_{j,j'} = \frac{k_0}{4\pi^2}\sqrt{k_j k_{j'}}\int d\theta d\phi \sin\theta f_{j_0\to j}(\theta,\phi) f^*_{j_0\to j'}(\theta,\phi). \tag{31}$$

项 $C_j$ 表示波函数的未散射分量与前向散射振幅之间的干涉。项 $D_{j,\ j'}$ 对应于散射振幅之间的角重叠。

由约化密度矩阵的本征值 $\lambda_i^{int-ext}$，可得混合（内态–外部）纠缠熵 $\rho_{j,\ j'}$:

$$S_{ent}^{int-ext} = -\left(\sum_i \lambda_i^{int-ext}\log_2(\lambda_i^{int-ext})\right). \tag{32}$$

如果所有内态 $|j\rangle$ 均非简并（例如存在磁场时），约化密度矩阵将成为对角矩阵，纠缠熵可直接用态到态积分截面和总积分截面表示:

$$S_{ent}^{int-ext} = -\left(1+\frac{k_0^2}{4\pi^2}(\sigma_{j_0\to j_0}-\sigma)\right)\log_2\left(1+\frac{k_0^2}{4\pi^2}(\sigma_{j_0\to j_0}-\sigma)\right) - \sum_j \frac{k_0^2}{4\pi^2}\sigma_{j_0\to j}\log_2\left(\frac{k_0^2}{4\pi^2}\sigma_{j_0\to j}\right). \tag{33}$$

第一项表示弹性通道的贡献，其余各项则计入所有非弹性通道的贡献。这一表述明确展示了混合纠缠的产生机制通过非弹性散射后各种内态之间的概率分布。

### B. 超冷铷 + 氟化锶与铷 + 锶$^+$ 碰撞中的混合连续变量-离散变量纠缠：内态依赖性与磁场调控

与离散变量-离散变量纠缠类似，离散变量-连续变量混合纠缠也可以通过外磁场进行调节。图 6(a) 展示了超冷铷 +氟化锶碰撞中的这种控制，图 6(b) 则展示了超冷铷 +锶$^+$ 碰撞中的这种控制。

图 6(c) 和 6(e) 展示了 100 nK 下超冷铷 + 氟化锶碰撞的态到态截面，以及由方程 (27) 和 (28) 给出的约化密度矩阵的对角元。我们观察到，由于前向非相互作用分量的显著贡献，混合纠缠熵较小。这个系统表明，仅凭态到态积分截面并不是表征混合离散变量-连续变量纠缠生成的最佳量，因为它未计入前向非相互作用贡献。更有信息量的量是方程 (27) 和 (28) 所定义的约化密度矩阵的对角元。在这种情况下，只有在散射共振附近，混合纠缠才会显著；此处弹性和非弹性对角元的大小变得相近。在这些区域，混合纠缠可变化数个数量级，其数值可从 $1.28 \times 10^{-6}$（在 $B = 200$ G 时）调控至 0.16（在 $B = 660$ G 时）。

相比之下，对于铷 + 锶$^+$ 碰撞，前向非相互作用分量的主导性较弱，因此其混合纠缠值显著高于铷 + 氟化锶碰撞。态到态积分截面以及约化密度矩阵的对角元 [式（27）和（28）] 分别示于图 6(d) 和 6(f)。在某些磁场下，混合离散变量-连续变量纠缠超过 1，这是因为 $\rho_{jj}$ 四个末态的对角元均不可忽略。与铷 +氟化锶的情况相同，在散射共振附近，混合纠缠显著增加，此时非弹性贡献变得显著。纠缠熵可在 0.556（$B = 580$ G）至 1.96（$B = 700$ G）之间调节。

### C. 低温化学反应中的混合离散变量-连续变量纠缠产生：氟 + 氘化氢 → 氟化氢 + 氘

最后，我们评估 F + HD 化学反应中每种可能产物排列所产生的混合离散变量-连续变量纠缠：1）F + HD，2）HF + D 和 3）DF + H。必须针对每种反应排列分别定义混合纠缠，并且需要对相关排列进行后选择。上述形式体系保持不变，只有归一化过程例外。具体而言，约化密度矩阵通过一个依赖于排列的常数 $N_{arr}$ 进行归一化，该常数定义如下：

$$N_{arr} = \sum_{j \in arr} \int d\theta d\phi \sin\theta |\tilde{f}_{j_0 \to j}(\theta, \phi)|^2 \qquad (34)$$

对于反应排列，这个归一化常数对应于总反应截面，$\sigma_{tot,arr}$。因此，约化密度矩阵的方程 (27)、(28) 和 (29) 可写成以下按反应排列分解的形式：

$$\rho_{jj} = \frac{k_0^2}{4\pi^2} \frac{\sigma_j}{N_{arr}}, \qquad (35)$$

$$\rho_{j_0 j_0} = \frac{1 + \frac{k_0^2}{4\pi^2}(\sigma_{j_0} - \sigma)}{N_{arr}}, \qquad (36)$$

$$\rho_{j,j'} = \frac{\delta_{jj_0}\delta_{j'j_0} + \delta_{jj_0} C^*_{j'} + \delta_{j'j_0} C_j + D_{j,j'}}{N_{arr}}, \qquad (37)$$

注意，涉及 $j_0$ 的项仅出现在非反应排列中（本例中为氟 + 氘化氢 → 氟 +氘化氢）。

对于非反应的氟 + 氘化氢 → 氟 + 氘化氢通道，我们得到的混合纠缠为 $1.5 \times 10^{-3}$；相比之下，反应通道氟 +氘化氢 → 氟化氢 + 氘和氟 + 氘化氢 → 氘化氟 + 氢的数值分别为 6.1 和 6.6。非反应通道中观察到的数值极小，主要是由于弹性分量占据压倒性优势（其中包含前向非相互作用分量和弹性散射分量）。弹性分量比非弹性跃迁大几个数量级（$v = 0, j = 1, m = 0$） → （$v' = 0, j' = 0, m' = 0$）。相比之下，反应排列不受大弹性分量存在的影响。因此，与非弹性碰撞相比，反应过程在产生显著混合纠缠方面具有内在优势。

此外，F +HD 化学反应会占据广泛的内态（$v'$，$j'$，{v8>），这些内态具有不同的能量，如图 7 所示。对于反应过程 F + HD → HF + D，有 19 个末态具有不可忽略的布居（从 0.02 到 0.09）。相比之下，对于反应通道 F +HD → DF + H，有 11 个末态具有不可忽略的布居（介于 0.02 和 0.12 之间）。第二种排列中观察到较高的纠缠值，可归因于这 11 个态之间更广泛的分布，其中 8 个态的布居介于 0.09 和 0.12 之间。相比之下，在第一种排列中，只有 4 个态的布居介于 0.06 和 0.08 之间。这些差异在图 7 中清晰可见：对应第一反应通道的面板 (a) 中，非黑色矩形数量较多；而代表第二反应通道的面板 (b) 中，非黑色矩形的颜色更均匀，反映出更广泛的布居分布。

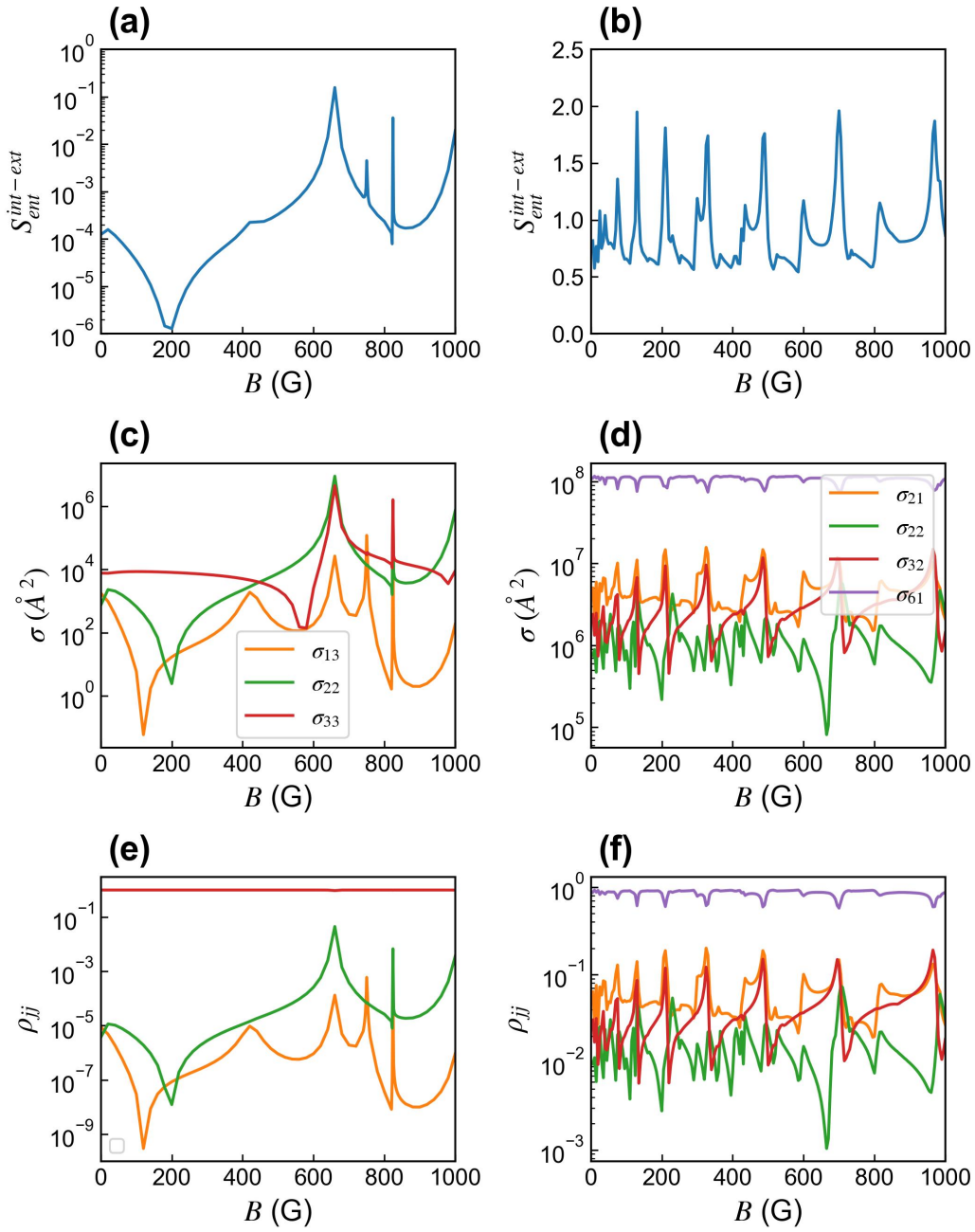


图 6：在以下碰撞中产生的混合纠缠：(a) 初态为 $|3\rangle_{\mathrm{SrF}}\,|3\rangle_{\mathrm{Rb}}$ 的氟化锶-铷碰撞，以及 (b) 初态为 $|6\rangle_{\mathrm{Rb}}\,|1\rangle_{Sr^+}$ 的铷-氟化锶$^+$ 碰撞。相应的态间积分截面分别显示于面板 (c) 和 (d) 中，而约化密度矩阵的对角元分别显示于面板 (e) 和 (f) 中。

## VI. 结论

在本研究中，我们提出了一个通用框架，用于量化非弹性和反应性分子碰撞中纠缠的产生，涵盖 DV-DV、CV-CV 以及混合离散变量-连续变量纠缠。这些类型的纠缠均源于不同自由度之间的关联，并可能实现不同的……量子技术中的不同应用。我们采用定态散射形式，推导出了明确的表达式，将纠缠熵与散射振幅联系起来，进而与可通过耦合通道计算获得的S矩阵元联系起来。这使我们能够量化任意非弹性分子碰撞和化学反应中产生的纠缠量。正如Wang和Koch最近指出的那样，[28]，这种情况

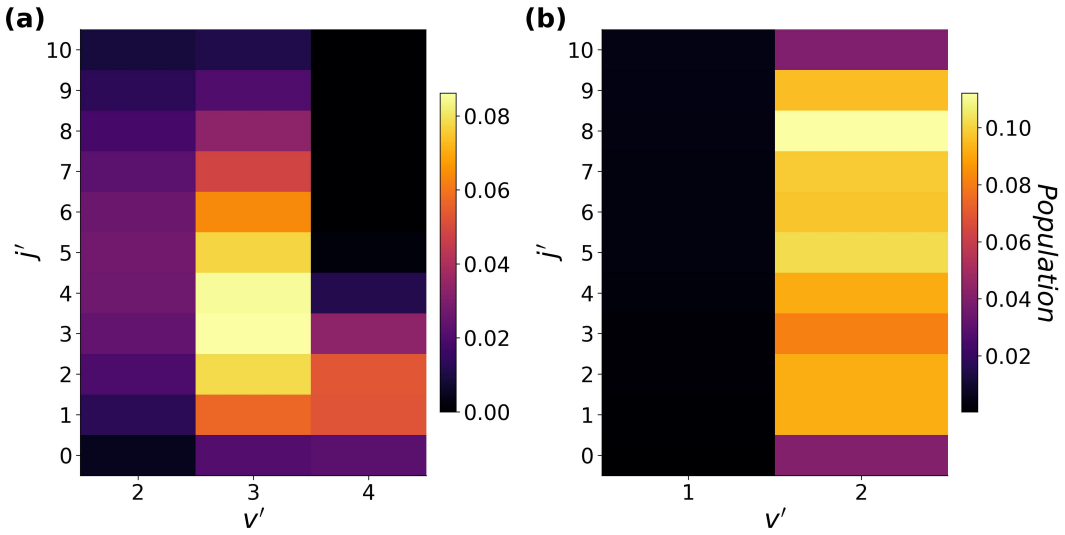


图 7：化学反应后最终转动-振动态布居 (v',j')：(a) F+HD → HF+D 和 (b) F+HD →DF+H

弹性碰撞需要格外谨慎，因为产生的纠缠量取决于初始波包在动量空间中的宽度，而对于标准平面波初态，纠缠量则为零。因此，我们的框架着重研究非弹性碰撞和反应碰撞的复杂动力学，从而补充文献 [28]的研究结果。综合来看，这些结果为量化双体分子碰撞和化学反应中的纠缠产生提供了一个全面的框架。尽管本文提出的形式体系具有普适性，适用于任意温度，我们仍通过严格的耦合通道计算，展示了它在超冷原子-分子碰撞和化学反应（Rb +SrF和F +HD）以及原子-离子碰撞（Rb + $Sr^{+}$）中的多功能性。

我们的分析表明，超冷分子碰撞产生的产物态纠缠可以主动调控。具体而言，在费什巴赫共振附近的超冷碰撞中，调节外加磁场可大幅调控离散变量-离散变量纠缠和混合离散变量-连续变量纠缠，此时弹性散射与非弹性散射的贡献相当。这与近期关于弹性碰撞中连续变量-连续变量纠缠的研究结果一致；该研究发现，在多分波区间，形状共振附近的纠缠增强了 [28]。本文提出的定量形式体系为优化纠缠生成提供了严格的度量标准，为相干控制策略铺平了道路——这些策略 [68], 将在未来的工作中进行探索。总而言之，本研究建立了一个统一且易于计算的框架，用于预测和操控分子散射中的纠缠。

虽然在分子碰撞和化学反应中实验探测产物态纠缠这一引人关注的问题超出了本文的范围，但我们注意到，Wang 和 Koch 最近探讨了若干有望观测弹性碰撞中连续变量-连续变量纠缠的实验方案，例如结合符合探测的速度映射成像 (VMI) [69, 70], ，并通过泵浦-探测光谱进行相位探测 [28]。此外，完整的散射态层析成像技术，例如为探测光解离产物 [71] 和半碰撞过程中的费什巴赫共振 [41] 而开发的技术，也可扩展至二体碰撞，前提是能够利用例如一系列激光脉冲 [19]在明确的时刻触发碰撞事件。

**致谢**

本研究由美国空军科学研究办公室（AFOSR）通过合同编号 FA9550-22-1-0361 资助。谨此致谢 SciNet 提供计算设施。

[1] R. Horodecki、P. Horodecki、M. Horodecki 和 K. Horodecki，《量子纠缠》，Rev. Mod. Phys. **81**，865（2009）。[2] A. Zeilinger，《实验与量子物理学基础》，Rev. Mod. Phys. **71**，S288（1999）。

[3]M. A. Nielsen 和 I. L. Chuang，量子计算与量子信息（剑桥大学出版社，英国剑桥，2010年）。[4] M. C. Tichy、F. Mintert 和 A. Buchleitner，《原子与分子物理学中的基本纠缠》，《物理学杂志》。

B **44**, 192001 (2011).
[5] Y. Bao、S. S. Yu、L. Anderegg、E. Chae、W. Ketterle、K.-K. Ni 和 J. M. Doyle，《光镊阵列中分子间的偶极自旋交换与纠缠》，《科学》**382**，1138（2023年）。[6] C. M. Holland、Y. Lu 和 L. W. Cheuk，《可重构光镊阵列中分子的按需纠缠》，《科学》**382**，1143（2023年）。[7] L. R. B. Picard、A. J. Park、G. E. Patenotte、S. Gebretsadkan、D. Wellnitz、A. M. Rey 和 K.-K. Ni，《分子量子比特间的纠缠与 iSWAP门》，《自然》**637**，821（2025年）。[8] D. K. Ruttley、T. R. Hepworth、A. Guttridge 和 S. L. Cornish，《魔法波长光镊中分子的长寿命纠缠》，《自然》**637**，827（2025年）。[9] S. Y. Grebenshchikov 和 D. Picconi，《避免交叉和圆锥交叉处的分子光解产物纠缠》，《化学物理》**515**，60 2018年( )。[10] M. V. Fedorov、M. A. Efremov、A. E. Kazakov、K. W. Chan、C. K. Law 和 J. H. Eberly，《光电离和光解中的波包窄化与量子纠缠》，《物理评论A辑》**69**，052117（2004年）。[11] J. Li 和 S. Kais，《化学反应中的纠缠分类器》，《科学进展》**5**，5283（2019年）。[12] J. Gong、M. Shapiro 和 P. Brumer，《非反应性双原子分子散射中由纠缠辅助的相干控制》，《化学物理学杂志》**118**，2626（2003年）。[13] A. Devolder、P. Brumer 和 T. Tscherbul，《超冷分子碰撞的完全量子相干控制》，《物理评论快报》**126**，153403（2021年）。[14] J. Luke、L. Zhu、Y.-X. Liu 和 K.-K. Ni，《超冷分子反应干涉测量》，《法拉第讨论》**251**，63（2024年）。[15] A. Devolder、T. V. Tscherbul 和 P. Brumer，《在超冷双分子化学反应的相干控制中利用反应物纠缠》，《物理评论快报》**135**，233401（2025年）。[16] S. Nagata、T. Meznarsic、C. Kong 和 C. Chin，《相干多体化学反应中的相位倍增与纠缠》，arXiv:2505.20581（2025年）。[17] Y.-X. Liu、L. Zhu、J. Luke、J. J. A. Houwman、M. C. Babin、M.-G. Hu 和 K.-K. Ni，《原子交换反应中的量子干涉》，《科学》**384**，1117（2024年）。[18] T. Opatrný 和 G. Kurizki，《通过分子解离和碰撞实现物质波纠缠与量子隐形传态》，《物理评论快报》**86**，3180（2001年）。[19] D. K. Shin、B. M. Henson、S. S. Hodgman、T. Wasak、J. Chwedeńczuk 和 A. G. Truscott，《空间分离的原子对之间的贝尔关联》，Nat. Com- mun. **10**，4447（2019年）。[20] Y. S. Athreya、S. Kannan、X. T. Yan、R. J. Lewis- Swan、K. Kheruntsyan、A. Truscott 和 S. S. Hodg- man，《动量纠缠对中的贝尔关联》$^4$氦* 原子，arXiv:2502.12392（2025年）。[21] R. R. W. Wang 和 J. L. Bohn，《屏蔽偶极分子气体中的碰撞弛豫》，arXiv:2510.17020（2025年）。[22] G. D. Scholes、A. Olaya-Castro、S. Mukamel、A. Kir- rander、K.-K. Ni、G. J. Hedley 和 N. L. Frank，《化学领域的量子信息科学挑战》，J. Phys. Chem. Lett. **16**，1376（2025年）。
[23] K. Mishima，M. Hayashi，和 S. H. Lin，纠缠中的散射过程，《物理学快报A辑》**333**，371（2004年）。[24] C. K. Law，碰撞波包中的纠缠产生，《物理评论A辑》**70**，062311（2004年）。[25] R. Peschanski 和 S. Seki，散射粒子的纠缠熵，《物理学快报B辑》**758**，89（2016年）。[26] S. Seki、I. Y. Park 和 S.-J. Sin，散射过程中的纠缠熵变化，《物理学快报B辑》**743**，147（2015年）。[27] R. Weder，低能散射中的纠缠产生，《物理评论A辑》**84**，062320（2011年）。[28] Y. Wang 和 C. P. Koch，形状共振附近低能碰撞中的运动纠缠，arXiv:2511.02925（2025年）。[29] S. Osnaghi、P. Bertet、A. Auffeves、P. Maioli、M. Brune、J. M. Raimond 和 S. Haroche，腔中原子碰撞的相干控制，《物理评论快报》**87**，037902（2001年）。[30] L.-M. Duan、J. I. Cirac 和 P. Zoller，旋量玻色–爱因斯坦凝聚体中的量子纠缠，《物理评论A辑》**65**，033619（2002年）。[31] F. Anders、A. Idel、P. Feldmann、D. Bondarenko、S. Loriani、K. Lange、J. Peise、M. Gersemann、B. Meyer-Hoppe、S. Abend、N. Gaaloul、C. Schubert、D. Schlippert、L. Santos、E. Rasel 和 C. Klempt，用于原子干涉测量的动量纠缠，《物理评论快报》**127**，140402（2021年）。[32] A. Einstein、B. Podolsky 和 N. Rosen，量子力学对物理实在的描述能否被视为完备？《物理评论》**47**，777（1935年）。[33] Z. Gao、T. Karman、S. N. Vogels、M. Besemer、A. van der Avoird、G. C. Groenenboom 和 S. Y. T. van de Meerakker，双分子碰撞中关联激发的观测，《自然·化学》**10**，469（2018年）。[34] J. Estève、C. Gross、A. Weller、S. Giovanazzi 和 M. K. Oberthaler，玻色–爱因斯坦凝聚体中的压缩与纠缠，《自然》**455**，1216（2008年）。[35] J. Peise、I. Kruse、K. Lange、B. Lücke、L. Pezzè、J. Arlt、W. Ertmer、K. Hammerer、L. Santos、A. Smerzi 和 C. Klempt，利用有质量粒子满足爱因斯坦–波多尔斯基–罗森判据，《自然·通讯》**6**，8984（2015年）。[36] P. Kunkel、M. Prüfer、H. Strobel、D. Linnemann、A. Frölian、T. Gasenzer、M. Gärttner 和 M. K. Oberthaler，空间分布的多体纠缠实现原子云的EPR导引，《科学》**360**，413（2018年）。[37] K. Lange、J. Peise、B. Lücke、I. Kruse、G. Vitagliano、I. Apellaniz、M. Kleinmann、G. Tóth 和 C. Klempt，两个空间分离原子模之间的纠缠，《科学》**360**，416（2018年）。[38] P. Colciaghi、Y. Li、P. Treutlein 和 T. Zibold，两个玻色–爱因斯坦凝聚体的爱因斯坦–波多尔斯基–罗森实验，《物理评论X》**13**，021031（2023年）。[39] R. Bause、A. Christianen、A. Schindewolf、I. Bloch 和 X.-Y. Luo，超冷黏滞碰撞：理论与实验现状，《物理化学杂志A辑》**127**，729（2023年）。[40] G. G. Balint-Kurti 和 A. Palov，《分子碰撞理论》（皇家化学学会，诺丁汉，英国，*2015*年）。[41] B. Margulis、K. Horn、M. Upadhyay、N. Kahn、A. Christianen、A. V. der Avoird、G. C. Groenenboom、M. Meuwly、C. P. Koch 和 E. Narevicius，费什巴赫共振态的层析成像，《科学》**380**，77（2023年）。

[42] K. Horn、M. Upadhyay、B. Margulis、D. Reich、E. Narevicius、M. Meuwly 和 C. P. Koch，冷碰撞中的费什巴赫共振：先进从头算势能面的基准测试，《J. Phys. Chem. Lett.》**16**，7862（2025年）。[43] S. L. Braunstein 和 P. van Loock，连续变量量子信息，《现代物理评论》**77**，513（2005年）。[44] K. Kreis 和 P. van Loock，qudit-qumode混合纠缠的分类、量化与见证，《物理评论A辑》**85**，032307（2012年）。[45] U. L. Andersen、J. S. Neergaard-Nielsen、P. van Loock 和 A. Furusawa，混合离散变量与连续变量量子信息，《自然·物理》**11**，713（2015年）。[46] J. R. Taylor，《散射理论：非相对论碰撞的量子理论》（*Dover Publications，纽约米尼奥拉，2006*年）。[47] Google Quantum AI及其合作者，含噪量子处理器中的测量诱导纠缠与量子隐形传态，《自然》**622**，481（2023年）。[48] M. Morita、M. B. Kosicki、P. Zuchowski 和 T. V. Tscherbul，超冷自旋极化铷（$^2$S）–氟化锶 $^2\Sigma^+$ 混合物中的原子-分子碰撞、自旋弛豫与协同冷却，《物理评论A辑》**98**，042702（2018年）。[49] M. Morita、M. B. Kosicki、P. S. Zuchowski、P. Brumer 和 T. V. Tscherbul，超冷原子-分子碰撞中的磁费什巴赫共振，《物理评论A辑》**110**，L021301（2024年）。[50] R. Côté 和 A. Dalgarno，超冷原子-离子碰撞，《物理评论A辑》**62**，012709（2000年）。[51] T. Sikorsky、M. Morita、Z. Meir、A. A. Buchachenko、R. Ben-shlomi、N. Akerman、E. Narevicius、T. V. Tscherbul 和 R. Ozeri，原子-离子自旋交换碰撞中不同分波之间的相位锁定，《物理评论快报》**121**，173402（2018年）。[52] R. Côté 和 I. Simbotin，远高于超低温的 *s*-波区域特征，《物理评论快报》**121**，173401（2018年）。[53] M. Tomza、K. Jachymski、R. Gerritsma、A. Negretti、T. Calarco、Z. Idziaszek 和 P. S. Julienne，冷混合离子-原子系统，《现代物理评论》**91**，035001（2019年）。[54] E. S. Shuman、J. F. Barry 和 D. DeMille，双原子分子的激光冷却，《自然》（伦敦）**467**，820（2010年）。[55] J. F. Barry、D. J. McCarron、E. B. Norrgard、M. H. Steinecker 和 D. DeMille，双原子分子的磁光阱，《自然》（伦敦）**512**，286（2014年）。[56] S. Truppe、H. J. Williams、M. Hambach、L. Caldwell、N. J. Fitch、E. A. Hinds、B. E. Sauer 和 M. R. Tarbutt，将分子冷却至低于多普勒极限，《自然·物理》**13**，1173（2017年）。[57] L. Anderegg、B. L. Augenbraun、Y. Bao、S. Burchesky、L. W. Cheuk、W. Ketterle 和 J. M. Doyle，分子的激光冷却-光学阱中分子的……，《自然·物理》**14**，890（2018）。[58] S. Jurgilas、A. Chakraborty、C. J. H. Rich、L. Cadwell、H. J. Williams、N. J. Fitch、B. E. Sauer、M. D. Frye、J. M. Hutson 和 M. R. Tarbutt，《磁阱中超冷分子与原子之间的碰撞》，《物理评论快报》**126**，153401（2021）。[59] J. J. Park、H. Son、Y.-K. Lu、T. Karman、M. Gronowski、M. Tomza、A. O. Jamison 和 W. Ketterle，《NaLi ＋Na 碰撞中的费什巴赫共振谱》，《物理评论X》**13**，031018（2023）。[60] H. Yang、D.-C. Zhang、L. Liu、Y.-X. Liu、J. Nan、B. Zhao 和 J.-W. Pan，《超冷 $^{23}$Na$^{40}$K ＋$^{40}$K碰撞中磁可调费什巴赫共振的观测》，《科学》**363**，261（2019）。[61] C. Chin、R. Grimm、P. Julienne 和 E. Tiesinga，《超冷气体中的费什巴赫共振》，Rev. Mod. Phys. **82**，1225（2010）。[62] R. Hermsmeier、A. Devolder、P. Brumer 和 T. Tscherbul，《极低温下共振非弹性碰撞的近阈值标度》，《物理评论A辑》**105**，L011302（2022）。[63] S. C. Althorpe，《F+HD反应中直接机制和时间延迟机制的平面波包研究》，《化学物理快报》**3-4**，443（2003）。[64] M. Tizniti、S. D. L. Picard、F. Lique、C. Berteloite、A. Canosa、M. H. Alexander 和 I. R. Sims，《极低温下F+$H_2$ 反应的速率》，《自然·化学》**6**，141（2014）。[65] R. Krems，《电磁场中的分子：从超冷物理到受控化学》（Wiley-VCH，Hoboken，新泽西，2019）。[66] C. Monroe、D. M. Meekhof、B. E. King 和 D. J. Wineland，《原子的“薛定谔猫”叠加态》，《科学》**272**，1131（1996）。[67] D. Leibfried、E. Knill、S. Seidelin、J. Britton、R. B. Blakestad、J. Chiaverini、D. B. Hume、W. M. Itano、J. D. Jost、C. Langer、R. Ozeri、R. Reichle 和 D. J. Wineland，《六原子“薛定谔猫”态的制备》，《自然》**438**，639（2005）。[68] M. Shapiro 和 P. Brumer，《分子过程的量子控制》（Wiley-VCH，魏因海姆，德国，2012）。[69] B. Margulis、J. Narevicius 和 E. Narevicius，《通过彭宁电离碰撞中离子与电子的符合探测直接观测费什巴赫共振》，《自然·通讯》**11**，3553（2020）。[70] Y. Liu 和 K.-K. Ni，《超冷区间中的双分子化学》，《物理化学年度评论》**73**，73（2022）。[71] E. Skovsen、H. Stapelfeldt、S. Juhl 和 K. Mølmer，《解离分子的量子态层析》，《物理评论快报》**91**，090406（2003）。

# 补充材料：超冷分子碰撞和化学反应中纠缠产生量化的通用框架

2026年1月16日

## S1：完整出射波函数的推导

纠缠分析的起点是用实验室坐标系表示的完整渐近出射波函数，

$$\Psi_{\rm out}(\vec{r}_A,\vec{r}_B)=\sum_{\alpha,\beta}\int d\Omega\;\tilde{f}_{\alpha_0,\beta_0\to\alpha,\beta}(\Omega)\,e^{i\left(\frac{m_A}{M}\vec{K}+k_{\alpha\beta}\hat{k}(\Omega)\right)\cdot\vec{r}_A}e^{i\left(\frac{m_B}{M}\vec{K}-k_{\alpha\beta}\hat{k}(\Omega)\right)\cdot\vec{r}_B}\left|\alpha\right\rangle_A\left|\beta\right\rangle_B, \tag{1}$$

其中，广义散射振幅定义为 [1]

$$\tilde{f}_{\alpha_0,\beta_0\to\alpha,\beta}(\Omega)=\delta(\Omega-\Omega_0)\,\delta_{\alpha\alpha_0}\delta_{\beta\beta_0}+\frac{i}{2\pi}\sqrt{k_{\alpha\beta}k_0}\,f_{\alpha_0,\beta_0\to\alpha,\beta}(\Omega), \tag{2}$$

该表达式不同于通常在质心（CM）坐标系中给出的散射波函数的传统渐近形式 [1, 2],

$$\Psi_{out}(\vec{R})=[e^{i\vec{k}_0\vec{R}}]_{outgoing}\left|\alpha_0,\beta_0\right\rangle+\sum_{\alpha,\beta}f_{\alpha_0,\beta_0\to\alpha,\beta}(\hat{R})\frac{e^{ik_{\alpha,\beta}R}}{R}\left|\alpha\right\rangle_A\left|\beta\right\rangle_B \tag{3}$$

其中， $\vec{R}$ 表示相对坐标，$\hat{}R=\vec{R}/R$ 表示其方向。本节从式 (3) 中的质心坐标系表达式出发，推导式 (13)。

散射振幅可用 $S$-矩阵元表示为

$$f_{\alpha_0,\beta_0\to\alpha,\beta}(\hat{R})=\frac{2\pi}{k_0}\sum_{\ell,m_\ell}\sum_{\ell',m'_\ell}i^{\ell-\ell'}Y^*_{\ell,m_\ell}(\hat{k}_0)Y_{\ell',m'_\ell}(\hat{R})(\delta_{\alpha_0,\beta_0,\ell,m_\ell\to\alpha,\beta,\ell',m'_\ell}-S_{\alpha_0,\beta_0,\ell,m_\ell\to\alpha,\beta,\ell',m'_\ell}) \tag{4}$$

$\hat{}$其中 $k_0$ 表示入射相对动量的方向。
入射平面波的出射分量可进行分波展开 ：

$$[e^{ik\hat{k}_0\vec{r}}]_{outgoing}=-\frac{i2\pi}{k_0}\sum_{\ell,m}Y^*_{\ell,m}(\hat{k}_0)Y_{\ell,m}(\hat{R})\frac{e^{ik_0R}}{R} \tag{5}$$

将式 (4) 和 (5) 代入式 (3)，可得质心系中以 $S$-矩阵表示的渐近出射波函数，

$$\Psi_{out}(\vec{R})=\frac{i2\pi}{k_0}\sum_{\alpha,\beta}\sum_{\ell,m}\sum_{\ell',m'}S_{\alpha_0,\beta_0,\ell,m_\ell\to\alpha,\beta,\ell',m'_\ell}Y^*_{\ell,m}(\hat{k}_0)Y_{\ell',m'}(\hat{R})\frac{e^{ik_{\alpha,\beta}R}}{R}\left|\alpha\right\rangle_A\left|\beta\right\rangle_B \tag{6}$$

要将此表达式转换到实验室坐标系，我们乘以描述质心运动的平面波，

$$\Psi_{out}(\vec{r},\vec{R}_{CM})=\frac{i2\pi}{k_0}e^{i\vec{K}.\vec{R}_{CM}}\sum_{\alpha,\beta}\sum_{\ell,m}\sum_{\ell',m'}S_{\alpha_0,\beta_0,\ell,m_\ell\to\alpha,\beta,\ell',m'_\ell}Y^*_{\ell,m}(\hat{k}_0)Y_{\ell',m'}(\hat{R})\frac{e^{ik_{\alpha,\beta}R}}{R}\left|\alpha\right\rangle_A\left|\beta\right\rangle_B \tag{7}$$

其中，$K$ 是总动量。

这种表示仍显式依赖于质心坐标 $R_{\mathrm{CM}}$ 和相对坐标 $R$。为了进行纠缠分析，有必要将波函数改写为关于各个粒子坐标 $\vec{r}_A$ 和 $\vec{r}B$的形式。对于平面波，这种分离很直接：

$$e^{i\vec{K}\vec{R}_{CM}}e^{i\vec{k}\vec{R}} = e^{i\vec{k}_A\vec{r}_A}e^{i\vec{k}_B\vec{r}_B} \tag{8}$$

因此，我们将相对坐标中的出射球面波表示为平面波的连续叠加，

$$\frac{e^{ik_{\alpha,\beta}R}}{R}Y_{\ell,m}(\hat{R}) = \int d\hat{k}Y_{\ell,m}(\hat{k})e^{ik_{\alpha,\beta}\hat{k}\vec{R}} \tag{9}$$

这对应于逆分波展开。

将式 (9) 代入式 (7) 得到式 (7)：

$$\Psi_{out}(\vec{r},\vec{R}_{CM}) = e^{i\vec{K}\vec{R}_{CM}}\int d\hat{k}\left(\frac{i2\pi}{k_0}\sum_{\alpha,\beta}\sum_{\ell,m}\sum_{\ell',m'}S_{\alpha_0,\beta_0,\ell,m_\ell\to\alpha,\beta,\ell',m'_\ell}Y^*_{\ell,m}(\hat{k}_0)Y_{\ell',m'}(\hat{k})\right)e^{ik_{\alpha,\beta}\hat{k}.\vec{R}}\left|\alpha\right\rangle_A\left|\beta\right\rangle_B \tag{10}$$

平面波的乘积现在使我们能够引入各个粒子的坐标。利用 $\vec{\ }$ $\vec{\ }\hat{\ }\vec{\ }$ $\vec{\ }\hat{\ }$ 关系 $k_A = \frac{m_A}{M}K + k_{\overrightarrow{\alpha\beta}}k$ 和 $k_B = \frac{m_B}{M}K - k_{\overrightarrow{\alpha\beta}}k$，最终可将出射波函数写为：

$$\Psi_{\mathrm{out}}(\vec{r}_A,\vec{r}_B) = \sum_{\alpha,\beta}\int d\Omega\ \tilde{f}_{\alpha_0,\beta_0\to\alpha,\beta}(\Omega)\,e^{i\left(\frac{m_A}{M}\vec{K}+k_{\alpha\beta}\hat{k}(\Omega)\right)\cdot\vec{r}_A}e^{i\left(\frac{m_B}{M}\vec{K}-k_{\alpha\beta}\hat{k}(\Omega)\right)\cdot\vec{r}_B}\left|\alpha\right\rangle_A\left|\beta\right\rangle_B, \tag{11}$$

其中，广义 $\tilde{\ }$维散射振幅 $f_{\alpha_0,\ \beta_0\to\alpha,\ \beta}(\Omega)$ 用 $S$-矩阵元表示为 ：

$$\tilde{f}_{\alpha_0,\beta_0\to\alpha,\beta}(\Omega) = \frac{i2\pi}{k_0}\sum_{\alpha,\beta}\sum_{\ell,m}\sum_{\ell',m'}S_{\alpha_0,\beta_0,\ell,m_\ell\to\alpha,\beta,\ell',m'_\ell}Y^*_{\ell,m}(\hat{k}_0)Y_{\ell',m'}(\hat{k}) \tag{12}$$

# S2：离散变量-离散变量纠缠熵表达式的推导

完整的 碰撞后的出射波函数可写为（推导见 S1）：

$$\Psi_{\mathrm{out}}(\vec{r}_A,\vec{r}_B) = \sum_{\alpha,\beta}\int d\Omega\ \tilde{f}_{\alpha_0,\beta_0\to\alpha,\beta}(\Omega)\,e^{i\left(\frac{m_A}{M}\vec{K}+k_{\alpha\beta}\hat{k}(\Omega)\right)\cdot\vec{r}_A}e^{i\left(\frac{m_B}{M}\vec{K}-k_{\alpha\beta}\hat{k}(\Omega)\right)\cdot\vec{r}_B}\left|\alpha\right\rangle_A\left|\beta\right\rangle_B, \tag{13}$$

其中，$M = m_A + m_B$为总质量，$\vec{K}$为质心动量，$\hat{\ }k(\Omega)$ 表示沿散射方向 Ω 的单位向量 $\tilde{\ } = (\theta,\ \phi)$。广义散射振幅 $f$ 同时包含入射贡献和散射贡献 [1]，

$$\tilde{f}_{\alpha_0,\beta_0\to\alpha,\beta}(\Omega) = \delta(\Omega-\Omega_0)\,\delta_{\alpha\alpha_0}\delta_{\beta\beta_0} + \frac{i}{2\pi}\sqrt{k_{\alpha\beta}k_0}\,f_{\alpha_0,\beta_0\to\alpha,\beta}(\Omega), \tag{14}$$

其中，$f_{\alpha_0,\ \beta_0\to\alpha,\ \beta}$ 为散射振幅，$k_0$ 为入射相对波数。考虑一种符合探测方案：在较大的粒子间距 $R_f$ 处，沿相反方向探测两个粒子。后选择探测位置为

$$\vec{r}_A = \frac{R_f}{2}\,\hat{u}(\theta_f,\phi_f), \qquad \vec{r}_B = -\frac{R_f}{2}\,\hat{u}(\theta_f,\phi_f), \tag{15}$$

其中 $\hat{\ }u(\theta_f,\ \phi_f)$ 表示 定探测方向。在这种后选择下，出射波函数变为 s

$$\begin{aligned}\Psi_{\mathrm{out}}(R_f,\theta_f,\phi_f) = &\sum_{\alpha,\beta}\int d\Omega'\ \tilde{f}_{\alpha_0,\beta_0\to\alpha,\beta}(\Omega')\\ &\times\exp\left[i\left(\frac{m_A}{M}\vec{K}+k_{\alpha\beta}\hat{k}(\Omega')\right)\cdot\frac{R_f}{2}\hat{u}\right]\exp\left[i\left(\frac{m_B}{M}\vec{K}-k_{\alpha\beta}\hat{k}(\Omega')\right)\cdot\left(-\frac{R_f}{2}\hat{u}\right)\right]\left|\alpha\right\rangle_A\left|\beta\right\rangle_B\cdot\end{aligned} \tag{16}$$

合并指数因子可得

$$\Psi_{\rm out}(R_f,\theta_f,\phi_f)=e^{i\frac{R_f}{2}\left(\frac{m_A-m_B}{M}\right)\vec{K}\cdot\hat{u}}\sum_{\alpha,\beta}\int d\Omega'\ \tilde{f}_{\alpha_0,\beta_0\to\alpha,\beta}(\Omega')\,e^{ik_{\alpha\beta}R_f\,\hat{k}(\Omega')\cdot\hat{u}}\,|\alpha\rangle_A\,|\beta\rangle_B\,. \tag{17}$$

在渐近极限 $R_f\to\infty$下，式（17）中的角积分变得高度振荡。定义相位函数

$$\Phi(\Omega')=k_{\alpha\beta}R_f\,\hat{k}(\Omega')\cdot\hat{u}(\theta_f,\phi_f), \tag{18}$$

当满足驻相条件 $\nabla_{\Omega'}\Phi=0$ 时，

$$\hat{k}(\Omega')=\hat{u}(\theta_f,\phi_f). \tag{19}$$

将相位在驻点附近展开至二阶，并在单位球面上应用二维驻相近似，可得以下结果（略去与通道无关的整体因子）：

$$\int d\Omega'\ \tilde{f}_{\alpha_0,\beta_0\to\alpha,\beta}(\Omega')\,e^{ik_{\alpha\beta}R_f\,\hat{k}(\Omega')\cdot\hat{u}}\simeq\frac{\sqrt{k_{\alpha\beta}k_0}}{R_f}\,f_{\alpha_0,\beta_0\to\alpha,\beta}(\theta_f,\phi_f)\,e^{ik_{\alpha\beta}R_f}. \tag{20}$$

~仅保留$f_{\alpha_0,\ \beta_0\to\alpha,\ \beta}$的散射贡献，因为符合探测角（$\theta_f$，$\phi_f$）选取为不同于入射方向 $\Omega_0$

Th因此，渐近区域中的后选择出射波函数可写为

$$\Psi_{\rm out}(R_f,\theta_f,\phi_f)=e^{i\frac{R_f}{2}\left(\frac{m_A-m_B}{M}\right)\vec{K}\cdot\hat{u}}\sum_{\alpha,\beta}\frac{\sqrt{k_{\alpha\beta}k_0}}{R_f}\,f_{\alpha_0,\beta_0\to\alpha,\beta}(\theta_f,\phi_f)\,e^{ik_{\alpha\beta}R_f}\,|\alpha\rangle_A\,|\beta\rangle_B\,. \tag{21}$$

在（$R_f$，$\theta_f$，$\phi_f$）处进行符合探测的条件下，归一化因子为

$$N^2=\sum_{\alpha,\beta}\frac{k_{\alpha\beta}k_0}{R_f^2}\,|f_{\alpha_0,\beta_0\to\alpha,\beta}(\theta_f,\phi_f)|^2=\frac{k_0^2}{R_f^2}\frac{d\sigma(\theta_f,\phi_f)}{d\Omega}, \tag{22}$$

其中 $d\sigma/d\Omega$ 是 总微分截面。因此，归一化条件内部态可写为

$$\Psi_{\rm out}(R_f,\theta_f,\phi_f)=\frac{e^{i\frac{R_f}{2}\left(\frac{m_A-m_B}{M}\right)\vec{K}\cdot\hat{u}}}{\sqrt{\frac{d\sigma(\theta_f,\phi_f)}{d\Omega}}}\sum_{\alpha,\beta}\sqrt{\frac{k_{\alpha\beta}}{k_0}}\,f_{\alpha_0,\beta_0\to\alpha,\beta}(\theta_f,\phi_f)\,e^{ik_{\alpha\beta}R_f}\,|\alpha\rangle_A\,|\beta\rangle_B\,. \tag{23}$$

相应的密度矩阵为

$$\rho_{\alpha\beta,\alpha'\beta'}(R_f)=\frac{\sqrt{k_{\alpha\beta}k_{\alpha'\beta'}}\,f_{\alpha_0,\beta_0\to\alpha,\beta}f^*_{\alpha_0,\beta_0\to\alpha',\beta'}\,e^{i(k_{\alpha\beta}-k_{\alpha'\beta'})R_f}}{k_0\,\frac{d\sigma}{d\Omega}}. \tag{24}$$

对粒子 $B$ 的内部态求迹，可得约化密度矩阵

$$\rho^{\rm out}_{\alpha\alpha'}(R_f,\theta_f,\phi_f)=\frac{\sum_\beta\sqrt{k_{\alpha\beta}k_{\alpha'\beta}}\,f_{\alpha_0,\beta_0\to\alpha,\beta}f^*_{\alpha_0,\beta_0\to\alpha',\beta}\,e^{i(k_{\alpha\beta}-k_{\alpha'\beta})R_f}}{k_0\,\frac{d\sigma(\theta_f,\phi_f)}{d\Omega}}. \tag{25}$$

对 $\rho^{\rm out}_{\alpha\alpha'}$ 进行对角化$\{\lambda_i^{\rm int-int}\}$可得到本征值，由此可得内部–内部纠缠熵

$$S^{\rm int-int}_{\rm ent}(\theta_f,\phi_f)=-\sum_i\lambda_i^{\rm int-int}\log_2\left(\lambda_i^{\rm int-int}\right). \tag{26}$$

## S3：自旋交换碰撞中的纠缠：双量子比特碰撞模型

双量子比特碰撞中，与 DV-DV（内部–内部）自由度相关的纠缠熵定义为

$$S_{ent}^{int-int}(R_f,\theta_f,\phi_f) = -\lambda_1^{int-int}\log_2(\lambda_1^{int-int}) - \lambda_2^{int-int}\log_2(\lambda_2^{int-int}) \tag{27}$$

其中 $\lambda_{1,2}^{int-int}$ 是约化密度矩阵的本征值。这些本征值由 b 给出 y:

$$\lambda_{1,2}^{int-int} = \frac{1 \pm \sqrt{1-4\Delta}}{2}, \tag{28}$$

其中:

$$\Delta = \frac{1}{\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)^2}\left(\mathcal{D}_1 - \mathcal{D}_2\cos(\Phi)\right). \tag{29}$$

$$\mathcal{D}_1 = \frac{d\sigma_{11}}{d\Omega}\frac{d\sigma_{00}}{d\Omega} + \frac{d\sigma_{01}}{d\Omega}\frac{d\sigma_{10}}{d\Omega} \tag{30}$$

$$\mathcal{D}_2 = 2\sqrt{\frac{d\sigma_{00}}{d\Omega}\frac{d\sigma_{01}}{d\Omega}\frac{d\sigma_{10}}{d\Omega}\frac{d\sigma_{11}}{d\Omega}} \tag{31}$$

$$\Phi = \chi_{00} + \chi_{11} - \chi_{01} - \chi_{10} + (k_{00} + k_{11} - k_{01} - k_{10})R_f \tag{32}$$

在仅有交换跃迁、 $|01\rangle \leftrightarrow |10\rangle$和弹性过程产生贡献的情况下，且初态为 either $|01\rangle$ 或 $|10\rangle$，唯一非零的态-态微分截面为 $\frac{d\sigma_{01}}{d}\Omega$ 和 $\frac{d\sigma_{10}}{d}\Omega$。在这些条件下，量 $\Delta$ 可化简为

$$\Delta = \frac{\frac{d\sigma_{01}}{d\Omega}\frac{d\sigma_{10}}{d\Omega}}{\left(\frac{d\sigma_{01}}{d\Omega} + \frac{d\sigma_{10}}{d\Omega}\right)^2}. \tag{33}$$

$\frac{d\sigma_{01}}{d}$引入比值 $\gamma = \frac{d}{\Omega}\frac{d\sigma_{10}}{d\Omega}$后，上式可写为: $\frac{}{d\Omega}$

$$\Delta = \frac{\gamma}{(1+\gamma)^2}. \tag{34}$$

利用恒等式 $1 - \frac{4\gamma}{1+\gamma^2} = \frac{(1-\gamma)^2}{(1+\gamma)^2}$, 本征值可简化为:

$$\lambda_1 = \frac{1}{1+\gamma} \tag{35}$$

$$\lambda_2 = \frac{\gamma}{1+\gamma} \tag{36}$$

将这些本征值代入纠缠熵的定义，可得交换过程产生的纠缠表达式,

$$S_{ent}^{int-int}(\theta_f,\phi_f) = \frac{-\gamma}{1+\gamma}\log_2\left(\frac{\gamma}{1+\gamma}\right) - \frac{1}{1+\gamma}\log_2\left(\frac{1}{1+\gamma}\right), \tag{37}$$

## S4：连续变量-连续变量纠缠熵表达式的推导

我们从完整的出射波函数开始（推导见 S1）：

$$\Psi_{out}(\vec{r}_A,\vec{r}_B) = \sum_j \int d\theta d\phi \sin\theta\ \tilde{f}_{j_0\to j}(\theta,\phi) e^{i(\frac{m_A}{M}\vec{K}+k_j\hat{k}(\theta,\phi))\vec{r}_A} e^{i(\frac{m_B}{M}\vec{K}-k_j\hat{k}(\theta,\phi))\vec{r}_B} |\alpha\rangle_A |\beta\rangle_B, \tag{38}$$

对选定的、不同于初态 $|\alpha_f,\beta_f\rangle$ 的最终内部态 $|\alpha_0,\beta_0\rangle$ 进行后选择后，出射散射波函数可写为：

$$\begin{aligned}\Psi_{out,\alpha_f,\beta_f}(\vec{r}_A,\vec{r}_B) = \int d\theta d\phi \sin\theta \sqrt{k_{\alpha_f,\beta_f}k_0} f_{\alpha_0,\beta_0\to\alpha_f,\beta_f}(\theta,\phi) \\ \times e^{i(\frac{m_A}{M}\vec{K}+k_{\alpha_f,\beta_f}\hat{k}(\theta,\phi))\vec{r}_A} e^{i(\frac{m_B}{M}\vec{K}-k_{\alpha_f,\beta_f}\hat{k}(\theta,\phi))\vec{r}_B} |\alpha_f\rangle_A |\beta_f\rangle_B ,\end{aligned} \tag{39}$$

在探测到内部态 $|\alpha_f,\ \beta_f\rangle$的条件下，归一化因子为：

$$N^2 = k_{\alpha_f,\beta_f}k_0 \int d\theta d\phi \sin(\theta)|f_{\alpha_0,\beta_0\to\alpha_f,\beta_f}(\theta,\phi)|^2 = k_0^2\sigma_{\alpha_f,\beta_f} \tag{40}$$

其中，$\sigma_{\alpha_f,\ \beta_f}$ 是态到态积分截面。因此，归一化的后选择波函数为：

$$\begin{aligned}\Psi_{out,\alpha_f,\beta_f}(\vec{r}_A,\vec{r}_B) = \frac{1}{\sqrt{\sigma_{\alpha_f,\beta_f}}} \int d\theta d\phi \sin\theta \sqrt{\frac{k_{\alpha_f,\beta_f}}{k_0}} f_{\alpha_0,\beta_0\to\alpha_f,\beta_f}(\theta,\phi) \\ \times e^{i(\frac{m_A}{M}\vec{K}+k_{\alpha_f,\beta_f}\hat{k}(\theta,\phi))\vec{r}_A} e^{i(\frac{m_B}{M}\vec{K}-k_{\alpha_f,\beta_f}\hat{k}(\theta,\phi))\vec{r}_B} |\alpha_f\rangle_A |\beta_f\rangle_B ,\end{aligned} \tag{41}$$

由此波函数可得到双粒子密度矩阵：

$$\rho_{out}(\vec{r}_A,\vec{r}_B;\vec{r'}_A,\vec{r'}_B) = \Psi_{out,\alpha_f,\beta_f}(\vec{r}_A,\vec{r}_B)\Psi^*_{out,\alpha_f,\beta_f}(\vec{r'}_A,\vec{r'}_B) \tag{42}$$

$$\begin{aligned}\rho_{out}(\vec{r}_A,\vec{r}_B;\vec{r'}_A,\vec{r'}_B) = \frac{1}{\sigma_{\alpha_f,\beta_f}} \int d\theta d\phi d\theta' d\phi' \sin\theta\sin\theta' \frac{k_{\alpha_f,\beta_f}}{k_0} f_{\alpha_0,\beta_0\to\alpha_f,\beta_f}(\theta,\phi) f^*_{\alpha_0,\beta_0\to\alpha_f,\beta_f}(\theta',\phi') \\ e^{i(\frac{m_A}{M}\vec{K}+k_{\alpha_f,\beta_f}\hat{k}(\theta,\phi))\vec{r}_A} e^{i(\frac{m_B}{M}\vec{K}-k_{\alpha_f,\beta_f}\hat{k}(\theta,\phi))\vec{r}_B} \\ e^{-i(\frac{m_A}{M}\vec{K}+k_{\alpha_f,\beta_f}\hat{k'}(\theta',\phi'))\vec{r'}_A} e^{-i(\frac{m_B}{M}\vec{K}-k_{\alpha_f,\beta_f}\hat{k'}(\theta',\phi'))\vec{r'}_B}\end{aligned} \tag{43}$$

为了量化碰撞产生的纠缠，通过对粒子 $A$ 的外部自由度进行迹运算，构造粒子的约化密度矩阵：

$$\rho_A(\vec{r}_A,\vec{r'}_A) = \int d\vec{r}_B \rho_{out}(\vec{r}_A,\vec{r}_B;\vec{r'}_A,\vec{r}_B) \tag{44}$$

$$\begin{aligned}\rho_A(\vec{r}_A,\vec{r'}_A) = \frac{1}{\sigma_{\alpha_f,\beta_f}} \int d\theta d\phi d\theta' d\phi' \sin\theta\sin\theta' \frac{k_{\alpha_f,\beta_f}}{k_0} f_{\alpha_0,\beta_0\to\alpha_f,\beta_f}(\theta,\phi) f^*_{\alpha_0,\beta_0\to\alpha_f,\beta_f}(\theta',\phi') \\ \times e^{i(\frac{m_A}{M}\vec{K}+k_{\alpha_f,\beta_f}\hat{k}(\theta,\phi))\vec{r}_A} e^{-i(\frac{m_A}{M}\vec{K}+k_{\alpha_f,\beta_f}\hat{k'}(\theta',\phi'))\vec{r'}_A} \\ \times \int d\vec{r}_B e^{i(k_{\alpha_f,\beta_f}\hat{k'}(\theta',\phi')-k_{\alpha_f,\beta_f}\hat{k}(\theta,\phi))\vec{r}_B}\end{aligned} \tag{45}$$

对 $\vec{r}_B$ 的积分要求散射方向相等，

$$\int d\vec{r}_B, e^{i\left[k_{\alpha_f,\beta_f}\hat{k'}(\theta',\phi')-k_{\alpha_f,\beta_f}\hat{k}(\theta,\phi)\right]\cdot\vec{r}_B} = \delta(\theta-\theta'),\delta(\phi-\phi'), \tag{46}$$

因此只有重合的角分量能够保留下来。角动量空间中的非对角相干项消失， $A$ 的约化密度矩阵归结为平面波态的非相干混合：

$$\rho_A(\vec{r}_A,\vec{r'}_A) = \frac{1}{\sigma_{\alpha_f,\beta_f}} \int d\theta d\phi \sin\theta \frac{k_{\alpha_f,\beta_f}}{k_0} |f_{\alpha_0,\beta_0\to\alpha_f,\beta_f}(\theta,\phi)|^2 e^{i(\frac{m_A}{M}\vec{K}+k_{\alpha_f,\beta_f}\hat{k}(\theta,\phi))\vec{r}_A} e^{-i(\frac{m_A}{M}\vec{K}+k_{\alpha_f,\beta_f}\hat{k}(\theta,\phi))\vec{r'}_A} \tag{47}$$

约化密度矩阵按照以下方式变换到动量表象：

$$\rho_A(\vec{p}_A,\vec{p'}_A) = \int d\vec{r}_A\, d\vec{r'}_A\, e^{-i\vec{p}_A\cdot\vec{r}_A}\, \rho_A(\vec{r}_A,\vec{r'}_A)\, e^{i\vec{p'}_A\cdot\vec{r'}_A}. \tag{48}$$

将式 (47) 代入该表达式可得：

$$\begin{aligned}\rho_A(\vec{p}_A,\vec{p}'_A) = &\frac{1}{\sigma_{\alpha_f,\beta_f}}\int d\theta d\phi\ \sin\theta\,\frac{k_{\alpha_f,\beta_f}}{k_0}\left|f_{\alpha_0,\beta_0\to\alpha_f,\beta_f}(\theta,\phi)\right|^2\\ &\times\int d\vec{r}_A\, e^{i(\frac{m_A}{M}\vec{K}+k_{\alpha_f,\beta_f}\hat{k}(\theta,\phi)-\vec{p}_A)\cdot\vec{r}_A}\int d\vec{r}'_A\, e^{-i(\frac{m_A}{M}\vec{K}+k_{\alpha_f,\beta_f}\hat{k}(\theta,\phi)-\vec{p}'_A)\cdot\vec{r}'_A}.\end{aligned}\tag{49}$$

标准傅里叶恒等式

$$\int d\vec{r}\,e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} = (2\pi)^3\delta^{(3)}(\vec{q}),\tag{50}$$

得出

$$\int d\vec{r}_A\, e^{i(\frac{m_A}{M}\vec{K}+k_{\alpha_f,\beta_f}\hat{k}(\theta,\phi)-\vec{p}_A)\cdot\vec{r}_A} = (2\pi)^3\delta^{(3)}\Big(\vec{p}_A-(\frac{m_A}{M}\vec{K}+k_{\alpha_f,\beta_f}\hat{k}(\theta,\phi))\Big),\tag{51}$$

$$\int d\vec{r}'_A\, e^{-i(\frac{m_A}{M}\vec{K}+k_{\alpha_f,\beta_f}\hat{k}(\theta,\phi)-\vec{p}'_A)\cdot\vec{r}'_A} = (2\pi)^3\delta^{(3)}\Big(\vec{p}'_A-(\frac{m_A}{M}\vec{K}+k_{\alpha_f,\beta_f}\hat{k}(\theta,\phi))\Big).\tag{52}$$

将这些结果代回 $\rho_A(\vec{p}_A,\ \vec{p}'_A)$ 的表达式，得到

$$\begin{aligned}\rho_A(\vec{p}_A,\vec{p}'_A) =&\frac{(2\pi)^6}{\sigma_{\alpha_f,\beta_f}}\int d\theta d\phi\ \sin\theta\,\frac{k_{\alpha_f,\beta_f}}{k_0}\left|f_{\alpha_0,\beta_0\to\alpha_f,\beta_f}(\theta,\phi)\right|^2\\ &\times\delta^{(3)}\Big(\vec{p}_A-(\frac{m_A}{M}\vec{K}+k_{\alpha_f,\beta_f}\hat{k}(\theta,\phi))\Big)\delta^{(3)}\Big(\vec{p}'_A-(\frac{m_A}{M}\vec{K}+k_{\alpha_f,\beta_f}\hat{k}(\theta,\phi))\Big).\end{aligned}\tag{53}$$

两个狄拉克δ函数的乘积可以改写，以突出约化密度矩阵在动量空间中的对角性：

$$\rho_A(\vec{p}_A,\vec{p}'_A) = \delta^{(3)}(\vec{p}_A-\vec{p}'_A)\,\frac{(2\pi)^6}{\sigma_{\alpha_f,\beta_f}}\int d\theta d\phi\ \sin\theta\,\frac{k_{\alpha_f,\beta_f}}{k_0}\left|f_{\alpha_0,\beta_0\to\alpha_f,\beta_f}(\theta,\phi)\right|^2\delta^{(3)}\Big(\vec{p}_A-(\frac{m_A}{M}\vec{K}+k_{\alpha_f,\beta_f}\hat{k}(\theta,\phi))\Big)\tag{54}$$

因此，约化密度矩阵在动量表象中是对角的。于是，纠缠熵可以直接用本征值表示为

$$S^{ext-ext}_{ent,\alpha_f,\beta_f} = -\int d\theta d\phi\sin\theta\frac{\frac{d\sigma_{\alpha_f,\beta_f}}{d\theta d\phi}}{\sigma_{\alpha_f,\beta_f}}\log_2\left(\frac{\frac{d\sigma_{\alpha_f,\beta_f}}{d\theta d\phi}}{\sigma_{\alpha_f,\beta_f}}\right).\tag{55}$$

# S5：DV-CV 纠缠熵表达式的推导

我们从完整的出射波函数开始（推导见 S1）：

$$\Psi_{out}(\vec{r}_A,\vec{r}_B) = \sum_j\int d\theta d\phi\sin\theta\ \tilde{f}_{j_0\to j}(\theta,\phi)e^{i(\frac{m_A}{M}\vec{K}+k_j\hat{k}(\theta,\phi))\vec{r}_A}e^{i(\frac{m_B}{M}\vec{K}-k_j\hat{k}(\theta,\phi))\vec{r}_B}\left|j\right\rangle,\tag{56}$$

为简化记号，我们用 $j$ 统称内部态，而不分别指明 $A$ 和 $B$ 的态。

与该出射波函数对应的总密度矩阵写作：

$$\begin{aligned}\rho_{j,\vec{r}_A,\vec{r}_B,j',\vec{r'}_A,\vec{r'}_B} = &\int d\theta d\phi d\theta' d\phi'\sin\theta\sin\theta'\tilde{f}_{j_0\to j}(\theta,\phi)\tilde{f}^*_{j_0\to j'}(\theta',\phi')\\ &e^{i(\frac{m_A}{M}\vec{K}+k_j\hat{k}(\theta,\phi))\vec{r}_A}e^{i(\frac{m_B}{M}\vec{K}-k_j\hat{k}(\theta,\phi))\vec{r}_B}\\ &e^{-i(\frac{m_A}{M}\vec{K}+k_{j'}\hat{k}'(\theta',\phi'))\vec{r'}_A}e^{-i(\frac{m_B}{M}\vec{K}-k_{j'}\hat{k}'(\theta',\phi'))\vec{r'}_B}\end{aligned}\tag{57}$$

对外部自由度 $\vec{r}_A$ 和 $\vec{r}_B$ 求迹，可得到内部自由度的约化密度矩阵：

$$\begin{aligned}\rho_{j,j'} = &\int d\theta d\phi d\theta' d\phi' \sin\theta \sin\theta' S_j(\theta,\phi) S^*_{j'}(\theta',\phi') \\ &\int d\vec{r}_A e^{i(k_j \hat{k}(\theta,\phi) - k_{j'}\hat{k}'(\theta',\phi'))\vec{r}_A} \\ &\int d\vec{r}_B e^{-i(k_j \hat{k}(\theta,\phi) - k_{j'}\hat{k}'(\theta',\phi'))\vec{r}_B}\end{aligned} \tag{58}$$

对 $\vec{r}_A$ 和 $\vec{r}_B$ 的积分施加了如下形式的 δ函数约束： $k_j\hat{}k(\theta,\ \phi) = k_{j'}\hat{}k'(\theta',\ \phi')$，其有效性取决于与 $|j\rangle$ 和 $|j'\rangle$ 相关的内能是否简并。若 $k_j = k'_j$，δ函数化简为 $\delta(\theta-\theta')\delta(\phi-\phi')$，从而得到

$$\rho_{j,j'} = \int d\theta d\phi \sin\theta \tilde{f}_j(\theta,\phi)\tilde{f}^*_{j'}(\theta,\phi) \tag{59}$$

另一方面，如果 $k_j \neq k'_j$，则表达式 $k_j\hat{}k(\theta,\ \phi) = k_{j'}\hat{}k'(\theta',\ \phi')$ 永远无法成立，因此不同内部态之间的所有相干项均消失，约化密度矩阵变为对角形式：

$$\rho_{j,j'} = \int d\theta d\phi \sin\theta |\tilde{f}_j(\theta,\phi)|^2 \delta_{j,j'} \tag{60}$$

根据约化密度矩阵及其本征值 $\lambda_i$，可计算纠缠熵

$$S_{ent} = -\sum_i \lambda_i \log_2 \lambda_i. \tag{61}$$

# S6：DV-CV纠缠熵的计算正则化过程

修正散射振幅定义为 [1]:

$$\tilde{f}_{j_0\to j}(\theta,\phi) = \delta(\Omega-\Omega_0)\delta_{j,j_0} + \frac{i}{2\pi}\sqrt{k_j k_0} f_{j_0\to j}(\theta,\phi). \tag{62}$$

为了得到有限的纠缠度量值，必须对角度δ函数进行正则化。具体做法是用一个较窄的、按 $L^2$ 归一化的高斯函数 $g(\theta,\phi)$ 替代 δ 分布。从物理上看，这相当于将入射态描述为角度空间中的窄高斯波包，而非理想平面波。我们取

$$g(\theta,\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\Sigma} exp\left[-\frac{\theta^2}{4\Sigma^2} - \frac{\phi^2}{4\Sigma^2}\right] \tag{63}$$

其中， $\Sigma$ 表征入射波包的角宽度，并假设其足够小， $\Sigma << 1$。函数 $g(\theta,\phi)$ 按 $L^2$ 归一化：

$$\int d\theta d\phi \sin\theta |g(\theta,\phi)|^2 = 1 \tag{64}$$

并且在角度积分下满足类 δ 函数性质。具体而言，对于任意光滑的角函数 $h(\theta,\phi)$

$$\int d\theta d\phi \sin\theta g(\theta,\phi) h(\theta,\phi) = h(0,0) \tag{65}$$

通过对散射角范围内正则化广义散射振幅的模平方进行积分，可得到约化密度矩阵的对角元：

$$\rho_{j,j} = \int d\theta d\phi \sin\theta |\tilde{f}_{j_0\to j}(\theta,\phi)|^2. \tag{66}$$

˜将 $f_{j_0\to j}(\theta,\phi)$ 的正则化表达式代入后，得到：

$$\rho_{j,j}=\int d\theta d\phi\sin\theta|g(\theta,\phi)|^2\delta_{j,j_0}-\frac{k_0}{\pi}\int d\theta d\phi\sin\theta g(\theta,\phi)Im[f_{j_0\to j_0}(\theta,\phi)]\delta_{j,j_0}+\frac{k_0k_j}{4\pi^2}\int d\theta d\phi\sin\theta|f_{j_0\to j}(\theta,\phi)|^2 \tag{67}$$

第一项根据函数 $g(\theta,\ \phi)$ 的 $L^2$ 归一化直接得出为 1。第二项利用窄波包极限下函数 $g(\theta,\ \phi)$ 的类 δ 函数性质，并结合光学定理 $Im[f_{j_0\to j_0}(0,\ 0)]=\frac{k_0}{4\pi}\sigma$，可化简为：

$$-\frac{k_0}{\pi}\int d\theta d\phi\sin\theta g(\theta,\phi)Im[f_{j_0\to j_0}(\theta,\phi)]\delta_{j,j_0}=-\frac{k_0^2}{4\pi^2}\sigma\delta_{j,j_0} \tag{68}$$

第三项根据态到态积分截面的定义求得：

$$\frac{k_0k_j}{4\pi^2}\int d\theta d\phi\sin\theta|f_{j_0\to j}(\theta,\phi)|^2=\frac{k_0^2}{4\pi^2}\sigma_{j_0\to j} \tag{69}$$

合并这些贡献后，我们得到正文中给出的约化密度矩阵对角元表达式：

$$\rho_{jj}=(1-\frac{k_0^2}{4\pi^2}\sigma)\delta_{j,j_0}+\frac{k_0^2}{4\pi^2}\sigma_{j_0\to j}, \tag{70}$$

简并末态内态 $j$ 和 $j'$ 之间的非对角元由相应正则化广义散射振幅的角重叠求得：

$$\rho_{j,j'}=\int d\theta d\phi\sin\theta\tilde{f}_{j_0\to j}(\theta,\phi)\tilde{f}^*_{j_0\to j'}(\theta,\phi). \tag{71}$$

˜代入 $f_{j_0\to j}(\theta,\ \phi)$ 的正则化表达式，得到：

$$\begin{aligned}\rho_{j,j'}=&\int d\theta d\phi\sin\theta|g(\theta,\phi)|^2\delta_{j_0j}\delta_{j_0j'}\\&+\frac{i\sqrt{k_jk_0}}{2\pi}\int d\theta d\phi\sin\theta f_{j_0\to j}(\theta,\phi)g(\theta,\phi)\delta_{j_0j'}\\&-\frac{i\sqrt{k_{j'}k_0}}{2\pi}\int d\theta d\phi\sin\theta f^*_{j_0\to j'}(\theta,\phi)g(\theta,\phi)\delta_{j_0j}\\&+\frac{k_0\sqrt{k_jk_{j'}}}{4\pi^2}\int d\theta d\phi\sin\theta f_{j_0\to j}(\theta,\phi)f^*_{j_0\to j'}(\theta,\phi)\end{aligned} \tag{72}$$

第一项利用函数 $g(\theta,\ \phi)$ 的 $L^2$ 归一化进行化简。第二项和第三项在窄波包极限下可化简，此时 $g(\theta,\ \phi)$ 起到角度狄拉克 δ 分布的作用。汇总这些贡献可得：

$$\rho_{j,j'}=\delta_{j_0j}\delta_{j_0j'}+\frac{i\sqrt{k_jk_0}}{2\pi}f_{j_0\to j}(0,0)\delta_{j_0j'}-\frac{i\sqrt{k_{j'}k_0}}{2\pi}f^*_{j_0\to j'}(0,0)\delta_{j_0j}+\frac{k_0\sqrt{k_jk_{j'}}}{4\pi^2}\int d\theta d\phi\sin\theta f_{j_0\to j}(\theta,\phi)f^*_{j_0\to j'}(\theta,\phi) \tag{73}$$

引入紧凑定义

$$C_j=\frac{i}{2\pi}\sqrt{k_0k_j}f^*_{j_0\to j}(\Omega_0), \tag{74}$$

and

$$D_{j,j'}=\frac{k_0}{4\pi^2}\sqrt{k_jk_{j'}}\int d\theta d\phi\sin\theta f_{j_0\to j}(\theta,\phi)f^*_{j_0\to sj'}(\theta,\phi), \tag{75}$$

约化密度矩阵的非对角元可写成正文中给出的紧凑形式：

$$\rho_{j,j'}=\delta_{jj_0}\delta_{j'j_0}+\delta_{jj_0}C^*_{j'}+\delta_{j'j_0}C_j+D_{j,j'}, \tag{76}$$

## S7：超冷铷 + 氟化锶碰撞的 DV-DV纠缠熵：完整结果

对以下情况进行了计算:超冷铷 + 氟化锶碰撞的离散变量-离散变量纠缠，计算涵盖了若干种初 1
内态，以及完 整套结果见下表。

| 初态 | $S_{ent}^{int-int}$ |
|---|---|
| $\|2\rangle_{\mathrm{SrF}}\|1\rangle_{\mathrm{Rb}}$ | 0.74 |
| $\|2\rangle_{\mathrm{SrF}}\|2\rangle_{\mathrm{Rb}}$ | 0.69 |
| $\|2\rangle_{\mathrm{SrF}}\|3\rangle_{\mathrm{Rb}}$ | 0 |
| $\|3\rangle_{\mathrm{SrF}}\|1\rangle_{\mathrm{Rb}}$ | 0 |
| $\|3\rangle_{\mathrm{SrF}}\|2\rangle_{\mathrm{Rb}}$ | 0.41 |
| $\|3\rangle_{\mathrm{SrF}}\|3\rangle_{\mathrm{Rb}}$ | 0.38 |
| $\|4\rangle_{\mathrm{SrF}}\|1\rangle_{\mathrm{Rb}}$ | 0 |
| $\|4\rangle_{\mathrm{SrF}}\|2\rangle_{\mathrm{Rb}}$ | 0.81 |
| $\|4\rangle_{\mathrm{SrF}}\|3\rangle_{\mathrm{Rb}}$ | 0.84 |

## S8：S矩阵散射计算的详细信息

对于超冷铷 + 氟化锶碰撞，在 100 nK 的碰撞能量下进行了严格的耦合通道（CC）计算。使用对数导数传播器对 CC 方程进行数值积分，得到渐近径向解，并据此提取 S矩阵元和态到态散射截面，进而研究它们随磁场的变化；具体步骤见参考文献 [3]。基组包含最低的两个总转动角动量区块（$J_r^{\max}=1$），并采用转动基组描述氟化锶，最高延伸至 $N_{\max}=175$，从而确保散射可观测量收敛。

对于 Rb + $Sr^+$ 体系，我们基于最先进的从头算相互作用势和二阶自旋–轨道耦合进行了 CC 计算，详情见参考文献 [4, 5]。通过使用扩展基组进行数值收敛性验证，该基组包含最高至 $\ell=2$ 的分波；鉴于长程原子–离子相互作用按 $1/R^4$ 标度，以及由此产生的 $s$ 波、 $p$ 波和 $d$ 波通道贡献，这一点至关重要。

F + HD 化学反应的 S矩阵元通过在超球坐标中求解耦合通道（CC）散射方程计算得到，所用程序为 ABC 程序 [6], ，采用 Stark–Werner 势能面（PES） [7]。计算在 1 K 的入射碰撞能量下进行，包含总角动量取值 $J=0$–7，以及针对 $J=0$ 的反演宇称 $\epsilon=+1$ 和针对$J>0$ 的反演宇称 $\epsilon=\pm1$ 。CC 方程传播至最大超半径 $\rho_{\max}=40$ a.u.，步长为 $\Delta\rho=0.01$ a.u.。转振基组采用 2.5 eV 的截断能量，使每个反应产物通道最多包含 15 个转动能级。最大螺旋度量子数对 $J<5$ 设为$k_{\max}=4$ ，对 $J\geq5$ 设为 $k_{\max}=J$ ，以确保数值收敛。S矩阵元最初在体固定坐标系（BFF）中获得，随后变换至空间固定坐标系（SFF） [8]。两个坐标系之间的变换矩阵通过对算符 $\hat{}L^2$ 对角化构造，其中 $\vec{L}$ 表示三体碰撞复合物的轨道角动量。所得 S矩阵元和态分辨反应概率的收敛精度达到 $\simeq$10%。

## 参考文献


[1] J.R.Taylor. 《散射理论：非相对论碰撞的量子理论》. Dover Publications，Mineola，纽约，2006年。

[2] R.Krems. 《电磁场中的分子：从超冷物理到可控化学》. Wiley- VCH，Hoboken，新泽西，2019年。

[3] M. Morita, M. B.Kosicki, P. S. Zuchowski, P. Brumer, and T. V. Tscherbul. 超冷原子-分子碰撞中的磁费什巴赫共振。《物理评论*A*辑》，110:L021301，2024年。

[4] T. Sikorsky, M. Morita, Z. Meir, A. A. Buchachenko, R. Ben-shlomi, N. Akerman, E. Narevicius, T. V. Tscherbul, and R. Ozeri. 原子-离子自旋交换碰撞中不同分波之间的相位锁定。《物理评论快报》，121:173402，2018年。[5] A. Devolder, P. Brumer, and T. V. Tscherbul. 超越超冷区间的双体碰撞稳健相干控制。《物理评论研究》，5:L042025，2023年。[6] D. Skouteris, J. F. Castillo, and D. E. Manolopoulos. ABC：量子反应散射程序。《计算物理通讯》，133:128–135，2000年。[7] K. Stark and H.-J. Werner. F $+$ $H_2$ $\rightarrow$ HF $+$ H反应势能面的高精度多参考组态相互作用计算。《化学物理学杂志》，104:6515，1996年。[8] Adrien Devolder, Timur V. Tscherbul, and Paul Brumer. 低温下反应散射的相干控制：F $+H_2$和 F$+$HD 的微分截面中量子干涉的特征。《物理评论*A*辑》，102:031303(R)，2020年9月。