arXiv:2305.05324v1 [physics.atom-ph] 9 May 2023

快速旋转的 C_{60} 富勒烯中的遍历性破缺

Lee R. Liu[1,2*], Dina Rosenberg[1,2], P. Bryan Changala[1,2†], Philip J.D. Crowley[3], David J. Nesbitt[1,2,4], Norman Y. Yao[3], Timur Tscherbul[5], Jun Ye[1,2*]

[1]JILA、美国国家标准与技术研究院和科罗拉多大学博尔德分校，科罗拉多州博尔德，邮编 80309

[2]科罗拉多大学博尔德分校物理系，科罗拉多州博尔德，邮编 80309

[3]哈佛大学物理系，马萨诸塞州剑桥，邮编 02135

[4]科罗拉多大学博尔德分校化学系，科罗拉多州博尔德，邮编 80309

[5]内华达大学里诺分校物理系，内华达州里诺，邮编 89557

[†]现地址：哈佛-史密松天体物理中心，
马萨诸塞州剑桥，邮编 02138

[*]通讯作者；电子邮件：lee.richard.liu@gmail.com, ye@jila.colorado.edu

遍历性是统计力学的核心原则，它要求孤立系统探索其在能量和对称性约束下所能达到的全部相空间。研究违反遍历性的机制，对于探究非平衡物质以及保护复杂系统中的量子相干性都具有重要意义。数十年来，多原子分子一直是研究振动能量传输中遍历性破缺的有趣而富有挑战性的平台，尤其是在控制化学反应的背景下。在此，我们报告了在一种前所未有的大型对称分子 $^{12}C_{60}$ 中观测到转动遍历性破缺。这得益于首次在任何物理系统中观测到二十面体转动-振动精细结构；这一结构于 1986 年首次针对 $^{12}C_{60}$ 作出预测（*1*）。这种遍历性破

缺呈现出若干令人惊讶的特征：首先，随着总角动量增加，遍历区间与非遍历区间之间会发生多次转变；其次，这些转变发生在远低于传统振动遍历阈值的能量处（*2*）。这些特殊动力学源于分子在对称性、尺寸和刚性方面的独特组合，凸显了富勒烯在揭示介观量子系统涌现现象方面的潜力。

一句话总结：对 C_{60} 中 1185 cm^{-1} 光谱区域进行高灵敏度红外光谱测量，揭示了一个大型对称分子独特的转动动力学。

正文：

引言。遍历性破缺的孤立系统已在多种实验条件下得到研究，包括自旋玻璃（*3*）、超冷中性原子（*4,5*）和离子（*6*），以及光子晶体（*7*）。这些系统表现出自旋构型以及动量或空间分布的遍历性破缺。相比之下，气相多原子分子为探测有限量子系统中集体（转动和振动）激发的遍历性破缺提供了机会。在这一背景下，一个备受关注的课题是通过光学泵浦或碰撞注入分子振动的能量传输。当振动能超过由转动-振动耦合强度和态密度共同决定的临界阈值后，高效的分子内振动能量再分配（IVR）便会出现（*2,8–11*）。为了理解并控制单分子反应动力学，人们对这一振动遍历性转变进行了深入研究（*12*）。

在多原子分子中，巴克敏斯特富勒烯（$^{12}C_{60}$）以其结构刚性和高度对称性而著称，这些特性抑制了 IVR，并使得单个转动-振动态的光谱分辨（*13*）和光学泵浦（*14*）成为可能——这是一种罕见的并且具备-

对于具有 174 个振动模式的分子而言，这是一种幸运的情况。其较小的转动常数和坚硬的笼状结构确保了即使振动激发基本被冻结，仍有数百个转动态被布居；通过适度的缓冲气体冷却即可达到这一条件，温度为 ~ 120 K。因此，通过消除振动“热带”，$^{12}C_{60}$ 的热系综能够揭示大量分辨至单个状态的转动微扰，涵盖数百个转动量子。

最初在原子核中观测并理解的转动微扰（*15–22*），可由旋转的自束缚可变形体固定参考系中的球对称性破缺引起（*23*），从而解除总角动量矢量**J**不同体固定投影之间的简并性。这类微扰也称为“张量相互作用”，因其具有各向异性；它们表现为转振光谱中总角动量 (*J*) 多重态的精细结构分裂，并呈现出丰富的动力学特征，例如转动分岔（*18,24*），此前已在四面体分子 SnH_4, CD_4, CF_4, SiH_4, 和 SiF_4 以及八面体分子 SF_6 中观测到（*25–33*）。尽管如此，观测二十面体张量相互作用（ ）仍是一个难以实现的目标；这种相互作用在三十多年前首次被预言存在于 $^{12}C_{60}$ 中（*1*）。这是因为二十面体分子的实例少得多，非球形相互作用只会在更高阶相互作用中出现，而且二十面体分子必然比对称性较低的球顶分子更大，这意味着它们的转动常数更小。

在本研究中，我们首次观测到这些二十面体张量相互作用导致的能级分裂，揭示了 $^{12}C_{60}$ 在远低于其 IVR 阈值的能量下发生转动遍历性转变（*2*）。具体而言，随着分子“加速旋转”至更高的*J*，角动量矢量**J** 在分子固定坐标系中的动力学会在遍历区间与非遍历区间之间切换。在非遍历区间，同一能量范围内存在不同的**J** 轨迹，但它们仍被能垒隔开。在高 *J*极限下，这些轨迹之间的隧穿过于微弱，无法恢复遍历性，因此在精细结构能级统计中留下特征性印记。这一现象在三个关键方面不同于 IVR：（i）它涉及分子坐标系中*J* 取向的“输运”，而非振动能量；

（ii）它可以发生在远低于 IVR 阈值的能量下；（iii）随着角动量变化，它会在遍历区间（由六阶张量相互作用描述）与非遍历区间（由十阶张量相互作用描述）之间多次来回切换。正如我们将要展示的，这种奇特的动力学行为源于与其他振动态发生的多次避免交叉；随着 J 变化，这些交叉会导致分子的各向异性特征发生非单调变化。

我们用一个通用的无场分子哈密顿量描述 C_{60} 的转动-振动结构

$$H = H_{\text{scalar}} + H_{\text{tensor}} \tag{1}$$

标量哈密顿量 H_{scalar} 仅包含保留其球形简并性（*34*）的**J** 与振动角动量 $\boldsymbol{\ell}$ 组合，

$$H_{\text{scalar}} = \nu_0 + B\mathbf{J}^2 + D\mathbf{J}^4 + \cdots - 2B\zeta\mathbf{J}\cdot\boldsymbol{\ell} \tag{2}$$

其中， ν_0 为振动带原点， B 为转动常数， D 为标量离心畸变常数， ζ 为科里奥利耦合常数。

转动-振动精细结构编码在张量哈密顿量 H_{tensor} 中。为简单起见，我们考虑由最低阶的两个“二十面体不变量”构成的纯转动张量哈密顿量。这些不变量是相同秩的球张量的线性组合，在二十面体点群 (I_h) 中按全对称不可约表示变换（*35*）。它们可表示为（*36*）球谐函数的基 $Y_q^k(\theta,\ \phi)$，其次数为 k，阶数为 q，并显式依赖于分子坐标系的极角 θ 和方位角 ϕ （图1A）。前两个非平凡（各向异性）二十面体不变量的秩分别为 6 和 10，

它们表示为：

$$T^{[6]}(\theta,\phi) = \frac{\sqrt{11}}{5}Y_0^6(\theta,\phi) + \frac{\sqrt{7}}{5}(Y_5^6(\theta,\phi) - Y_{-5}^6(\theta,\phi)) \tag{3}$$

$$T^{[10]}(\theta,\phi) = \frac{\sqrt{3\cdot 13\cdot 19}}{75}Y_0^{10}(\theta,\phi) - \frac{\sqrt{11\cdot 19}}{25}(Y_5^{10}(\theta,\phi) - Y_{-5}^{10}(\theta,\phi)) + \frac{\sqrt{3\cdot 11\cdot 17}}{75}(Y_{10}^{10}(\theta,\phi) + Y_{-10}^{10}(\theta,\phi)) \tag{4}$$

据此，我们构造一个截断张量哈密顿量

$$H_{\text{tensor}}^{(6+10)} = \gamma(\cos\ \nu T^{[6]} + \sin\ \nu T^{[10]})。 \tag{5}$$

该哈密顿量由一个整体缩放因子 γ 和混合角 ν 参数化，使得$\nu = 0$和 $\nu = \pi/2$分别对应纯 $T^{[6]}$和纯 $T^{[10]}$。

所有与二十面体点群对称性不相容的算符，包括秩为 1–5、7–9、11、13、14、……的球谐函数（*37*），均会从哈密顿量中消失。使用完整的转振张量算符不太可能从定性上改变这一图景，尤其是在 J（约为 100–300）远大于振动角动量量子数 $\ell = 1$（*35*）时。这些多面体不变量与用于描述外部晶格环境导致的电子轨道晶体场劈裂（*38*）或过渡金属配合物中的配体场劈裂（*39*）的不变量类似。

与在分子坐标系中将J 定向于不同方向相关的能量修正，即**能量缺陷**，可通过半经典“旋转能量面”（RES）的高度来可视化；该能量面定义在固定的 J下。各种可能的二十面体转动能量面由其半径$r(\theta,\phi) = 1 + H^{(6+10)}{}_{\text{张量}}(\nu;\theta,\phi)/2$定义，并对应于不同的混合角 ν；它们针对 J =174绘制于图1B-F顶部面板中。驻点始终位于C_2, C_3, 或C_5 旋转对称轴上。然而，随着 ν 变化，这些驻点的性质会在极小值、极大值和鞍点之间改变。RES决定了**J** 在分子坐标系中的动力学（*30,40–43*），类似于绝热势能面引导原子核相对运动的方式（*44*）。在

自由演化过程中，**J** 的轨迹沿着RES的一条等势线运行。

在完整的量子力学处理下，微扰 $H^{(6+10)}$ 张量 只会产生离散的能量缺陷 e_i，其值由完全对称化的固定-J 子空间中 $H^{(6+10)}$ 张量 的本征值给出。这些轨道描绘出图1中 RES 上的闭合等值线。也可以直接从 RES 得到这些轨道：它们是同时满足以下条件的轨迹：(i) 满足玻尔量子化条件（*41,45*），以及 (ii) 按二十面体点群的全对称不可约表示变换（*35*）。后一条件体现了 $^{12}C_{60}$ 同位素体中每个玻色核在量子力学上的不可区分性（*13,46*），这类似于分别在正氢分子或仲氢分子中选择奇数或偶数转动态。图 1B-F的中央面板绘出了不同 J 范围内的能量缺陷；预计这些能量缺陷会出现在 $^{12}C_{60}$的转动-振动精细结构中。

在前面的讨论中，我们只关注了二十面体对称性的几何效应。然而，通常情况下，测得的张量缺陷谱可能还会表现出额外的 J 相关标度和偏移，这些特征取决于 $^{12}C_{60}$ 特有的分子内耦合。为了提取所有这些特征，我们现在转向实验测量。

实验方法。为解析 $^{12}C_{60}$，中的转动-振动微扰，本研究考察了 1185 cm^{-1} T_{1u}(3) 带的 P 支区域，该区域最初在参考文献（*13*）中被确定为具有潜在研究价值的区域。使用以量子级联激光器（QCL）为光源的腔增强连续波（cw）光谱技术，我们实现了最低吸收灵敏度 α_{min} =2.1×10^{-10} $cm^{-1}Hz^{-1/2}$，每个光谱单元的探测灵敏度比参考文献（*13*）（每个梳齿模式为 $\alpha_{min} = 2.2 \times 10^{-7}$ $cm^{-1}Hz^{-1/2}$）提高了 1,000 倍。通过同时扫描量子级联激光器频率和增强腔的自由光谱范围，使其覆盖分子吸收线，并记录频率相关的吸收信号，获得了带宽为 600 MHz 的吸收光谱。通过结合使用傅里叶变换光谱仪直接校准量子级联激光器频率，并与匹配的光谱进行比较，将这些光谱拼接起来。

这些特征出现在参考文献（*13*）的宽带、低信噪比（SNR）频率梳光谱中。我们在整个测量频率范围内实现了 ~ 6 MHz 的绝对频率准确度，其限制因素是参考频率梳光谱的分辨率。最后，为确保多日数据采集期间吸收信号的一致性，我们定期在 $\nu = 1186.27\ \mathrm{cm}^{-1}$ 处重新测量 R($J \approx 180$) 分子吸收特征，并将同期采集的所有数据归一化至其线强度和测得的腔精细度。

方法——分析。这些工作的最终成果是图2所示的红外光谱，覆盖 1182.0–1184.7 cm^{-1} 的光谱区域。在 $J \lesssim 70$ 处，转动谱线呈现规则的递进，与 R 支中的谱线相似（*13*）。这些谱线迅速分裂为复杂的图样，并在 $J \approx 300$ 处及其之后重新合并。放大标记为 B) 的区域后，可将转动谱线中心拟合到方程 1 的标量部分，方法与参考文献（*13*）相同。

$$\nu^{P}(J) = \nu_0 + B'(J-1)(J+2\zeta) - B''J(J+1) \tag{6}$$

其中，J 指基态总角动量。标量离心畸变项在我们的光谱精度和 J 范围内并不显著。拟合得到基态转动常数为 B'' =0.0028 cm^{-1}，激发态转动常数为 $B' = B'' - 2.876 \times 10^{-7}\ \mathrm{cm}^{-1}$，科里奥利耦合常数为 $\zeta = -0.37538$，以及 $\nu_0 = 1184.85\ \mathrm{cm}^{-1}$。方程 6 给出了转动谱线的递进，其间隔约为 $2B(1-\zeta)$，其中 $B = (B' + B'')/2$。需要注意的是，这些光谱常数并未得到充分约束，其作用仅在于协助以与参考文献（*13*）中的 R 支指派相一致的方式对峰进行 J 指派。基于该标量拟合外推得到的 P支谱线位置以灰色竖线绘于图2 B–F 中，每隔五个 J 值以红色标出。在光谱看起来未受扰动的区域 $J < 70$（图2B），计算结果与测得的谱线位置高度吻合。

为确认　　我们的 J 归属分析中，我们将峰值吸收截面与 nu -

清晰的基态转动能级自旋权重进行比较，发现二者吻合得非常好。最后，我们对原始吸收光谱 $(2J+1)^{-1}e^{B''J\ (J+1)\ /k_BT}$应用频率相关缩放因子。这消除了实验室坐标系角动量简并和热系综的影响，突显了分子固定坐标系中的动力学。

峰值由人工识别，并用蓝色圈出。图 2C) 和 D) 分别展示了位于 $J \sim 90$ 和 $J \sim 170$的两个代表性区域，在这些区域中，峰值仍可逐个分辨。局部峰密度再次与预测的核自旋权重（蓝色）相符，证实转动-振动精细结构分裂源于方程 5 中的二十面体张量相互作用，该相互作用解除 K-简并性。在图 2E) 和 F) 中，我们绘制了两个峰值开始合并、难以再轻易逐个识别的区域（$J > 247$）。

要阐释张量分裂，必须将每个吸收峰归属于特定的 J。我们首先根据方程 6 的标量拟合，将每个峰归属于其最近的 J 值。从每个峰的中心频率中减去标量贡献（方程 6），即可在图3A)中生成类 Loomis-Wood 缺陷图的一个“周期”。缺陷归属仍存在一些歧义，如图3A)插图所示：每个缺陷都被限制在线斜率为 $2B(1-\zeta)$ 的直线上，该直线经过其当前位置。

根据这些离散的允许“移动”仔细重新排列各个缺陷后，我们展开了五个呈现连续状图样的不同区域（图3B）。由于在 $J \simeq 80$、110、160 和 220 处存在不连续性，标记为 i)-iv) 的四个受扰动区段的整体偏移仍存在一些歧义。为消除这种歧义，我们确定了各区段占主导地位的纯秩张量特征如下：i) $-T^{[6]}$；ii) $T^{[10]}$；iii) $T^{[6]}$；iv) $-T^{[6]}$。图 1B)、D) 和 F) 中的本征值谱表明，与 C_n 旋转对称轴相关的极值本征值出现在 J 为 n 的整数倍时。图 3B 中所示的 J- 指派满足所有区段同时符合这一条件。这一

最终的 J-指派得到了有力证实：远离不连续性处， J-分辨的峰计数与计算得到的核自旋权重高度吻合（图3C）。

结果与讨论。 在从原始吸收光谱中获得令人满意的测量缺陷 J 指认后，我们现在转而对其进行解释。我们将图3B)中的四个扰动区域 i)-iv) 分别参数化为混合张量（方程 5）、依赖于 J 的缩放因子 $b(J)$，以及依赖于 J 的标量偏移量 $a(J)$：

$$a(J) + b(J) \times e(\nu; J, K) \tag{7}$$

其中， $e(\nu;\ J,\ K)$ 是依赖于 J 的张量分裂，如图 1B-F 下方各面板所示。

首先，根据每个区域观测到的平均缺陷得到 $a(J)$。接下来，通过将点云配准（*47–49*）到理论本征值谱和测量缺陷图，为每个区域指定最佳拟合混合角 ν ： i) π；ii) 0.45π；iii) 1.9π；iv) π （*35*）。最后，通过对 J 中的多项式进行最小二乘拟合，得到 $b(J)$（*35*）。区域 i)–iv) 的重构缺陷图见图 3D。

混合角 ν 的突变与分子“加速旋转”至更高的 J时遍历和非遍历旋转动力学之间的转变有关。我们发现，这些动力学在区域 i) 中从遍历状态转变为区域 ii) 中的非遍历状态，并在区域 iv) 和 v) 中再次转变回遍历状态。

这种遍历性破缺的起源，可通过图1 B)、D) 和 F) 中的 RES 半经典地理解。当时间演化遍历同一能量下对称性所允许的全部状态空间时，J 的动力学就是遍历的。对于区域 iii)，占主导地位的张量特征为 $T^{[6]}$。乍看之下，围绕 C_5 轴的 12 条彼此分离的轨迹的存在破坏了遍历性。然而，在 $^{12}C_{60}$中，这些轨迹无法区分：由于 ^{12}C 原子核不可区分，这 12 条半经典轨迹都对应于一个

由它们完全对称的叠加态表示的量子态。因此，J 的动力学确实遍历给定能量下的全部状态范围，因而是遍历的。同样的论证也适用于区域 i) 和 iv)；它们与 iii) 的区别仅在于能量缺陷的符号不同（图1F）。

相比之下，对于区域 ii)，主导的张量特征为 $T^{[10]}$。C_5 和 C_3 轴均对应 RES 上的峰，并且在相同能量范围内存在轨迹（图3D）。环绕 C_5 和 C_3 轴的轨迹可以区分开来，因此对应于不同的量子态。这些轨迹之间的量子隧穿无法恢复遍历性：C_5 和 C_3 之间的隧穿积分在 J 中呈指数级小（*50,51*），而能级间距仅按 $1/J$ 缩放。隧穿积分的标度关系源自标准 WKB 结果（*52*），而能级间距则可通过比较能量缺陷相对固定的带宽（图3B）与核自旋权重 $\sim (2J+1)/60$得出。因此，对于我们测得的 J（远处于大-J 极限范围内），隧穿修正通常仅为微扰量。

能级统计为探测分子光谱中的这种遍历性破缺提供了一种简单方法（*53,54*）。遍历和非遍历的动力学分别与能级排斥及其缺失相关（*55*）。一种实用的诊断工具是分布 $p(r)$，其中 r 是连续能级间距 e_i 之比（*56,57*）：

$$r_i = \min\left(\frac{s_i}{s_{i-1}}, \frac{s_{i-1}}{s_i}\right) \tag{8}$$

$$s_i = e_{i+1} - e_i \tag{9}$$

在 $r \to 0$ 的极限下，遍历系统中的能级排斥会导致 $p(r) \to 0$，而对于非遍历系统，$p(r) \to \text{const}$。类似的能级统计已被用于分析各种各样的系统，例如核谱（*55*）、超冷原子散射（*58*）以及多体局域化（*59*）。

图4A)-C)分别展示了根据实验缺陷图（图3B）的i)-iii)部分计算得到的能隙比。在这里，i)和iii)部分呈现出遍历性特有的显著能级排斥，而ii)部分则没有，表明其具有非遍历性。我们分别汇总了i)-iii)各部分的能隙比及其分布，如图4D)-F)所示。这些分布证实，i)和iii)部分存在能级排斥，而ii)部分不存在能级排斥。

现在，我们将从转动-振动缺陷的动力学解释转向讨论其物理起源。对图3B的进一步分析表明，这些缺陷源于明亮的 P 型激发态 $\mathrm{T}_{1u}^{(+)}$ (3) 与一组扰动暗态背景之间的转动-振动耦合。具体而言，在特定 J 值处出现的不连续性和额外观测峰，都是与扰动零阶暗振动组合态发生避免交叉的特征。当这些态从下方穿过 $\mathrm{T}_{1u}^{(+)}$ (3) 时，转动-振动耦合会解除 $\mathrm{T}_{1u}^{(+)}$ (3) 态中 J多重态的简并性，并赋予其取决于扰动振动态身份的张量特征。$\mathrm{T}_{1u}^{(+)}$ (3) 态的张量特征（具体而言是拟合得到的 ν值）在避免交叉之间保持稳定，这表明这些区段中的每一段主要同时受到一个扰动态的影响。在避免交叉处，这种情况预计会失效；图3B中 $J = 160$处避免交叉前后混合角的快速变化尤其清楚地体现了这一点。我们注意到，不同避免交叉所引起的混合角和耦合强度变化不存在明显的规律，这表明这些扰动暗态彼此不同，而非属于同一个科里奥利流形。最后，利用扰动态的观测密度 $\rho_{\mathrm{obs}} \approx 2/\mathrm{cm}^{-1}$ 以及平均测得振动耦合强度（避免交叉的带宽） $\beta_{\mathrm{avg}} \approx 2 \times 10^{-2}$ cm^{-1}（*35*），我们得到 IVR 阈值参数（*2*） $T(E) = \sqrt{2\pi/3}\, \rho_{\mathrm{obs}} \beta_{\mathrm{avg}} \approx 0.06 \ll 1$。我们的 $^{12}\mathrm{C}_{60}$ 转动遍历性转变在远低于 IVR 阈值处观测到，这一结论也得到了光谱学上清晰分辨的 T_{1u}(3)带的支持。

结论。 我们首次测量并表征了 $^{12}C_{60}$中的二十面体张量转动-振动耦合。对转动-振动缺陷光谱的分析表明，随着分子被加速旋转至更高的 J，固定体坐标系中**J** 的动力学行为会发生一系列转变。具体而言，**J** 在特定的 J 值处会在遍历行为和非遍历行为之间切换，从而在缺陷能级统计中留下特征性印记。这些遍历性转变源于暗振动组合态在特定 J 值处穿过 $T_{1u}^{(+)}$ (3) 态，并通过转动-振动耦合将其各向异性特征转移到 $T_{1u}^{(+)}$ (3) 态上。

我们的测量为探索 C_{60} 同位素体中丰富多样的涌现行为层级打开了大门，而这些行为可通过不断提高光谱分辨率加以观测。例如，在 C_{60}, 的 ^{13}C 取代同位素体中，微弱的核自旋-转动相互作用可能因 RES 极值附近的微小超精细分裂而产生显著放大效应。这种“超精细”耦合能够导致有限系统中的自发对称性破缺（*31,60*）。这些发现或可用于开发 C_{60} 奇异的取向态空间，以实现量子信息处理（*61*），并研究信息传播的量子到经典转变（*62*）。最终，对 C_{60} 同位素体进行光谱分辨率越来越高的光谱学研究，有望揭示介观量子多体系统涌现动力学的更深层规律。

参考文献

1. W. G. Harter, D. E. Weeks, 《*Chemical Physics Letters*》**132**, 387 (1986). 2. D. E. Logan, P. G. Wolynes, 《*The Journal of Chemical Physics*》**93**, 4994 (1990). 3. K. Binder, A. P. Young, 《现代物理评论》**58**, 801 (1986). 4. T. Kinoshita, T. Wenger, D. S. Weiss, 《自然》**440**, 900 (2006). 5. M. Schreiber, 等, 《*Science*》**349**, 842 (2015). 6. J. Smith, 等, 《*Nature Physics*》**12**, 907 (2016). 7. M. Segev, Y. Silberberg, D. N. Christodoulides, 《*Nature Photonics*》**7**, 197 (2013). 8. G. M. Nathanson, G. M. Mcclelland, 《*Journal of Chemical Physics*》**81**, 629 (1984). 9. G. M. McClelland, G. M. Nathanson, J. H. Frederick, F. W. Farley, 分子内振动–转动能量转移与分子的取向动力学, 第 7 卷（ACADEMIC PRESS, INC., 1988）。10. K. Sture, J. Nordholm, S. A. Rice, 《*The Journal of Chemical Physics*》**61**, 203 (1974). 11. D. M. Leitner, 《*Entropy*》**20**, 673 (2018). 12. D. J. Nesbitt, R. W. Field, 《*Journal of Physical Chemistry*》**100**, 12735 (1996). 13. P. B. Changala, M. L. Weichman, K. F. Lee, M. E. Fermann, J. Ye, 《*Science*》**363**, 49 (2019). 14. L. R. Liu, 等, 《*PRX Quantum*》**3**, 030332 (2022). 15. I. M. Pavlichenkov, 《*Sov. Phys. JETP*》**55**, 5 (1982). 16. I. M. Pavlichenkov, B. I. Zhilinskii, 《*Annals of physics*》**184**, 1 (1988).

17. Y. R. Shimizu, J. D. Garrett, R. A. Broglia, M. Gallardo, E. Vigezzi, 《现代物理评论》**61**，131（1989）。

18. I. M. Pavlichenkov, 《物理学报告》**226**，173（1993）。19. S. Frauendorf, 《现代物理评论》**73**，463（2001）。20. H. H¨ubel, 《粒子与核物理进展》**54**，1（2005）。21. J. Kvasil，R. G. Nazmitdinov, 《*Physical Review C - Nuclear Physics*》**73**，014312（2006）。

22. J. Kvasil，R. G. Nazmitdinov，A. S. Sitdikov，P. Vesel´y, 《原子核物理》**70**, 1386（2007）。

23. K. Fox，H. W. Galbraith，B. J. Krohn，J. D. Louck, 《*Physical Review A*》**15**，1363（1977）。

24. G. Pierre, D. A. Sadovskii, B. I. Zhilinskii,《欧洲物理快报》《欧洲物理快报》**10**, 409（1989）。

25. R. S. Mcdowell，等, 《*Journal of Molecular Spectroscopy*》**83**，440（1980）。

26. C. W. Patterson'，A. S. Pine, 《Journal of Molecular Spectroscopy》96，404（1982）。27. J. P. Aldridge，等, 《journal of molecular spectroscopy》58，165（1975）。

28. K. C. Kim、W. B. Person、D. Seitz、B. J. Krohn, 《分子光谱学杂志 **76**》, 322（1979）。

29. W. G. Harter, 《Journal of Statistical Physics》 **36**，749（1984）。30. W. G. Harter，C. W. Patterson, 《Journal of Mathematical Physics》**20**，1453 （ 1978 ）。31. W. G. Harter，H. P. Layer，F. R. Petersen, 《optics letters》**4**，90（1979）。

32. R. S. Mcdowell，H. W. Galbraith，B. J. Krohn，C. D. Cantrell，《Optics Communications》**17**，178（1976）。33. J. Bord´e，C. J. Bord´e，《Chemical Physics》**71**，417（1982）。34. K. T. Hecht，《Journal of Molecular Spectroscopy》**5**，355（1961）。35.《补充信息》。36. Y. Zheng，P. C. Doerschuk，《Acta Crystallographica》**52**，221（1996）。37. P. R. Bunker，P. Jensen，《Molecular Physics》**97**，255（1999）。38. K. R. Lea，M. J. Leask，W. P. Wolf，《Journal of Physics and Chemistry of Solids》**23**，1381（1962）。39. B. J. S. Griffith，L. E. Orgel，《Quarterly Reviews, Chemical Society》**11**，381（1957）。40. W. G. Harter，《Physical Review A》**24**，192（1981）。41. W. G. Harter，C. W. Patterson，《The Journal of Chemical Physics》**80**，4241（1984）。42. W. G. Harter，《Computer Physics Reports》**8**，319（1988）。43. D. A. Sadovskii，B. I. Zhilinskii，J. P. Champion，G. Pierre，《The Journal of Chemical Physics》**92**，1523（1990）。44. M. Khauss，《Annual Review of Physical Chemistry》**21**，39（1970）。45. W. G. Harter，D. E. Weeks，《The Journal of Chemical Physics》**90**，4727（1989）。46. R. D. Johnson，G. Meijer，D. S. Bethune，《Journal of the American Chemical Society》**112**，8983（1990）。

47. C. Yang, G. Medioni，图像与视觉计算**10**，145（1992）。48. P. J. Besl, N. D. Mckay，*IEEE*模式分析与机器智能汇刊**14**，239（1992）。49. A. V. Segal, D. Haehnel, S. Thrun，机器人学：科学与系统**5**，435（2010）。50. A. Auerbach，相互作用电子与量子磁性（Springer Science+Business Media，1994）。51. J. L. van Hemmen, A. Suto，《欧洲物理快报》**1**，481（1986）。52. L. Landau, E. Lifshitz，量子力学（非相对论理论），第3卷（培格曼出版社，1958）。

53. R. L. Sundberg, E. Abramson, J. L. Kinsey, R. W. Field，《*The Journal of Chemical Physics*》**83**，466（1985）。

54. T. Zimmermann, H. Koppel, L. S. Cederbaum, G. Persch, W. Demtroder,《物理评论快报》**61**, 3 (1988)。

55. E. P. Wigner，《*SIAM*评论**9** 》（1967）。56. V. Oganesyan、D. A. Huse,《物理评论*B*辑：凝聚态物质与材料物理**75**》，155111（2007）。57. Y. Y. Atas、E. Bogomolny、O. Giraud、G. Roux，《物理评论快报**110**》，1（2013）。58. A. Frisch、等，《自然**507**》，475（2014）。59. D. A. Abanin、E. Altman、I. Bloch、M. Serbyn，《现代物理评论**91** 》（2019）。60. J. Bord´e、等，《物理评论快报**45**》，14（1980）。

61. V. V. Albert、J. P. Covey、J. Preskill，《物理评论*X***10**》，031050（2020）。

62. C. Zhang、P. G. Wolynes、M. Gruebele，《Physical Review A》**105**，1（2022）。

63. R. N. Zare，《角动量》（Wiley-Interscience，1988）。

致谢：

本研究获得了 AFOSR 资助项目编号 FA9550-19-1-0148、美国国家科学基金会量子飞跃挑战研究所（资助编号 QLCI OMA-2016244）、美国国家科学基金会（资助编号 Phys-1734006）、美国能源部科学办公室国家量子信息科学研究中心量子系统加速器（QSA）以及美国国家标准与技术研究院的支持。D.R. 感谢以色列高等教育委员会量子科学奖学金的支持，并获选为魏茨曼科学研究所—以色列国家博士后奖助计划“促进女性从事科学研究”项目的受奖人。P.J.D.C. 和 N.Y.Y. 感谢 AFOSR MURI 项目（FA9550-21-1-0069）的支持。T.T. 感谢 NSF EPSCoR RII Track-4 Fellowship 项目（编号 1929190）的支持。我们衷心感谢 Aaron W. Young 和 Ya-Chu Chan 对稿件提出的意见。

作者贡献： L.R.L、D. R. 和 J.Y. 设计、讨论并实施了实验，并分析了数据。所有作者均参与了理论讨论与计算，以及论文撰写。

利益冲突： 作者声明不存在利益冲突。

数据、材料与可用性： 所有数据均可在正文、补充信息或 Harvard Dataverse 中获取。所有材料申请及通信请联系 Lee R. Liu 或 Jun Ye。

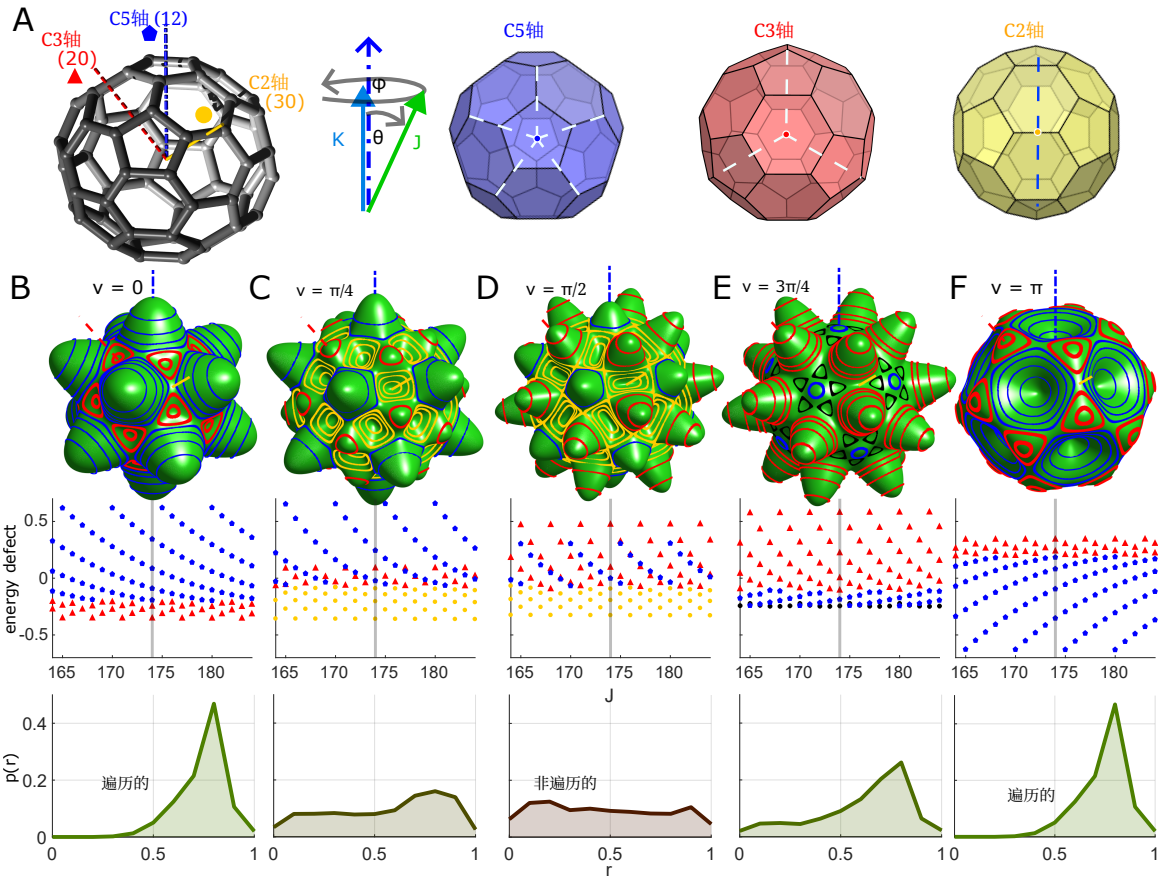


图1：与二十面体不变球张量对应的旋转能量面和本征值。A）C_{60}的对称性。（从左到右）：（1）C_{60}, 的球棍模型，其中标出旋转能量面（RES）上驻点对应的三种不同类型的旋转对称轴。驻点的简并度列于括号中。图中展示了各类旋转对称轴对应的颜色和绘图标记。（2）体固定坐标：极角 θ 和方位角 ϕ 。（3-5）沿 C_5、 C_3和 C_2 旋转对称轴方向观察。B）-F）（上图）旋转能量面，其半径 r由θ、 ϕ和 $= 1 + H^{(6+10)}$ 张量（ν； θ、 ϕ）/2定义，其中 ν 从0变化至 π。将针对完全对称化的 $J = 174$ 子空间计算得到的 $1 + H^{(6+10)}$ 张量（ν）/2 的本征值作为径向等高线绘制在曲面上，颜色表示其占主导地位的旋转对称性。（中图）在 J范围内的能量缺陷（ $H^{(6+10)}$ 张量（ν）的本征值）。灰色竖线标示 $J = 174$。本征值采用与其占主导地位的C_5, C_3, 或C_2 特征对应的标记绘制（见A图）。在分界线附近，由于强烈混合，归属有些模糊。（下图）由涵盖 $J = 0 - 400$的能量缺陷谱汇总计算得到的能隙比 r 的分布 p（r）（见正文）。远离 $\nu = 0$时， π （C-E图）在$r \to 0$趋近于0时仍具有有限值 p（r），这是遍历性破缺的标志。

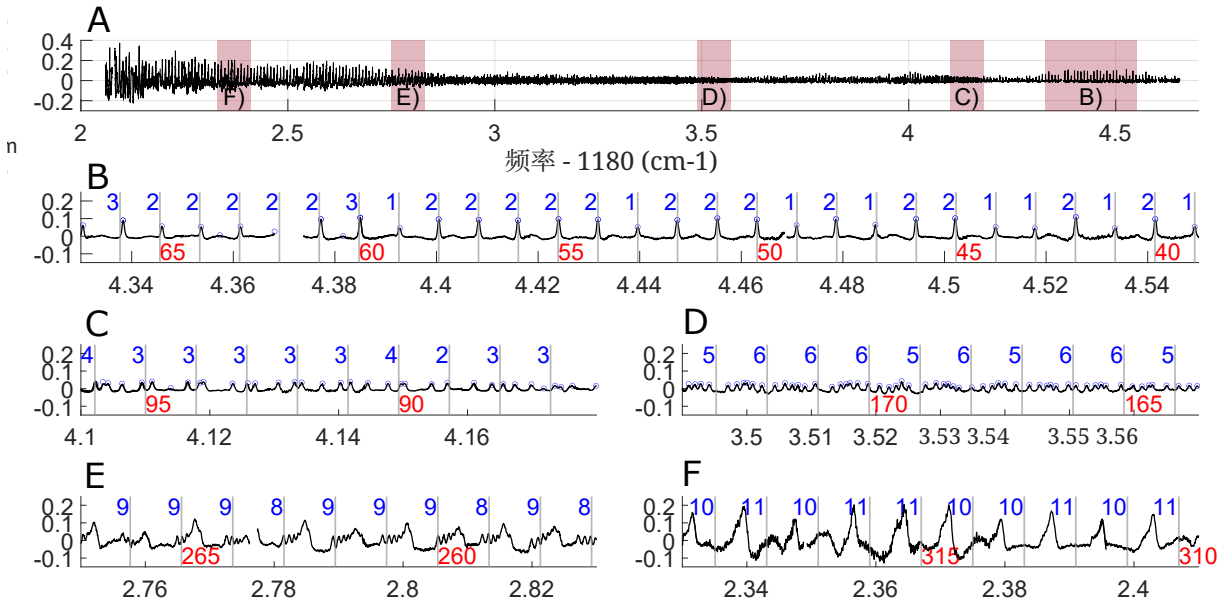


图2：**C_{60} P 支的直接连续波（cw）吸收光谱**。A）P 支的完整归一化连续波光谱，以展示核自旋权重的 J 依赖性。红色高亮区域将在后续面板中详细展示。B）—F）红色高亮区域的放大图。B）P 支低 J 区域的放大图。将 P 支这一相对未受扰动的区域拟合到刚性转子哈密顿量，以获得转动间隔 $2B(1-\zeta)$。拟合得到的谱线位置以灰色竖直网格线标出，其中 J 以红色标记。蓝色数字表示计算得到的核自旋权重，与测得的峰强度吻合良好。在 C）和 D）中，峰清晰可分辨，并以蓝色圆圈标出。在 E）和 F）中，光谱拥挤使得无法识别单个峰。

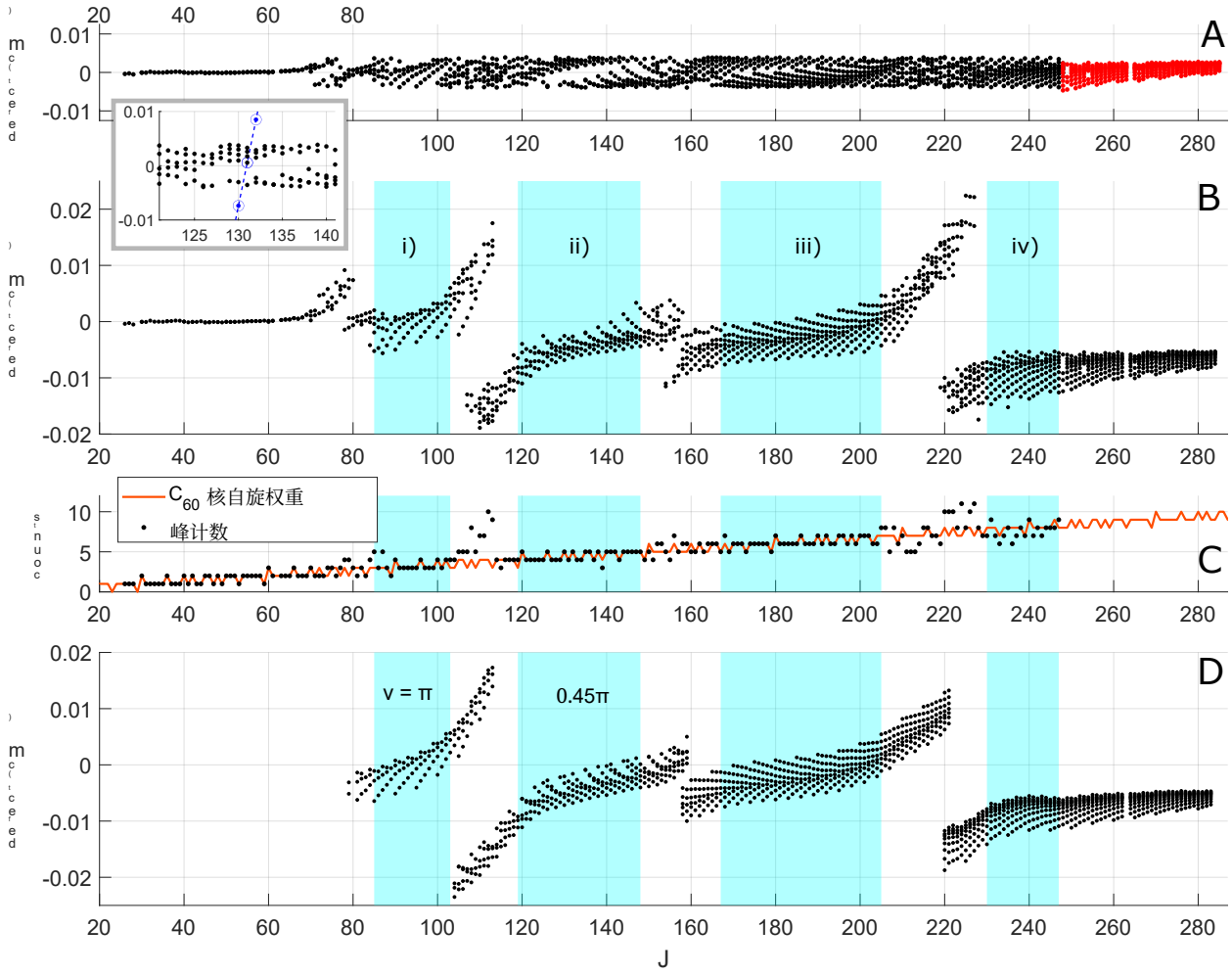


图3：**获取 P 支旋转能量缺陷与** J。 A）通过最近邻指派得到的缺陷图。根据刚性转子模型，将峰指派给最近的 J （图2B-F 中的灰色竖直网格线）。红色缺陷点（$J > 247$）对应于吸收光谱中无法再单独分辨的峰。通过对一组 Voigt线型进行拟合，得到这些峰的中心（*35*）。（插图）展开程序遵循一系列允许的“移动”，同时以 $\pm 2B(1-\zeta)$ 为步长垂直移动各点，并以 ± 1 为步长水平移动。B）“展开后”的缺陷图。在 $J \simeq 80$、110、160 和 220 处可见四个强度各异的避免交叉。缺陷模式类似于二十面体不变张量的本征值谱。C）计算得到的核自旋权重与测量峰计数的叠加图。蓝色高亮区显示，C_{60} 的计算核自旋权重与指派的峰计数高度吻合。D）基于混合张量算符 $H^{(6+10)}_{\text{张量}}(\nu)$ 的本征值谱，对 P 支光谱受扰动区段进行重建。使用四个混合角 ν重现了 B）面板中的四个受扰动部分。

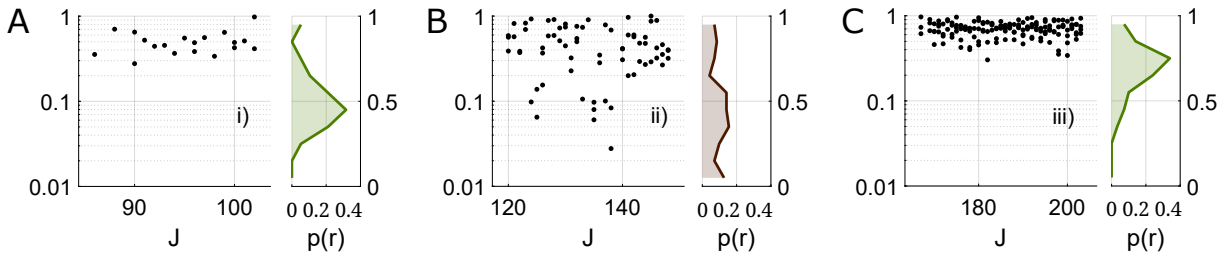


图4：**遍历区间和非遍历区间中的能级统计**。A)-C)（左图）能隙比 r 随 J 的变化，计算自缺陷谱（图3B）的 i)-iv)部分。仅在峰计数与计算得到的核自旋权重（图3C）相符的 J 值处绘制能隙比。（右图）汇总 i)-iii)部分后得到的能隙比归一化分布 $p(r)$。请注意，左图和右图的 r 刻度分别为对数刻度和线性刻度。i)和iii)部分呈现能级排斥，这是遍历性的特征；而ii)部分没有这种现象，表明存在非遍历性。

补充信息

材料与方法 补充文
本 表S1至S3 图S1至
S4 参考文献 *(28-50)*

材料与方法。

二十面体不变张量算符 分子分子哈密顿量中包含转动和振动自由度的完整张量部分表示为

$$\begin{aligned} H_{\text{tensor}} &= \sum_{r_1,r_2,r_3} t_{r_1,r_2,r_3} T^{[r_3]}[r_1,r_2] \\ &= \sum_{r_1,r_2} \{ t_{r_1,r_2,6} T^{[6]}[r_1,r_2] + t_{r_1,r_2,10} T^{[10]}[r_1,r_2] + \cdots \} \end{aligned} \tag{S1}$$

其中， r_1 是振动角动量算符的秩， r_2 是总角动量算符的秩， $r_1 + r_2 = r_3$。SO(3)与 I_h 之间的关联将求和限制为 $r_3 = 6$、10、12、 $\cdots$（ $r_3 = 0$ 的项出现在哈密顿量的标量部分中）。这与允许的转动态 $J = 0$、6、10、 $\cdots$ 有关。为简单起见，我们将考虑纯转动张量哈密顿量，即不依赖于振动角动量的哈密顿量。

$$H^0_{\text{tensor}} = t_{0,6,6} T^{[6]}[0,6] + t_{0,10,10} T^{[10]}[0,10] + \cdots \tag{S2}$$

公式 7 为我们为何只考虑纯转动张量提供了一些依据；因为我们预期，在纯转动或转动-振动流形中会出现类似的二十面体劈裂模式（*45*），且在整个

激发态 T_{1u}(3) 流形中，振动量子数保持不变，因此我们可以将任何振动依赖性纳入依赖于 J 的缩放因子 $b(J)$ 中（下文将进一步讨论）。

的本征值 H_{tensor} 和“A”对称性选择。这里，我们描述混合六阶和十阶张量哈密顿量（方程 5）（*45*）的本征值计算过程，其中六阶和十阶二十面体张量为

$$T^{[6]} = \frac{\sqrt{11}}{5}T_0^{(6)} + \frac{\sqrt{7}}{5}(T_5^{(6)} + T_{-5}^{(6)}) \tag{S3}$$

$$T^{[10]} = \frac{\sqrt{3\cdot 13\cdot 19}}{75}T_0^{(10)} - \frac{\sqrt{11\cdot 19}}{25}(T_5^{(10)} - T_{-5}^{(10)}) + \frac{\sqrt{3\cdot 11\cdot 17}}{75}(T_{10}^{(10)} + T_{-10}^{(10)}) \tag{S4}$$

我们通过在对称陀螺本征态基中对角化 $T^{[k]}$，得到这些张量的矩阵元，其中 $|JK\rangle = |JKM\rangle$， K、 $M = -J$、 $-J+1$、 $\cdots$、 $+J$分别是 J的体固定投影和空间固定投影（为简洁起见，下文省略 M）。根据维格纳-埃卡特定理， $T^{[k]}$ 的矩阵元可分解为约化矩阵元 $\langle J||T^{(k)}||J\rangle$和一个仅取决于几何的分量；前者承载张量算符的动力学信息，后者在此用维格纳3-j符号表示（*63*）：

$$\begin{aligned}\langle JK|T^{[6]}|JK'\rangle = \langle J||T^{(6)}||J\rangle(-1)^{J-K}(2J+1)^{1/2} \\ \left\{\frac{\sqrt{11}}{5}\begin{pmatrix} J & 6 & J \\ -K & 0 & K'\end{pmatrix} + \right. \\ \left. \frac{\sqrt{7}}{5}\left[\begin{pmatrix} J & 6 & J \\ -K & 5 & K'\end{pmatrix} - \begin{pmatrix} J & 6 & J \\ -K & -5 & K'\end{pmatrix}\right]\right\}\end{aligned} \tag{S5}$$

对于 6^{th} 阶张量相互作用和

$$\begin{aligned}\langle JK|T^{[10]}|JK'\rangle = \langle J||T^{(10)}||J\rangle(-1)^{J-K}(2J+1)^{1/2} \\ \left\{\frac{\sqrt{3\cdot 13\cdot 19}}{75}\begin{pmatrix} J & 10 & J \\ -K & 0 & K'\end{pmatrix}\right. \\ -\frac{\sqrt{11\cdot 19}}{25}\left[\begin{pmatrix} J & 10 & J \\ -K & 5 & K'\end{pmatrix}-\begin{pmatrix} J & 10 & J \\ -K & -5 & K'\end{pmatrix}\right] \\ \left.+\frac{\sqrt{3\cdot 11\cdot 17}}{75}\left[\begin{pmatrix} J & 10 & J \\ -K & 10 & K'\end{pmatrix}+\begin{pmatrix} J & 10 & J \\ -K & -10 & K'\end{pmatrix}\right]\right\}\end{aligned} \quad \text{(S6)}$$

10^{th} 秩张量相互作用（注意，Harter and Weeks（*45*）使用的约化矩阵元已按因子（$2J+1$）$^{1/2}$ 缩放，使其与参考文献 63 的约定一致）。对角化得到 $2J+1$ 个可能的本征值，对应于图 1B-F 中 RES 上的白色等高线。为考虑构成 $^{12}C_{60}$ 的玻色性 ^{12}C 原子核的量子置换统计，我们仅选取 I_h （*35,37*）中属于全对称本征态的本征值。这使精细结构分量（即“核自旋权重”）的数量减少至约（$2J+1$）$/60$。

如下文所述，我们将两个约化矩阵元均设为 1，以显现混合效应，这与 Harter and Weeks 的做法相同（*45*）。但需要注意的是，这些矩阵元可能随 J 以不同方式缩放 $\langle J||T_{(r)}||J\rangle \simeq J^r$，因此在较高的 J 下，十阶张量的贡献将占主导地位。

为了选出 $^{12}C_{60}$ 的六阶张量谱中的 A 对称种类，我们实现了 Harter and Weeks（*45*）图 3 中的序列轮。为此，我们首先计算 (J) mod(10)，并在序列轮外侧找到能量最高的对称种类。例如，对于 $J=100$，能量最高的种类是 A。然后，我们沿箭头所示方向前进，依次计数不同的对称种类及其简并度，直至再次遇到 A。相关二十面体对称种类的简并度为：T_1 和 T_3, 4 为 3，G 为 3，H 为 5。重复这一过程，直到最后一个本征值，即可得到

A 对称性的六阶张量本征值的指标。对于 $J = 100$，我们有 4 个 A 对称本征值，如图 1 中的红点所示。对于 $J \leq 30$，这一过程得到 0 或 1，与参考文献 37 一致。

现在出现了一个重要问题：如何确定混合（6 + 10）阶张量的 A 对称性本征值。由于掺入十阶张量后，种类的顺序会发生变化，因此不再能使用专为六阶张量相互作用设计的序列轮（*45*）。文献中没有适用于六阶与十阶混合张量的类似序列轮。

我们提出以下方法来解决这个问题。由于可以利用序列轮（*45*）从六阶张量哈密顿量的本征值中识别出 A 种类，因此相应的本征函数对于二十面体群操作具有正确的 A 对称性。于是，我们可以将这些本征函数用作新的基，构造（6 + 10）阶张量相互作用的矩阵。由于完整的哈密顿量在对称性适配基中呈分块对角形式，对该矩阵进行对角化即可得到混合（6 + 10）阶张量哈密顿量严格的 A 对称性本征值。更常规的方法是使用经过适当对称化的 $|JK\rangle$ 基函数来构造哈密顿矩阵。构造这类二十面体谐函数并非易事，但已有高效算法可用于生成 A 对称谐函数（*36*）。

为实施我们的方法，我们首先使用序列轮方法（*45*）选取 $\nu = 0$ 中图 S1 以圆点表示的第 6 个 A 对称种类。然后，我们将（$2J + 1$）$\times$（$2J + 1$）哈密顿矩阵 $\mathbf{H}$ 变换到 A 对称性基

$$\mathbf{H}_A = \mathbf{C}^T \mathbf{H} \mathbf{C}, \tag{S7}$$

其中$\mathbf{C}$ 是一个矩形矩阵，其列为预先选定的 A 对称性特征向量。所得矩阵$\mathbf{H}_A$ 是一个小矩阵（4×4 对于 $J = 100$），仅包含 A 对称性

种类。请注意，对于 $\nu = 0$，$\mathbf{H}_A$ 是对角矩阵；当 ν较小时，它接近对角矩阵。

图 S1 展示了完整混合秩张量哈密顿量的本征值随混合角 ν 的变化，参数为 $J = 100$。我们观察到复杂的交叉和避免交叉模式，与 Harter and Weeks 的图 6（*45*）一致。低 ν 时，6 阶 A 对称性能级模式得以保留；而在 $\nu \simeq \pi/4$ 时，该模式发生显著变化，第二和第三级出现避免交叉。在 $\nu \simeq \pi/2$ 时，混合张量相互作用由 10 阶贡献主导，较高的两个 A 能级几乎简并。在更大的 ν 下，6 阶相互作用再次开始产生贡献，能级随之分离，并最终在 $\nu = \pi$ 形成预期的倒置 $\nu = 0$ 光谱。

混合角拟合 为了拟合混合角 ν，我们对测量缺陷图与计算得到的 $H^{(6+10)}$ 张量 （ν）本征值谱进行点云配准。与标准最小二乘拟合不同，该算法能够稳健应对峰的缺失或增加。以下流程也应能稳健应对转动-振动精细结构随 J 逐渐变化的情况。我们对缺陷图的 i)-iii)部分重复以下步骤。

1. 从测量缺陷图中求出平均缺陷，即正文中所称的 $a(J)$。应用 $\Delta J = 7$ 点移动平均（图 S2A）。

2. 将计算得到的张量本征值光谱乘以 0.007 cm^{-1}，再加上上一步的$a(J)$进行偏移，使其尽可能接近测量缺陷图；此步骤为启发式方法。

3. 对测量缺陷点云与处理后的计算光谱点云运行点云配准算法。点云配准只会改变点的能量，而不会改变其 J 值（换言之，“位移场”矢量沿垂直本征值轴方向）。这是合理的，因为测量峰计数与计算得到的核自旋权重吻合良好

。位移场矢量表示每个测量缺陷必须移动多远、朝哪个方向移动，才能与处理后的计算光谱相匹配。

4. 根据位移场矢量沿本征值轴的带符号分量生成二维曲面。将该曲面拟合为关于 J 和本征值方向均为二阶的多项式。

5. 求出该拟合的均方根误差。产生最小误差的混合角即为最佳拟合混合角。三个部分的优化曲线见图 S2B。

请注意，在写出公式 7 时，我们假设混合角与 J无关。从形式上说，这要求 $\langle J||T_{(6)}||J\rangle$ 和 $\langle J||T_{(10)}||J\rangle$ 随 J的变化尺度相同。然而，由于连续的 J区间相对较短，且混合角接近“纯”值 $\nu = n\pi/2$，我们的数据无法确切确定相对 J标度。此外，在部分 ii) 和 iii) 中，靠近 $J = 160$处也有混合的证据，而参数化中并未考虑这一点。

b(J) 拟合首先，我们将混合角 ν 固定为上一节确定的最优值。拟合 $b(J)$采用标准的最小二乘最小化，同时也能稳健地处理缺失或新增的缺陷点。我们再次使用点云配准算法，对理论缺陷谱和测量缺陷谱进行配准，以自动识别两种光谱中的对应点。该算法返回位移场，以及配准后的理论本征值光谱与测量缺陷之间的整体均方根误差。因此，理论本征值光谱与测量缺陷之间的平方“欧氏距离”可表示为

$$\text{sse} = \sum_{i=1}^{N} (\Delta y_i)^2 + N\sigma_{\text{rms}}^2 \tag{S8}$$

其中， N 是拟合涉及的缺陷点数量， σ_{rms} 是配准后的整体均方根误差， Δy_i 是位移场中第 i个 displacement vector 的垂直分量（沿“本征值”轴方向）。方程 S8 即为我们希望最小化的表达式。

为确定 $b(J)$ 的形式，我们分别假设其与 J 呈常数、线性和二次关系。这三种情况下，拟合区段 i)-iv) 的均方根拟合误差列于表 S1。除 $J > 247$ 外，每个区段的数据均与 常数 $b(J)$ 相符；在 $J > 247$ 处，缺陷谱已无法分辨。对于该区域内的每个 J，通过将原始光谱拟合为一组振幅和宽度恒定的 Voigt 线型，得到缺陷。每个 J多重态中 Voigt 线型的数量由计算得到的核自旋权重确定。我们发现，在该区域内， $b(J)$ 随 J 呈二次而非常数关系。

暗态景观 此前已在 R 支光谱的 $J = 215$ 和 267 处识别出两个避免交叉（*13*）。我们使用量子级联激光器在高信噪比下重新测量了它们，并将结果绘于图 S3。图 B）和 C）显示，耦合强度（避免交叉的带宽）约为 $4 \times 10^{-4}\,\mathrm{cm}^{-1}$。结合正文中观察到的 P 支避免交叉，我们得到平均耦合强度为 $\beta_{\mathrm{avg}} \approx 2 \times 10^{-2}\,\mathrm{cm}^{-1}$。此外，在 4 cm^{-1} 频率窗口内，我们观察到六个避免交叉。结合三重简并的 $T_{1u}(3)$ 流形，这意味着有效态密度为 $\rho_{\mathrm{obs}} \approx 2/\mathrm{cm}^{-1}$。

表 S1：各区段在不同 J**依赖关系下的 拟合** $b(J)$。 列出了各区段的标量系数、线性系数和二次系数的最佳拟合值。每个区段行底部列出了拟合的均方根误差。区段标记沿用图3B中的标记。所有单位均为 cm^{-1}。对于除 $J > 247$ 之外的所有区段，常数 $b(J)$ 几乎能提供最佳拟合；而 $J > 247$ 则呈现二次 J依赖关系。我们发现，添加三次拟合项 $\propto J^3$ 并未降低均方根误差。

$b(J)$/厘米$^{-1}$			
章节	$b_0 \times 10^{-3}$	$b_0 \times 10^{-3}+$ $b_1 \times 10^{-5} J$	$b_0 \times 10^{-3}+$ $b_1 \times 10^{-5} J+$ $b_2 \times 10^{-8} J^2$
i)	6.41	7.77 -1.40	7.93 -1.72 1.50
$\sigma_{\mathbf{rms}} \times 10^4$	**2.14**	**2.20**	**2.20**
ii)	7.13	7.46 -1.22	7.73 -0.341 0.382
$\sigma_{\mathbf{rms}} \times 10^4$	**6.46**	**6.92**	**6.52**
iii)	7.15	8.61 -0.755	9.42 -1.17 -0.212
$\sigma_{\mathbf{rms}} \times 10^4$	**2.58**	**2.73**	**2.83**
iv)	10.0	10.0 -0.0025	10.0 -0.0031 -0.0007
$\sigma_{\mathbf{rms}} \times 10^4$	**6.96**	**6.96**	**6.96**
$J > 247$	4.3	8.6 -1.6	8.3 4.9 -24
$\sigma_{\mathbf{rms}} \times 10^4$	**2.78**	**2.48**	**1.53**

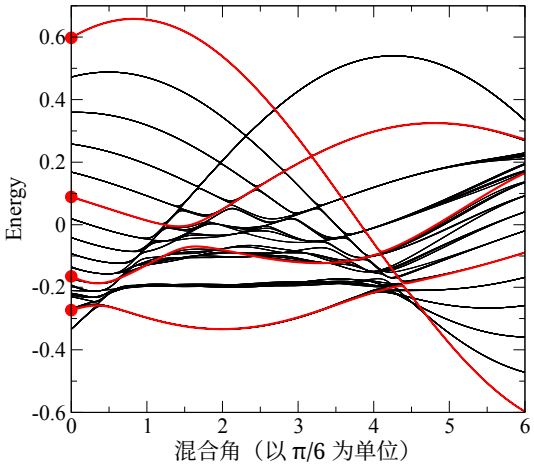


图 S1： $J = 100$ 的混合秩张量哈密顿量的本征值。通过对式 (S7) 中$\mathbf{H}_A$ 进行对角化得到的 A 对称性能级以红线表示。在 $\nu = 0$ 处选出的第 6 阶 A 能级以红点标出。

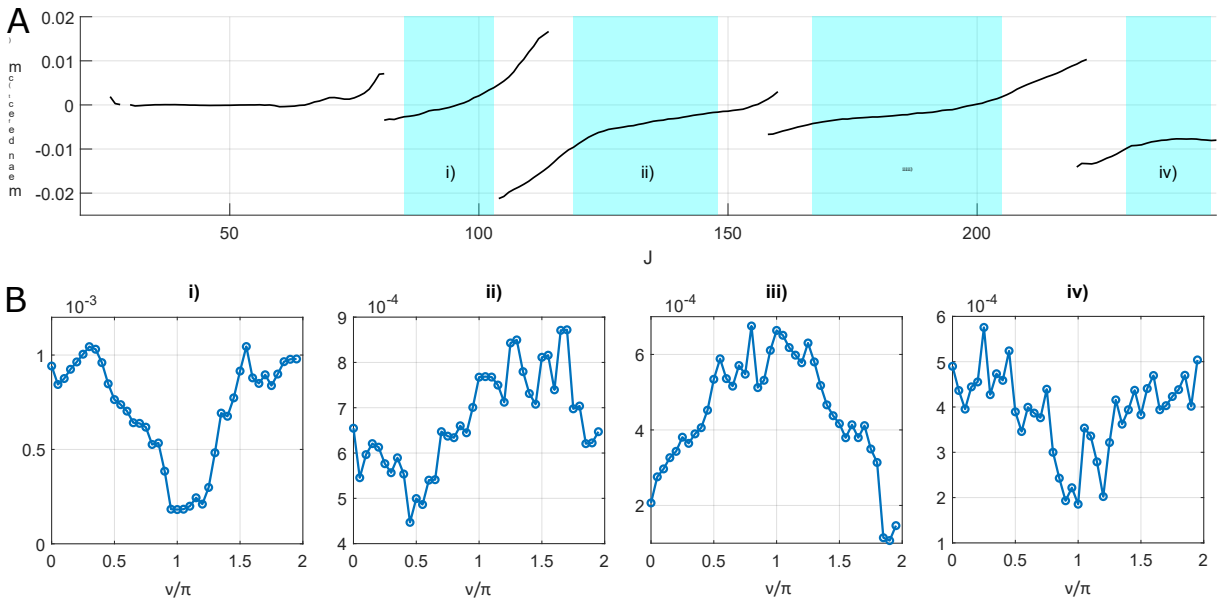


图 S2：**A）** $a(J)$ **缺陷图中五个部分的数据。** $a(J)$ 是根据五个部分随 J 变化的平均缺陷计算得出的，并采用了 7 点移动平均。**B）将混合角拟合到 i）-iv）各部分所得的均方根误差。**最佳拟合 ν 通过基于点云配准的技术（见正文）寻找均方根误差的最小值而得到。i）、ii）、iii）和 iv）各部分的最优值分别为$\nu/\pi = 1.0$、0.45、1.9 和 1.0。

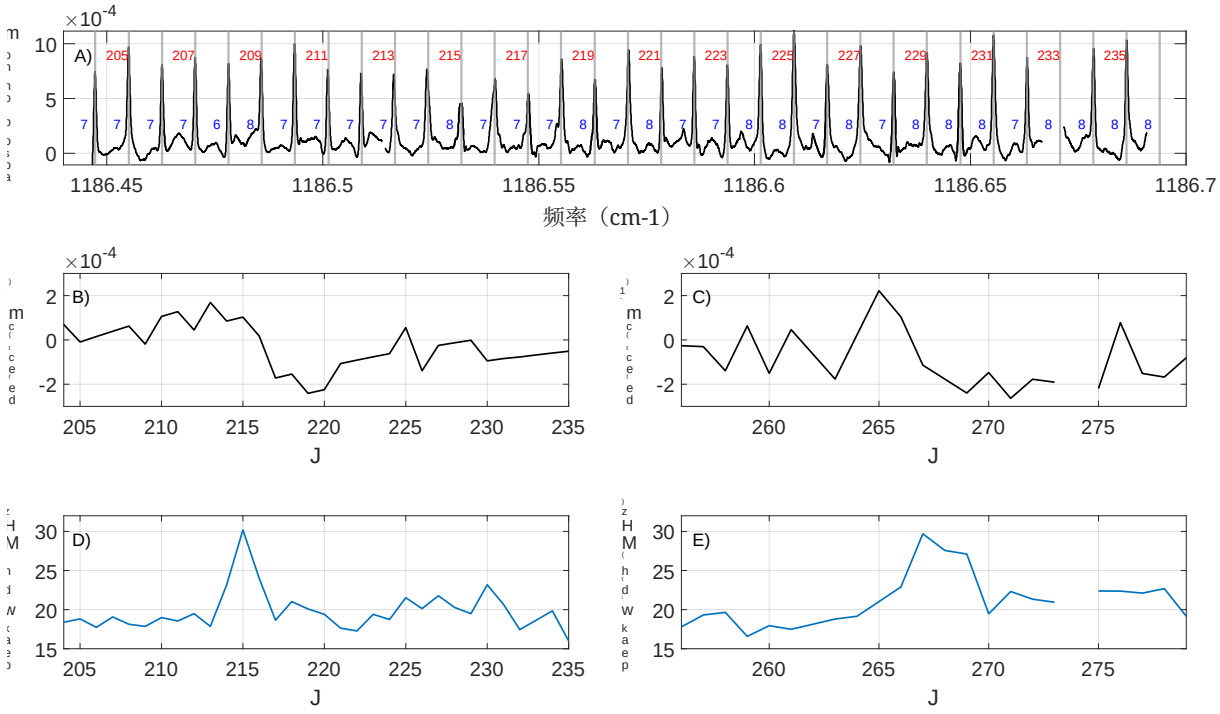


图 S3：**在 T_{1u} (3) R支中的避免交叉**。A） $J = 215$处避免交叉附近的原始吸收光谱。红色数字表示 J 指认，蓝色数字表示计算得到的核自旋权重。B、C）分别为 $J = 215$ 和267处避免交叉附近的缺陷图（*13*），显示振动耦合强度约为4×10^{-4} cm^{-1}。D、E）分别为 $J = 215$ 和267处的峰宽。