

博士論文

論文題目 イリジウム酸化物の5d電子状態に関する研究

氏名 植松 大介

# 目次

<b>1</b>	<b>序論</b>	<b>1</b>
1.1	概論	1
1.2	背景	3
1.2.1	電子相関と Mott 絶縁体	3
1.2.2	配位子場とスピン軌道相互作用	4
1.2.3	共鳴 X 線散乱	7
1.2.4	イリジウム酸化物における先行研究	14
1.3	研究目的	20
<b>2</b>	<b>実験、解析方法</b>	<b>22</b>
2.1	試料作製、物性評価	22
2.1.1	単結晶作製（フラックス法）	22
2.1.2	結晶構造解析	23
2.1.3	帯磁率測定	23
2.1.4	抵抗率測定	23
2.1.5	光吸収スペクトル測定	24
2.2	共鳴 X 線散乱実験	24
2.2.1	RXS (Resonant Elastic Scattering)	24
2.2.2	RIXS (Resonant Inelastic X-ray Scattering)	25
2.3	クラスタ計算	26
2.3.1	表現行列の回転操作	26
2.3.2	配位子場＋スピン軌道相互作用	31
<b>3</b>	<b>実験結果、解析</b>	<b>35</b>
3.1	物性評価	35
3.1.1	$R_2\text{Ir}_2\text{O}_7$	35
3.1.2	$\text{Sr}_4\text{IrO}_6$	35
3.2	共鳴 X 線散乱実験 (RXS/RIXS)	40
3.2.1	$R_2\text{Ir}_2\text{O}_7$	40
3.2.2	$\text{Sr}_4\text{IrO}_6$	46
3.3	磁気構造	48
3.3.1	$R_2\text{Ir}_2\text{O}_7$	48
3.3.2	$\text{Sr}_4\text{IrO}_6$	49
3.4	5d 電子状態の決定	50
3.4.1	ハバード相互作用の効果	51
3.4.2	RXS/RIXS スペクトル再現	54
3.5	LDA による解析	60
3.5.1	$R_2\text{Ir}_2\text{O}_7$	60
3.5.2	$\text{Sr}_4\text{IrO}_6$	60
<b>4</b>	<b>考察</b>	<b>65</b>
<b>5</b>	<b>総論</b>	<b>68</b>

<b>6</b>	<b>補遺</b>	<b>69</b>
6.1	反転対称性と分極、磁化 . . . . .	69
6.2	多重極子放射演算子の一般的な期待値の計算 . . . . .	71
6.3	統計性と期待値同士の関係 . . . . .	196
6.4	$\text{Sr}_4\text{IrO}_6$ の構造解析結果 . . . . .	198
<b>7</b>	<b>謝辞</b>	<b>207</b>

# 1 序論

## 1.1 概論

隣接するサイトのフェルミ準位付近の電子同士のクーロン相互作用によって孤立系電子の単純な巨視的集合の応答として説明できない物性を示す物質は強相関電子系と呼ばれ、バンド幅の狭い  $d$  電子系、 $f$  電子系などにみられる。

多くの  $3d$  電子系とは異なり  $5d$  遷移金属酸化物は  $5d$  電子の相対的に弱い on-site Coulomb  $U$  と重い元素に顕著に現れるスピン軌道相互作用  $\lambda$  がエネルギー的に拮抗していることにより  $3d$ 、 $4d$  遷移金属酸化物では現れない新規物性が発現する可能性が指摘されている (図 1) [1]。ハバードハミルトニアンにスピン軌道相互作用項を加えた次のようなハミルトニアンによって以下のような相図 (図 1) が導かれる。

$$\mathcal{H} = \sum_{ij,\alpha\beta} t_{ij,\alpha\beta} \hat{c}_{i\alpha}^\dagger \hat{c}_{j\beta} + U \sum_{i,\alpha} \hat{c}_{i\alpha}^\dagger \hat{c}_{i\alpha} (\hat{c}_{i\alpha}^\dagger \hat{c}_{i\alpha} - 1) + \lambda \sum_i \mathbf{L}_i \cdot \mathbf{S}_i \quad (1)$$

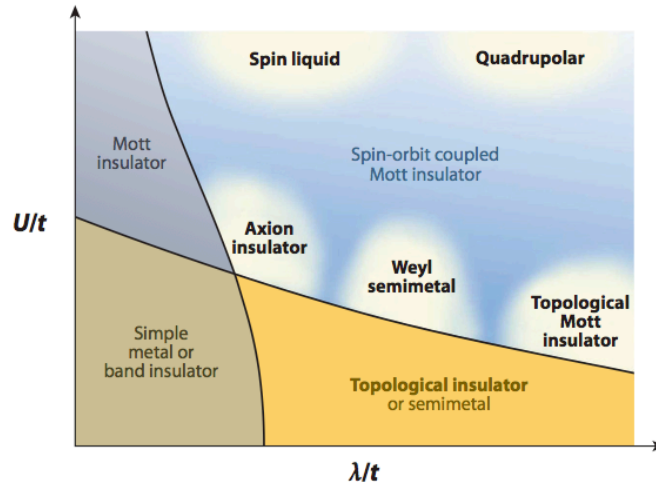


図 1: ハバードクーロン  $U$ 、ホッピング  $t$  とスピン軌道相互作用  $\lambda$  の競合により現れる基底状態 [1]

$i, j$  は隣接する原子サイト、 $\alpha, \beta$  は  $d$  電子のそれぞれの軌道である。これはハバード  $U$ 、スピン軌道相互作用  $\lambda$  の 2 つをバンド幅  $W$  (イリジウム酸化物ではほぼトランスファー  $t$  と同じオーダーと考えられる。バンド幅  $W$  はトランスファー  $t$  の高々数倍である) で割った値を変化させたとき各領域ごとに現れる基底状態を示している。多くのイリジウム酸化物では  $5d$  電子の軌道は  $3d$ 、 $4d$  に比べて広がっていることを考慮し、 $5d$  電子の電子相関はあまり大きくないとみなされている。 $5d$  遷移金属酸化物のマクロの物性やバンド構造に関しては結晶構造に基づく対称性が本質的であることは  $3d$  遷移金属酸化物と変わらない。しかし、電子物性に関してはハバード  $U$ 、バンド幅  $W$ 、スピン軌道相互作用  $\lambda$  が拮抗しているために発現する基底状態は  $3d$  遷移金属酸化物と同じ結晶構造でも全く異なる場合もある。

図 1 に挙げられるようにハバード相互作用とスピン軌道相互作用の大小関係によって様々な基底状態が現れると言われている。同じ酸化物であっても結晶構造 (バンド構造) の詳細  $t_{ij,\alpha\beta}$  によって多様な基底状態が現れることがわかる。この様々な基底状態はイリジウム酸化物においても理論計算によって個別の化合物で提案されている。式 (1) で表されるハミルトニアンによってハバードクーロン相互作用  $U$  と原子内スピン軌道相互作用  $\lambda$  のそれぞれの大小で発現する基底状態は 4 つに分類することができる。スピン軌道相互作用  $\lambda$  の小さい典型的な  $3d$  遷移金属酸化物は左側の部分に属し、ハバード  $U$  の小さいところでは金属またはバンド絶縁体であり  $U$  が大きくなって電子の局在化が顕著になるとモット絶縁体の相が現れる。 $4d$ 、 $5d$  遷移金属酸化物は  $U$  の小さい領域で  $\lambda$  の増大と共に  $\lambda \sim t$  の領域で半金属、 $\lambda > t$  でトポロジカル絶縁体の相が現れ



る。イリジウム酸化物は弱相関の  $U/W < 1$  で相図の右下周辺に位置している。現れる物性と電子状態などのミクロの物性パラメータの間には密接な関係があることがわかる。このような理論的な示唆をもとにイリジウム酸化物を用いて新たな物性を開拓する上で、まずイリジウム電子に関与する物性パラメータの大きさ、そして  $5d$  電子状態を実験的に評価、理解することが不可欠となる。

## 1.2 背景

### 1.2.1 電子相関と Mott 絶縁体

物質の電磁気的な性質はフェルミ準位付近の電子由来である。特に一電子だけでなく複数電子間の相互作用によって様々な性質が現れる 3d 遷移金属酸化物系などは強相関電子系と呼ばれる。結晶中の電子のハミルトニアンは簡単のためスピンの依存する項を除くと次のように表せる [11]。

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & \sum_{\sigma} \int d\mathbf{r} \hat{\Psi}^{\dagger}(\mathbf{r}, \sigma) \left( -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V_{\text{ion}}(\mathbf{r}) \right) \hat{\Psi}(\mathbf{r}, \sigma) \\ & + \frac{1}{2} \sum_{\sigma, \sigma'} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \hat{\Psi}^{\dagger}(\mathbf{r}, \sigma) \hat{\Psi}^{\dagger}(\mathbf{r}', \sigma') V_{ee}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \hat{\Psi}(\mathbf{r}, \sigma) \hat{\Psi}(\mathbf{r}', \sigma') \end{aligned} \quad (2)$$

$$V_{\text{ion}}(\mathbf{r}) = -e^2 \sum_i \frac{Z_i}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|}, \quad V_{ee}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \frac{e^2}{2} \sum_{\mathbf{r} \neq \mathbf{r}'} \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (3)$$

電子の位置  $\mathbf{r}$ 、電子スピン  $\sigma$ 、電子波動関数の生成、消滅演算子を  $\hat{\Psi}^{\dagger}$ 、 $\hat{\Psi}$ 、電子質量  $m_e$ 、素電荷  $e$ 、単位胞内の原子位置  $\mathbf{R}_i$  とする。物質中での電子の相互作用 (2) を厳密に計算することは不可能である。解を計算する手法には Density Functional Theory と呼ばれる方法などがあり、一電子の波動関数に帰着させる方法は固体や分子の電子軌道計算において広く用いられている。その際、波動関数を電子ガス密度の分布として近似させる Local Density Approximation (以後 LDA と表記) という手法では次のように相関関数  $\rho_{xc}$  ( $\int d\mathbf{r}' \rho_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}' - \mathbf{r}) = -1$ ) を近似する。

$$\rho_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}' - \mathbf{r}) \equiv \rho(\mathbf{r}') \int_0^1 d\eta (g_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \eta, \rho(\mathbf{r})) - 1) \quad (4)$$

交換相互作用のエネルギー  $E_{xc}$

$$E_{xc}(\rho) = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \int d\mathbf{r}' \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \rho_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}' - \mathbf{r}) \quad (5)$$

の変分  $\delta E_{xc}(\rho)/\delta \rho(\mathbf{r}) \equiv V_{\text{LDA}}$  としてハミルトニアン (2) は次のようになる。

$$\mathcal{H}_{\text{LDA}} = \sum_{\sigma} \int d\mathbf{r} \hat{\Psi}^{\dagger}(\mathbf{r}, \sigma) \left( -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V_{\text{ion}}(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}') V_{ee}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') + V_{\text{LDA}}(\mathbf{r}) \right) \hat{\Psi}(\mathbf{r}, \sigma) \quad (6)$$

例えば波動関数の生成消滅演算子  $\hat{c}_{i\sigma}^{\dagger}$ ,  $\hat{c}_{i\sigma}$  を用いて波動関数を

$$\hat{\Psi}(\mathbf{r}, \sigma) = \sum_i \hat{c}_{i\sigma}^{\dagger} \Phi_i(\mathbf{r}) \quad (7)$$

と表せばオンサイトエネルギーを  $U$ 、

$$t_{ij} \equiv \langle \Phi_i | -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V_{\text{ion}}(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}') V_{ee}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') + V_{\text{LDA}}(\mathbf{r}) | \Phi_j \rangle \quad (8)$$

と置くことで、一電子基底をもとに近接サイトのみを考慮する次のような single-band のハバードモデルに帰着される。

$$\mathcal{H}_{\text{Hubbard}} = \sum_{\langle ij \rangle, \sigma} t_{ij, \sigma} \hat{c}_{i\sigma}^\dagger \hat{c}_{j\sigma} - U \sum_i \hat{c}_{i\uparrow}^\dagger \hat{c}_{i\uparrow} \hat{c}_{i\downarrow}^\dagger \hat{c}_{i\downarrow} \quad (9)$$

$t$  はホッピング、 $U$  はオンサイトクーロン相互作用、 $i, j$  は電子位置、 $\sigma = \uparrow, \downarrow$  は spin state、 $\hat{c}^\dagger, \hat{c}$  は電子の生成、消滅演算子である。バンド幅  $W$  について  $U \ll W$  の場合フェルミ準位の電子は遍歴性が強く金属的な振る舞いが期待される一方で、 $U \gg W$  の場合は逆に電子は局在し、絶縁体的な振る舞いを示す。Multi-band のハバードモデルはホッピング項を一般的な波数  $\mathbf{k}$  依存項  $\epsilon_{\mathbf{k}}$  にして、Intra-band Coulomb を  $U$ 、Inter-band Coulomb を  $\tilde{U}$ 、Hund's coupling を  $J$  (spin-state が同じもの以外 0) として次のように書かれる。

$$\mathcal{H}_{\text{Hubbard}} = \sum_{\mathbf{k}, m, \sigma} \epsilon_{\mathbf{k}m} \hat{c}_{\mathbf{k}m\sigma}^\dagger \hat{c}_{\mathbf{k}m\sigma} + U \sum_{i, m} \hat{c}_{im\uparrow}^\dagger \hat{c}_{im\uparrow} \hat{c}_{im\downarrow}^\dagger \hat{c}_{im\downarrow} + \frac{1}{2} \sum_{i, mm', \sigma\sigma'} (\tilde{U} - J) \hat{c}_{im\sigma}^\dagger \hat{c}_{im\sigma} \hat{c}_{im'\sigma'}^\dagger \hat{c}_{im'\sigma'} \quad (10)$$

式 (10) はパラメータ  $U$  と  $t$  の大小関係により様々な基底状態が現れることが知られており、 $U$  と  $t$  が拮抗する系では非常に多様な物性を示す。

### 1.2.2 配位子場とスピン軌道相互作用

イリジウム  $5d$  電子が新たな物性を発現する前提として特殊な電子状態であることが重要である。強いスピン軌道相互作用を受ける  $5d$  電子系では酸化物中で酸素八面体結晶場に置かれた場合に特殊な電子状態にあることが示唆されている。

遷移金属酸化物の物性は主に  $d$  電子が担っている。電子は占有する電子準位によってエネルギー的に異なり、電子波動関数の詳細も異なる化学種由来の電子軌道との混成や結晶の対称性、外場の有無によっても大きく異なる。異なった状態の波動関数は量子数によってラベルされた基底によって表現される。イリジウム  $5d$  電子が特殊な状態であって理論、実験双方から強い関心が寄せられるのはこの表現が特異だからである。理論計算においてスピン自由度と軌道自由度を合わせてひとつの擬スピんで記述できるため計算がしやすいという点も理由であろう。

$d$  電子は方位量子数 2 であり一般的に磁気量子数  $m$  でラベルされた 5 つの基底で構成される。物理的には量子数  $m$  は電子がもつ量子化軸方向の軌道角運動量そのものである。酸素八面体環境下の  $d$  電子はこの 5 つの電子基底が高エネルギーに 2 つ低エネルギーに 3 つの部分群に分かれる。群論の表式では前者は  $e_g$ 、後者は  $t_{2g}$  と呼ばれる。このとき結晶場のない孤立状態でラベルされていた本来の量子数  $m$  は良い量子数ではなく、通常は結晶場中で電子の軌道角運動量は消失している。ところが、この  $t_{2g}$  部分群での軌道角運動量演算子の個々の  $z$  成分期待値 (すなわち観測量) を考えてみると主量子数 1 の  $p$  電子系基底で計算したものと同じものが現れる。例えば

$$\langle l = 2, m = 1 | \hat{l}_z | l = 2, m = 1 \rangle = 1, \quad \langle l = 1, m = 1 | \hat{l}_z | l = 1, m = 1 \rangle = 1 \quad (11)$$

である。この事実により式 (12) のように軌道角運動量演算子の符号を反転させることで定義しなおした基底  $\mathbf{l}_{\text{eff}}$  を導入すると  $t_{2g}$  部分群は  $l = 1$  の軌道角運動量の基底として再構築することができる。その結果、実効的な軌道角運動量  $\mathbf{l}_{\text{eff}}$  と  $t_{2g}$  準位を占有する電子スピン  $\mathbf{s}$  の角運動量が  $5d$  電子系の強いスピン軌道相互作用により結合した電子状態  $\mathbf{j}_{\text{eff}}$  状態が導かれる。これは全角運動量  $\mathbf{j} = \mathbf{l} + \mathbf{s}$  がモーメントを担う状態であり内殻電子や  $f$  電子などでしか通常見られない。 $d$  電子系ではフェルミ準位付近の電子は通常スピンモーメント  $s$

のみが磁性に現れる。スピン軌道相互作用が大きいだけでも、電子基底が良い量子数で基底を構成できない場合は角運動量の合成によって全角運動量を定義することはできない。酸素八面体配位した  $\text{Ir}^{4+}$  をもつイリジウム酸化物では  $t_{2g}$  部分群を  $l=1$  として再構成することでこのようなエンタングル状態をとることが可能である。 $\text{Ir}^{4+}$  の最外殻の5つの  $5d$  電子はすべて低エネルギー準位の  $t_{2g}$  を占める。軌道角運動量演算子の符号を反転させた次のような演算子で特徴づけられる量子数でラベルされた電子状態を考える。

$$\hat{l}_{\text{eff}} \equiv -\hat{l} \quad (12)$$

$$\hat{j}_{\text{eff}} = \hat{l}_{\text{eff}} + \hat{s} \quad (13)$$

これはスピン軌道相互作用程度エネルギー差を開けて2重縮退した高エネルギーの  $J_{\text{eff}}=1/2$  準位と4重縮退した低エネルギーの  $J_{\text{eff}}=3/2$  に別れる（当然だがスピン軌道相互作用の導入が前提となるため6重縮退した  $J_{\text{eff}}$  描像などない）。図2に示すようにこの結合状態はスピン軌道相互作用と結晶場の競合が要である。スピン軌道相互作用が大きい極限では通常角運動量の合成  $j$  によって記述される。 $J_{\text{eff}}$  描像と異なる点は軌道成分とスピン成分の平行、反平行のエネルギーの利得が逆なところである。本来、軌道とスピンが平行である不安定準位  $J=5/2$  から、八面体結晶場の影響により branching-off する結果生じる準位がイリジウム酸化物におけるフェルミ準位の  $5d$  電子  $J_{\text{eff}}=1/2$  である [7]。本論では  $J_{\text{eff}}$  描像が成立しているかどうかを軌道成分とスピン成分の平行、反平行を調べることにより検証する。言うまでもないが、これはスピン角運動量と軌道角運動量の結合が本質的な電子状態における場合の議論であり、これらが独立とみなせる場合は両者の平行、反平行は物性を論じる上で意味はない（例えばスピン軌道相互作用を導入しない、もしくは定量的にその大きさが本質的でない場合、もしくは八面体配位ではない場合には電子の軌道成分とスピン成分の期待値の符号が揃っても  $J_{\text{eff}}$  描像が成立しているわけではない）。本文では以後、八面体配位しているスピン軌道相互作用の導入された  $d$  電子に関して、式 (13) 及び図 (2) の様に表すことのできる状態を  $J_{\text{eff}}$  描像と呼ぶことにする。

結晶場は一般的に結晶場におかれる電子の位置を  $\mathbf{r}, \theta, \phi$ 、 $i$  番目の配位子の位置を  $\mathbf{R}_i, \Theta_i, \Phi_i$ 、配位子の電

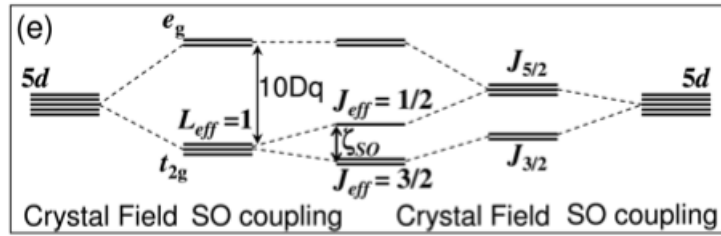


図 2: 結晶場とスピン軌道相互作用の大小関係による  $d$  電子レベルスキーム [7]

荷を  $Ze$  で次のように書き、 $r < R_i$  として結晶場を球面調和関数  $Y_l^m$  で級数展開する。

$$\mathcal{H}_{\text{Ligand}} = \sum_i \frac{Ze^2}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{r}|} = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \sum_i \frac{4\pi}{2l+1} \frac{r^l}{R_i^{l+1}} Y_l^m(\theta, \phi) Y_l^m(\Theta_i, \Phi_i) \quad (14)$$

$R_i = R$ 、八面体配位になる角度を  $\tan \Theta_c = \sqrt{2}$  とかく。 $t_{2g}$  の基底を座標軸とするデカルト座標を用いて表現すると  $|xy\rangle, |yz\rangle, |zx\rangle$  である。これは配位子場の座標系が量子化軸  $z$  を八面体の四回対称軸と平行にとった場合のものであり、このときの八面体配位子場の表現行列は球面調和関数  $Y_m^2$  ( $m = 0, \pm 1, \pm 2$ ) を基底とし、対角要素を左上から  $m = 2, 1, 0, -1, -2$  の順で並べた以下のようなものである。

$$\mathcal{H}_{\text{Ligand}}^{\text{Octa}[001]} \sim \begin{pmatrix} 3/2 & & -15/2 \\ & -6 & \\ & & 9 \\ -15/2 & & -6 \\ & & & 3/2 \end{pmatrix} \quad (15)$$

$|xy\rangle \sim i(Y_2^{-2} - Y_2^2)/\sqrt{2}$  を 0、 $(|yz\rangle \pm i|zx\rangle)/\sqrt{2} \sim Y_2^{\mp 1}$  を  $\pm 1$  として角運動量 1 の基底として構成し直すと理想的な  $J_{\text{eff}} = 1/2$  状態は角運動量の合成則に従い次のように表現される。

$$|J_{\text{eff}, \frac{1}{2}}\rangle_{001} = \mp \sqrt{\frac{1}{3}} |xy, \pm\sigma\rangle + \sqrt{\frac{2}{3}} \frac{|yz, \mp\sigma\rangle \pm i|zx, \mp\sigma\rangle}{\sqrt{2}} = \mp \frac{1}{\sqrt{3}} (|xy, \pm\sigma\rangle + |yz, \mp\sigma\rangle \pm i|zx, \mp\sigma\rangle) \quad (16)$$

これはスピン軌道相互作用項

$$\mathcal{H}_{\text{so}} = \lambda \mathbf{l} \cdot \mathbf{s} \quad (17)$$

を式 (14) に加えたものの表現行列の固有ベクトルのひとつである（高エネルギーから 4 重、2 重、4 重縮退しており、2 重縮退の固有値の固有ベクトル）。結晶場とスピン軌道相互作用の行列要素の相対的な関係（酸素八面体に対する量子化軸の向きに対応する）によって結合状態は恣意的な表示を取り式 (16) はそのひとつである。

一方、量子化軸を八面体の三回対称軸に平行にとった場合の八面体配位子場の表現行列は

$$\mathcal{H}_{\text{Ligand}}^{\text{Octa}[111]} \sim \begin{pmatrix} -1 & & -5\sqrt{2} & \\ & 4 & & 5\sqrt{2} \\ & & -6 & \\ -5\sqrt{2} & & & 4 \\ & 5\sqrt{2} & & -1 \end{pmatrix} \quad (18)$$

であり（設定した座標から直接積分しても同じ結果が得られる）、 $Y_2^0$  を 0、 $\sqrt{2/3}Y_2^{\pm 2} \mp \sqrt{1/3}Y_2^{\mp 1}$  を  $\mp 1$  として  $l_{\text{eff}} = 1$  の基底を構成するため式 (16) のように  $i(Y_2^{-2} - Y_2^2)/\sqrt{2}$  を 0、 $Y_2^{\pm 1}$  を  $\mp 1$  として  $l_{\text{eff}} = 1$  の基底を構成した場合と電子状態の表示が異なる。

$$|J_{\text{eff}, \frac{1}{2}}\rangle_{111} = \mp \sqrt{\frac{1}{3}} |20, \pm\sigma\rangle + \frac{2}{3} |2 \mp 2, \mp\sigma\rangle \pm \frac{\sqrt{2}}{3} |2 \pm 1, \mp\sigma\rangle \quad (19)$$

当然だが実際の電子状態が変化しているわけではないので個々の座標系での表示は基底の回転などで対応づければよい。異なる座標系での表示においてはミクロ物理量の比較が電子状態の議論ではより簡便である。Jeff 状態である式 (16、19) の電子状態について  $l_z$ 、 $s_z$ 、 $l \cdot s$  の期待値はいずれも複号同順にそれぞれ次の値である。

$$\langle l_z \rangle = \mp \frac{2}{3} \quad , \quad \langle s_z \rangle = \mp \frac{1}{6} \quad , \quad \langle l \cdot s \rangle = 1 \quad (20)$$

注目すべきは表示の異なる式 (16) と式 (19) は同一の電子状態であるため  $l_z$ 、 $s_z$ 、 $\mathbf{l} \cdot \mathbf{s}$  の期待値が同じ値になっている点である。 $l_z$ 、 $s_z$  が同じ値となるかどうかは配位子場の対称性に依存しているが  $\mathbf{l} \cdot \mathbf{s}$  は電子状態のみによって決まっている。外場によるモーメントの偏極がないので  $z$  方向だけで代表させれば十分であることがわかる。

スピン軌道相互作用に関して影響を受けるのは電子状態だけではない。電子のスピン角運動量と軌道角運動量に配向性があるならば電子スピンは軌道の形を介して格子からも制限を受けることになるだろう。格子の幾何学的な対称性と磁気秩序がどのように結びつくかをスピン軌道相互作用を取り込んだ次のようなスピン系のハミルトニアンによって考える。

$$\mathcal{H}_m = \sum_{R,R'} \{-J_{RR'} \mathbf{S}_R \cdot \mathbf{S}_{R'} + \mathbf{D}_{RR'} \cdot (\mathbf{S}_R \times \mathbf{S}_{R'})\}$$

右辺第二項は Dzyaloshinsky-Moriya 相互作用と呼ばれるスピン軌道相互作用の一次の摂動項である。 $\mathbf{D}_{RR'}$  は隣り合うサイト同士の軌道の独立な項であり定義から次のように表現される [10]。

$$\begin{aligned} & \sum_m \left( \frac{\langle n | \lambda \mathbf{L}_R \cdot \mathbf{S}_R | m \rangle 2J_{RR'}(mn'n'n) \mathbf{S}_R \cdot \mathbf{S}_{R'}}{\epsilon_n - \epsilon_m} + \frac{2J_{RR'}(nn'n'm) \mathbf{S}_R \cdot \mathbf{S}_{R'} \langle m | \lambda \mathbf{L}_R \cdot \mathbf{S}_R | n \rangle}{\epsilon_n - \epsilon_m} \right) \\ & + \sum_{m'} \left( \frac{\langle n' | \lambda \mathbf{L}_{R'} \cdot \mathbf{S}_{R'} | m' \rangle 2J_{RR'}(m'nnn') \mathbf{S}_R \cdot \mathbf{S}_{R'}}{\epsilon_{n'} - \epsilon_{m'}} + \frac{2J_{RR'}(n'nnm') \mathbf{S}_R \cdot \mathbf{S}_{R'} \langle m' | \lambda \mathbf{L}_{R'} \cdot \mathbf{S}_{R'} | n' \rangle}{\epsilon_{n'} - \epsilon_{m'}} \right) \\ & = 2\lambda \sum_m \frac{J_{RR'}(nn'n'm')}{\epsilon_n - \epsilon_m} \langle n | \mathbf{L}_R | m \rangle \cdot [\mathbf{S}_R, (\mathbf{S}_R \cdot \mathbf{S}_{R'})] \\ & \quad + 2\lambda \sum_{m'} \frac{J_{RR'}(nn'm'n')}{\epsilon_{n'} - \epsilon_{m'}} \langle m' | \mathbf{L}_{R'} | n' \rangle \cdot [\mathbf{S}_R, (\mathbf{S}_R \cdot \mathbf{S}_{R'})] \\ & = 2i\lambda \left( \sum_m \frac{\langle n | \mathbf{L}_R | m \rangle}{\epsilon_m(R) - \epsilon_n(R)} J_{RR'}(nn'mn') - \sum_{m'} \frac{\langle n' | \mathbf{L}_{R'} | m' \rangle}{\epsilon_{m'}(R) - \epsilon_{n'}(R)} J_{RR'}(nn'nm') \right) \cdot (\mathbf{S}_R \times \mathbf{S}_{R'}) \\ & \equiv \mathbf{D}_{RR'} \cdot (\mathbf{S}_R \times \mathbf{S}_{R'}) \end{aligned} \tag{21}$$

$$\left( J_{RR'}(nn'mm') = \iint \psi_n^*(r_1 - R) \psi_{n'}^*(r_2 - R') \frac{e^2}{r_{12}} \psi_m(r_2 - R) \psi_{m'}(r_1 - R') d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \right) \tag{22}$$

$\mathbf{D}_{RR'}$  は結晶の対称性によって方向が決まった形で書けるため Dzyaloshinsky-Moriya 相互作用は結晶点群と磁気点群の相関を表しており、これによって格子とスピン系の結びつきを定量的に扱うことができる。

### 1.2.3 共鳴 X 線散乱

適切な波長の光は電子状態を測定するプローブとして広く用いられる。光の散乱体が周期構造をもつ場合特定の方向の散乱光が強め合い回折光が現れる。回折光の解析によって周期的な散乱体となっている結晶構

造や磁気構造を同定することが可能である。回折光が現れる幾何学的な条件は式 (23) で与えられ、ブラッグ条件として知られている。

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (23)$$

$d$  は散乱体の中の周期構造を特定の一次元方向 (この方向のベクトルを散乱ベクトル  $\mathbf{Q}$  と呼ぶ) に切り出した二次元平面パターンの最小の面間隔、 $2\theta$  は散乱角であり、散乱体を基点として光の入射方向の延長線から回折光のスポット位置のなす角度である。 $n$  は自然数であり、 $\lambda$  は光の波長である。互いに平行でないベクトル  $\hat{\mathbf{a}}_1, \hat{\mathbf{a}}_2, \hat{\mathbf{a}}_3$  を用いることで結晶の各単位胞の原点位置は整数  $n_1, n_2, n_3$  によって  $\mathbf{R} = n_1 \hat{\mathbf{a}}_1 + n_2 \hat{\mathbf{a}}_2 + n_3 \hat{\mathbf{a}}_3$  で表せる。結晶は単位胞の繰り返しなので原子位置の波動関数に関してあるベクトル  $\hat{\mathbf{K}}$  について  $\exp(i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{K} \cdot (\mathbf{r} + \mathbf{R}))$  となっている。すなわちこれは単位胞の定数倍の平行移動操作に関して不変である。このベクトル  $\hat{\mathbf{R}}$  に関して  $\exp(i\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}) = 1$  を満たす  $\mathbf{K}$  は逆格子ベクトルと呼ばれ、逆格子ベクトルによって構成される逆格子空間、特にブリルアンゾーンは電子物性のバンド構造の理解に非常に重要である。回折を起こしている二次元平面パターンに関して面間の対応する点を結ぶベクトルはこの  $\mathbf{R}$  である。平面を切り出した方向と  $\mathbf{R}$  は一般に平行ではないため面間距離  $d \neq |\mathbf{R}|$  である。原子ごとに式 (23) のように散乱光の位相が一致する条件は入射光と散乱光の進行方向の単位ベクトルをそれぞれ  $\mathbf{n}, \mathbf{n}'$  と書けば二次元平面パターンを切り出した方向は  $\mathbf{n} - \mathbf{n}'$  に一致するので、

$$(\mathbf{n} - \mathbf{n}') \cdot \mathbf{R} = n\lambda \quad (24)$$

入射光と散乱光の波数ベクトル  $\mathbf{k}, \mathbf{k}'$  で書き直すと

$$(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \cdot \mathbf{R} = \mathbf{Q} \cdot \mathbf{R} = 2\pi n \quad \Leftrightarrow \quad \exp(i(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \cdot \mathbf{R}) = \exp(i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}) = 1 \quad (25)$$

となるので散乱ベクトル  $\mathbf{Q}$  は逆格子ベクトル  $\mathbf{K} = n'_1 \hat{\mathbf{b}}_1 + n'_2 \hat{\mathbf{b}}_2 + n'_3 \hat{\mathbf{b}}_3$  で構成すればよいことがわかる。一般に散乱ベクトルはミラー指数  $hkl$  を用いて  $\mathbf{Q} = h \hat{\mathbf{b}}_1 + k \hat{\mathbf{b}}_2 + l \hat{\mathbf{b}}_3$  と表記される。

回折波における散乱断面積  $d\sigma/d\Omega$  ( $\propto$  検出器のシグナル強度) は極座標の角度パラメータ  $\theta, \phi$  を用いて構造因子  $f(\theta, \phi)$  によって次のように表せる。

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} \sim \frac{|\mathbf{k}'|}{|\mathbf{k}|} |f(\theta, \phi)|^2 \quad (26)$$

$$f = \langle \Phi_{\mathbf{k}'} | V(\mathbf{r}, \theta, \phi) | \Phi_{\mathbf{k}} \rangle = \int \Phi_{\mathbf{k}'}^*(\mathbf{r}) V(\mathbf{r}, \theta, \phi) \Phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (27)$$

ボルン近似による構造因子は入射する波に対する散乱体  $V(\mathbf{r}, \theta, \phi)$ 、入射波と散乱波の波動関数  $\Phi_{\mathbf{k}}, \Phi_{\mathbf{k}'}$  を用いて式 (27) で表される。波の波動関数  $\Phi_{\mathbf{q}} \sim \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r})$  として平面波を用いて散乱因子を近似した次の式は第一ボルン近似と呼ばれる。

$$f \sim \int \exp(i(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \cdot \mathbf{r}) V(\mathbf{r}, \theta, \phi) d\mathbf{r} = \int \exp(i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}) V(\mathbf{r}, \theta, \phi) d\mathbf{r} \quad (28)$$

簡単のため単位胞内の原子位置  $\mathbf{r}_i$  に電荷の広がりのない散乱体があるとして散乱体は点電荷  $\rho$  を用いて次の

ように表す。

$$V(\mathbf{r}, \theta, \phi) \sim \sum_i \int \frac{\rho_i \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_i)}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} d\mathbf{r}' \sim \sum_i \rho_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \quad (29)$$

このとき逆格子空間  $\mathbf{Q} = (h, k, l)$  に現れる回折点の散乱強度  $I_{hkl}$  は式 (28,29) から次のような  $\mathbf{Q}$  依存性をもつ。

$$I_{hkl} \sim f^2 \sim \left| \int \exp(i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}) \sum_i \rho_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) d\mathbf{r} \right|^2 = \left| \sum_i \rho_i \exp(i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_i) \right|^2 \quad (30)$$

式 (30) から回折光のパターンを調べることで散乱体である単位胞内の原子位置、すなわち結晶の空間対称性を知ることができることがわかる。荷電粒子だけでなく電子スピンなどの磁気的な構造も散乱体となり得るので、光だけでなく中性子散乱によっても回折実験を用いて磁気構造の同定をすることができる。簡単の為に単純化しているが実際は  $\rho_i \rightarrow f_i$  (: 原子散乱因子) であり、これは温度依存性、波長依存性、ピーク幅などの情報を含み、異方性因子などの形で局所的な電荷分布を知ることができる。それだけでなく非弾性散乱実験によって散乱光の散乱ベクトル  $\mathbf{Q}$  のエネルギー依存性を測定して散乱光を解析することで励起の波数依存性を知ることができる。 $\mathbf{Q}$  が結晶の逆格子ベクトルで構成されているため、 $\mathbf{Q}$  の分散関係は波数空間のブリルアンゾーンに関する情報そのものだからである。

物性を担う電子は電荷とスピンを持つため電磁気的な応答が現れる。光と電子との相互作用において光の電場成分と磁場成分によるものがある。一般的な非共鳴の散乱における電場成分由来と磁場成分由来の散乱光強度は次のように概算される。光のベクトルポテンシャル  $\mathbf{A}$  と荷電粒子のスカラーポテンシャル  $\phi$  を用いて、電子スピン由来成分の寄与を除いた電場成分のみを考慮した次のようなラグランジアン  $\mathcal{L}$  を考える。

$$\mathcal{L} = \frac{1}{2} m \dot{\mathbf{r}}^2 + e\phi - e\dot{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{A} \quad (31)$$

$$\begin{aligned} \rightarrow \quad \frac{d}{dt} \left( \frac{\partial}{\partial \dot{\mathbf{r}}} \mathcal{L} \right) - \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \mathcal{L} &= m\ddot{\mathbf{r}} - e \left( \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{A} + (\dot{\mathbf{r}} \cdot \nabla) \mathbf{A} \right) - e\partial\phi + e\partial(\dot{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{A}) \\ &= m\ddot{\mathbf{r}} - e \left( \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{A} + \partial\phi \right) + e\dot{\mathbf{r}} \times (\nabla \times \mathbf{A}) \\ &= m\ddot{\mathbf{r}} + e(\mathbf{E} + \dot{\mathbf{r}} \times \mathbf{B}) \\ &= 0 \end{aligned}$$

$$\left( \begin{array}{c} \text{但し、次のベクトル解析における恒等式を用いる} \\ \mathbf{A}(\mathbf{B} \cdot \mathbf{C}) = (\mathbf{A} \cdot \mathbf{B})\mathbf{C} + (\mathbf{C} \cdot \mathbf{A})\mathbf{B} + \mathbf{C} \times (\mathbf{A} \times \mathbf{B}) + \mathbf{B} \times (\mathbf{A} \times \mathbf{C}) \\ \partial\dot{\mathbf{r}} = \mathbf{0}, \quad \nabla \times \dot{\mathbf{r}} = \mathbf{0} \end{array} \right)$$

よって光と相互作用する電子のハミルトニアンは次のようになる。

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2m} (\mathbf{p} + e\mathbf{A})^2 - e\phi \quad (32)$$



相対論的スピン軌道相互作用を考えるとこれに次の項が加わる。

$$\mathcal{H}_{\text{SO}} = -\frac{e\hbar}{4m_e^2c^2} \boldsymbol{\sigma} \cdot (\mathbf{p} \times \mathbf{E}) \quad (33)$$

非共鳴の場合の散乱光は光のベクトルポテンシャル  $\mathbf{A}^1$  の成分は行列要素を持たないので次のような  $\mathbf{A}^2$  の一次摂動が主要項である [2]。

$$\mathcal{H}'' = \frac{e^2}{2m_e} \mathbf{A}^2 + \frac{e^2\hbar}{4m_e^2c^2} \boldsymbol{\sigma} \cdot (\mathbf{A} \times \dot{\mathbf{A}}) \quad (34)$$

素電荷  $e$ 、電子の質量  $m_e$ 、プランク定数を  $2\pi$  で除したもの  $\hbar$ 、光速  $c$ 、電子スピン  $\boldsymbol{\sigma}$ 、電磁場のベクトルポテンシャル  $\mathbf{A}$  である。クーロングージを用いれば電磁場を表すためにスカラーポテンシャルは必要でない。電磁場を量子化しベクトルポテンシャル  $\mathbf{A}$  を偏光ベクトル  $\boldsymbol{\epsilon}$ 、波数ベクトル  $\mathbf{q}$ 、角周波数  $\omega$  などを用いて次のように表記する。(体積成分は結果に影響を与えないので省略する)

$$\mathbf{A} = \sqrt{\frac{\hbar}{2\epsilon_0\omega}} (\boldsymbol{\epsilon} e^{i(\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}-\omega t)} + \boldsymbol{\epsilon}^* e^{-i(\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}-\omega t)}) + \sqrt{\frac{\hbar}{2\epsilon_0\omega'}} (\boldsymbol{\epsilon}' e^{i(\mathbf{q}'\cdot\mathbf{r}-\omega't)} + \boldsymbol{\epsilon}'^* e^{-i(\mathbf{q}'\cdot\mathbf{r}-\omega't)}) \quad (35)$$

これを用いて式 (34) の一次の項を書き直すと

$$\mathcal{H}'' = \frac{e^2}{m_e} \left( \boldsymbol{\epsilon}'^* \cdot \boldsymbol{\epsilon} - i \frac{\hbar(\omega' + \omega)}{4m_e c^2} \boldsymbol{\sigma} \cdot (\boldsymbol{\epsilon}'^* \times \boldsymbol{\epsilon}) \right) \frac{\hbar}{2\epsilon_0} \frac{1}{\sqrt{\omega'\omega}} e^{i(\mathbf{q}'-\mathbf{q})\cdot\mathbf{r}} e^{-i(\omega'-\omega)t} \quad (36)$$

これより電子スピンの寄与する磁気散乱項は電荷散乱項に比べ  $\hbar\omega/m_e c^2$  (500 eV 程度の波長での散乱では電子の静止エネルギー  $\sim 0.5 \times 10^6$  eV) なので散乱因子は  $10^{-3}$  程度) 小さくなるので非共鳴の光と電子の散乱においては電荷散乱が主要な成分であることがわかる。

次に共鳴散乱に限定して二準位系との相互作用を考える。電場成分の相互作用に関しては単極子は行列成分を持たないので双極子放射が最も強度が強い。光と電子の相互作用において双極子放射が主要項であることは次のように示される。式 (32) において共鳴に対応する相互作用は電磁場  $\mathbf{A}$  と電子の運動量  $\mathbf{p}$  の積の項に現れる。二準位系の電子と光の相互作用  $\mathcal{H}'$  の行列要素を考えると交換関係により、

$$\begin{aligned} \langle \varphi_m(t) | \mathcal{H}' | \varphi_n(t) \rangle &= \frac{e}{m} \mathbf{A} \cdot \langle \varphi_m(t) | \mathbf{p} | \varphi_n(t) \rangle \\ &= \frac{e}{i\hbar} \mathbf{A} \cdot \left( \langle \varphi_m(t) | \hat{\mathbf{r}} \mathcal{H}_0 | \varphi_n(t) \rangle - \langle \varphi_m(t) | \mathcal{H}_0 \hat{\mathbf{r}} | \varphi_n(t) \rangle \right) \\ &= \frac{e}{i\hbar} \mathbf{A} \cdot \left( \langle \varphi_m | \hat{\mathbf{r}} E_n | \varphi_n \rangle - \langle \varphi_m | E_m \hat{\mathbf{r}} | \varphi_n \rangle \right) e^{i \frac{E_m - E_n}{\hbar} t} \\ &= -i\omega_{mn} \mathbf{A} \cdot \langle \varphi_m | -e\hat{\mathbf{r}} | \varphi_n \rangle e^{i\omega_{mn}t} \quad \left( \hbar\omega_{mn} \equiv E_m - E_n \right) \end{aligned} \quad (37)$$

これにより光と電子の相互作用は2つの電子準位の波動関数で双極子放射演算子の期待値を求めれば定量的に評価できることが分かる。このような二準位による共鳴散乱は式 (36) のような非共鳴項では現れない  $A^1$  項の二次摂動が主要であり本論における散乱強度比の概算は式 (37) の形のものをを用いる。

本研究ではイリジウム酸化物の  $5d$  電子状態を X 線散乱実験で決定する。電子状態の具体的な決定は共鳴現象による散乱光の吸収端依存性、スペクトル強度比をパラメータ化した波動関数で再現することで行う。

散乱実験において共鳴とは、ある原子種の占有されている内殻電子準位とフェルミ準位近傍の非占有準位までのエネルギー差に対応する波長の光を照射し、占有準位から非占有準位までの励起、緩和過程を選択的に誘導することである。励起した電子がフェルミ準位付近からエネルギー散逸なく元の状態に緩和する過程での散乱光を共鳴弾性散乱、エネルギーの散逸を伴う緩和過程での散乱光を共鳴非弾性散乱として測定する。散乱実験の線源に X 線を用いる共鳴弾性散乱実験 (Resonant X-ray Scattering) は RXS、共鳴非弾性散乱実験 (Resonant Inelastic X-ray Scattering) は RIXS と呼ばれる。共鳴を用いることの利点を次に示す。

- ・ 共鳴により特定のイオン (本研究では  $\text{Ir}^{4+}$ ) 由来の電子が寄与する散乱強度のみを選択的に増幅することによりカチオン元素が複数混在する化合物においても着目する電子系からの散乱光をノイズの少ないスペクトル強度で直接得ることができる。
- ・  $5d$  電子の  $L_{II,III}$  端共鳴条件を満たす波長 ( $\sim 10$  keV) はボア半径に近く波数空間においてもブリルアンゾーンすべてをカバーできるため中性子散乱実験のような分散関係の測定も可能である。
- ・ 共鳴によって誘導された電子の遷移における励起、緩和過程の始状態、終状態が明確であるため散乱強度スペクトルの相対的な大きさを定量的に評価することができる。

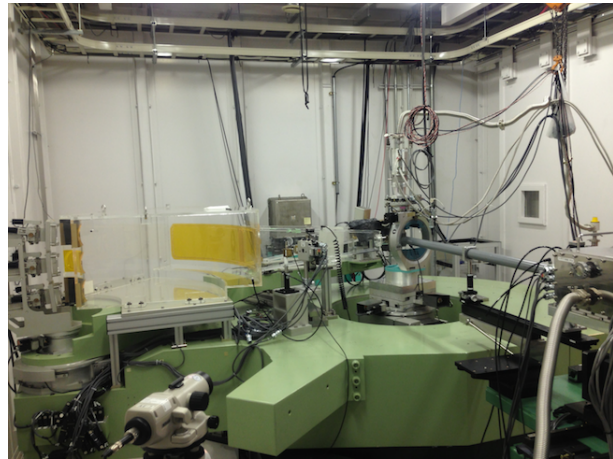
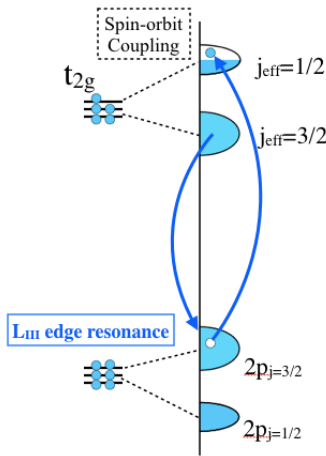


図 3: 左: Ir  $L_{III}$  共鳴非弾性散乱によって誘導される励起、緩和過程の模式図、右: 共鳴非弾性散乱実験を行った SPring8BL11XU ハッチ内

共鳴条件は吸収端によって K 端共鳴、M 端共鳴などと分類される。実験で用いたのはイリジウム原子の  $L_{III}$  端と  $L_{II}$  端である。内殻スピン軌道によって分裂したイリジウム  $2p$  電子の  $2p_{3/2}$  準位を用いるのが  $L_{III}$  端、 $2p_{1/2}$  準位を用いるのが  $L_{II}$  端共鳴である。散乱光をスペクトル分解することでどの電子準位からの緩和過程による散乱光かを明確にすることができる。散乱過程は共鳴によって誘導される双極子放射が主要項である。入射光と散乱光の電場  $\hat{\epsilon}_{in}$ 、 $\hat{\epsilon}_{out}$  と電子の局所的な座標から導かれる双極子放射演算子  $\hat{\epsilon}_{in} \cdot \hat{r}$ 、 $\hat{\epsilon}_{out} \cdot \hat{r}$  を使い、例えば  $L_{III}$  端共鳴条件では (38) 式のように散乱因子を計算することができる。

$$f_{\hat{\epsilon}_{in}\hat{\epsilon}_{out}}^{el}(\mathbf{L}_{III}) \sim \sum_{m=-\frac{3}{2}}^{\frac{3}{2}} \frac{|\langle R'_{5d}(r) \cdot \psi' | \hat{\epsilon}_{out} \cdot \hat{r} | 2p_{3/2}^m \rangle \langle 2p_{3/2}^m | \hat{\epsilon}_{in} \cdot \hat{r} | R_{5d}(r) \cdot \psi \rangle|}{\hbar\omega - (E_{\psi} - E_{2p_{3/2}}) - i\omega\gamma} \quad (38)$$

式 (38) は内殻電子の波動関数  $|2p_{3/2}^m\rangle$ 、励起準位の波動関数の  $|R_{5d}(r) \cdot \psi\rangle$ 、入射光、散乱光の偏光方向  $\hat{\epsilon}_{in}$ 、 $\hat{\epsilon}_{out}$  と相互作用する電子の局所的な座標系に対応させるベクトル  $\hat{r}$  による双極子放射演算子  $\hat{\epsilon} \cdot \hat{r}$  ( $\hat{\epsilon}$  は電子に作用する光の局所的な電場成分であり偏光方向に平行なベクトル) などに依存している。分母の実数部は共鳴条件を表しており準位間のエネルギー差に対応する波長の光で 0 となる。 $\gamma$  は共鳴幅である。 $\psi$  は励起準位の波動関数の角度方向成分、 $R(r)$  は励起準位の波動関数の動径方向成分であり、 $m$  は縮退した内殻電子準位の磁気量子数である。これにより光学系と結晶の方位、吸収端に対応する内殻準位の波動関数がわかっているれば共鳴 X 線散乱によって実験的に得られたスペクトルの散乱強度を定量的に再現するフェルミ準位の波動関数が物質中の  $5d$  電子状態として決定される。

式 (38) は二準位間の共鳴散乱項であり光の電磁場のベクトルポテンシャル  $\mathbf{A}^1$  の二次摂動である。始状態と終状態の  $5d$  波動関数が一致しない場合は非弾性散乱、一致する場合は弾性散乱の散乱因子となる。共鳴により強度増幅されるものはらせんや映進操作に起因する禁制反射も例外ではない。反強磁性磁性体の磁気反射は基本ブラッグ反射と回折条件を満たす波数が異なるため磁気的な長距離秩序を光を用いて観測することもできる。しかし局所的な電荷密度の異方性と磁気的な周期性が一致している場合は ATS 散乱と呼ばれるブラッグ反射と異なる波数依存性をもつ電荷散乱と磁気散乱が同一の波数  $\mathbf{Q}$  の散乱光に混在する。両者は定量的に同じオーダーであるため実験的な分離が重要である。分離は両者の偏光面が異なることを利用する。まず電子と光の相互作用の一次の項を考える [2]。

$$\mathcal{H} = \frac{e}{m_e} \mathbf{A} \cdot \mathbf{p} + \frac{e\hbar}{2m_e} \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B} \quad (39)$$

$$\mathbf{E} = -\dot{\mathbf{A}} \quad , \quad \mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A} \quad (40)$$

前述の近似式 (35) と式 (40) を合わせて式 (39) を書き直すと

$$\mathcal{H} = -\frac{e}{m_e} \left( \boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{p} + i\frac{\hbar}{2} \boldsymbol{\sigma} \cdot (\mathbf{q} \times \boldsymbol{\epsilon}) \right) \sqrt{\frac{\hbar}{2\epsilon_0\omega}} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} e^{-i\omega t} - \frac{e}{m_e} \left( \boldsymbol{\epsilon}'^* \cdot \mathbf{p} - i\frac{\hbar}{2} \boldsymbol{\sigma} \cdot (\mathbf{q}' \times \boldsymbol{\epsilon}'^*) \right) \sqrt{\frac{\hbar}{2\epsilon_0\omega'}} e^{-i\mathbf{q}' \cdot \mathbf{r}} e^{i\omega' t} \quad (41)$$

$$\equiv W_1 e^{-i\omega t} + W_1^\dagger e^{i\omega t} \quad (42)$$

$|\hbar\omega - \hbar\omega'| \ll |E_i - E_n|$  とすると  $\omega' \sim \omega$  とみなせて共鳴における双極子放射の散乱因子の主要項の表式は一般的には次のようになる。

$$f = \sum_{i,n,f} \frac{\langle f | W_1^\dagger | n \rangle \langle n | W_1 | i \rangle}{\hbar\omega - E_i + E_n} \quad (43)$$

$W_1$  の成分を見ると共鳴において電気双極子演算子由来の散乱には電子の運動量  $\mathbf{p}$  に依存する ATS 散乱とスピ成分  $\boldsymbol{\sigma}$  に依存する磁気散乱の成分が混在している。

電子準位における準位間遷移は磁気量子数における選択則がある。たとえば右回りと左回りの円偏光に対しての選択則は  $\Delta L_z = \pm 1$  であり、選択則を満たす光学遷移において基底状態と励起状態がエネルギー差によって実験的な分解能で十分区別できるとき  $\Delta L_z = \pm 1$  の2つに対応する右回りと左回りの偏光はそれぞれ透過、散乱強度が異なってくる。すなわち外場のない磁気光学効果は電子スピンの偏極と内殻スピン軌道相互作用による電子準位の分裂が不可欠といえる。本実験における RXS 及び RIXS における実験では反強磁性秩序相において最外殻の  $5d$  電子準位とスピン軌道相互作用によって分裂している内殻  $2p$  軌道 ( $L_{III}$  端) 間の遷移を共鳴条件に使用しており、磁気光学効果によって偏光面が回転する旋光性を X 線波長領域で観測している。試料がスピン偏極し許容遷移でありかつ始状態あるいは終状態の電子状態にスピン軌道相互作用による観測可能なエネルギー差があることが磁気光学効果の期待される条件である。また一般に光の伝搬方向が偏極したスピンと平行なときかつスピン軌道相互作用のエネルギー差の大きいとき磁気光学効果は大きくなると期待される。内殻  $2p$  電子のスピン軌道相互作用による分裂は大きく、共鳴に使う吸収端として偏極スピン系の観察手段によく用いられている [3, 4]。一般的に多極子遷移の確率振幅の行列要素は  $3j$  記号を用いて次のように表される。

$$\langle \gamma j m | r_q^n | \gamma' j' m' \rangle = \begin{pmatrix} j & n & j' \\ -m & q & m' \end{pmatrix} \langle \gamma j | r_q^n | \gamma' j' \rangle \quad (44)$$

これを用いて  $n = 1$  とした双極子遷移の選択則を定めることができる。選択則は基本的に双極子遷移ならば同じものが適用でき、電気双極子 (E1) 遷移と同じものが磁気双極子 (M1) 遷移にも当てはまる。得られる選択則は異なる偶奇性をもつ状態を結びつけると以下の通りである。 $LS$  結合の系では電気双極子遷移の選択則は次のようになる [5]。

$$\Delta L = 0, \pm 1 \quad (45)$$

$$\Delta S = 0 \quad (46)$$

$$\Delta J = \pm 1 \quad (47)$$

本実験 RXS、RIXS の共鳴条件については、 $L_{III}$  端 ( $2p; j = 3/2$ ) と  $L_{II}$  端 ( $2p; j = 1/2$ ) から  $5d$  への遷移を用いており、これは軌道角運動量  $L \rightarrow l$ 、スピン角運動量  $S \rightarrow m$ 、全角運動量  $J \rightarrow j$  としてそれぞれ、 $\Delta l = 0, \Delta j = -1, \Delta m = 0$  と  $\Delta l = 0, \Delta j = 0, \Delta m = 0$  にあたり、電気、磁気ともに双極子許容遷移である。

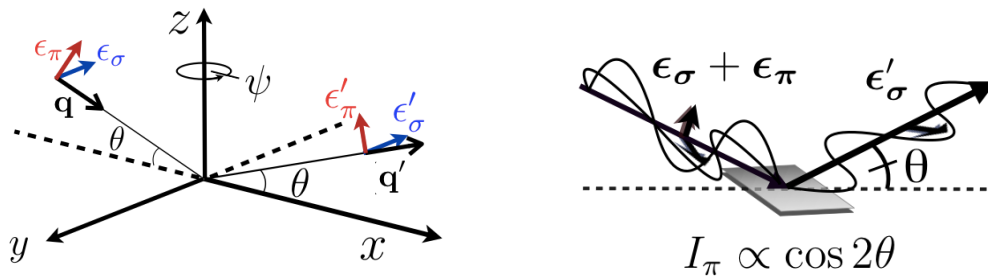


図 4: 左:  $\sigma$  偏光、 $\pi$  偏光の偏光ベクトル  $\epsilon$  と光の波数ベクトル  $\mathbf{q}$  の関係、右: アナライザーの特性

偏光方向が異なる光はアナライザーを用いることで成分を分離することができる。光の散乱面を  $zx$  面とし  $\mathbf{Q} \parallel \hat{z}$  とした座標系を図 4 に示す。 $\epsilon \parallel \hat{y}$  の入射 (反射) を  $\sigma$  入射 (反射)、 $\epsilon \parallel (\hat{\mathbf{q}} \times \hat{y})$  の入射 (反射) を  $\pi$  入射 (反射) と呼び、入射-散乱光の偏光方向を  $\sigma - \sigma'$  チャンネルの散乱光などと区別する。共鳴散乱において入射

光と散乱光の偏光が直交した成分が観察されるのは実験的には  $\sigma - \pi'$ 、 $\pi - \sigma'$ 、 $\pi - \pi'$  チャンネルのいずれかである。ATS 散乱は入射光と局所的な電荷密度の粗密との相互作用の結果現れる散乱光、磁気散乱は入射光と局所的な磁気秩序との相互作用の結果現れる散乱光であり、実際の散乱光には両者が混在する。秩序の現れ方によって両者の偏光面が幾何学的に異なる場合はアナライザーを用いてこの散乱光を再び散乱させ、入射光の物理的散乱面に対する偏光面の入射条件と散乱強度の散乱角  $2\theta$  依存性 (48) を利用してこれら ATS 散乱と磁気散乱の成分を分離することができる。 $2\theta = 90^\circ$  となる散乱角を選べば  $\pi$  入射成分は消失するため、アナライザーは  $\pi$  入射の散乱光を遮断し  $\sigma$  入射の散乱光のみを反射させる (図 4 右)。共鳴 X 線散乱実験においてこれは可視光領域での偏光板のような役割を果たす。トムソン散乱による回折において  $\pi$  入射の直線偏光と散乱光強度の散乱角依存性は

$$I_\pi \propto \cos^2 2\theta \quad (48)$$

で表される。共鳴に用いた波長の X 線においてブラッグ反射の散乱角が  $\pi/4$  に近いものをアナライザーとして選ぶことで (48) 式により  $\pi$  入射の光を遮断し  $\sigma$  入射の光を反射している。この性質を利用してアナライザー結晶を回転させ偏光成分が入り混じった散乱光を分離しチャンネルを切り替える。これを偏光解析と呼ぶ。

光を用いて磁気散乱を測定できるという利点は中性子の吸収係数が大きいイリジウム酸化物と相性が良い。前述の通り RIXS によって Q 依存性も問題なく測定できるため中性子散乱実験の相補的な手段であるといえる。La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> の 15 K 反強磁性秩序相における RIXS スペクトルを例に示す (図 5) [6]。RIXS で測定されたマグノン (図 5 のスペクトル中のピーク B) の分散関係を中性子散乱実験で測定した結果と同様の結果が得られていることがわかる。中性子散乱実験ではロッド状の単結晶数十 g 必要なのに対して RIXS では数百 nm の薄膜でこの結果が得られている。

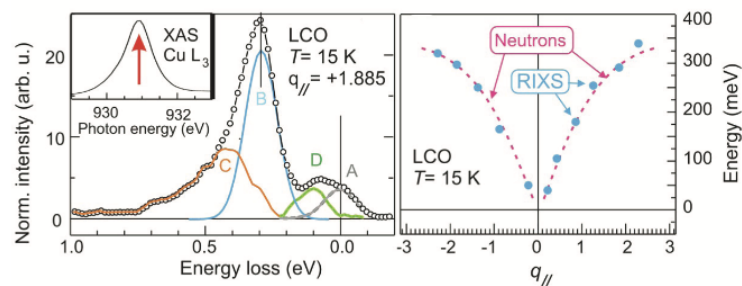


図 5: 左: La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> の Cu L<sub>III</sub> 端 RIXS スペクトル、右: 中性子非弾性散乱と RIXS で得られたマグノンの分散関係

#### 1.2.4 イリジウム酸化物における先行研究

##### • IrO<sub>2</sub> [8]

酸化イリジウム IrO<sub>2</sub> はルチル型の結晶構造 (空間群:  $P4_2/mnm$ ) であり、イリジウム原子のスピ軌道相互作用に起因する大きなスピンホール効果を示す物質である。常磁性体であるものの八面体配位子場の局所的な歪みが大きく (八面体の対称性は Sr<sub>2</sub>IrO<sub>4</sub> などの tetrahedral よりも更に低下しており orthorhombic まで落ちている) 電荷密度分布の偏りを反映した ATS 散乱を共鳴条件を変えることで測定し 5d 電子状態を決定している。本論での手法とほとんど同じものであるが、この実験では入射光の偏光面依存性を Q ベクトル周りの回転自由度であるアジマス角を変えることによって測定している。回折に際して入射光の偏光面と共鳴に用いたフェルミ準位付近の電子との空間的な相対関係によって異なるチャンネルの偏波が散乱光に交じ



り合う。IrO<sub>2</sub> は長距離磁気秩序がなく ATS 散乱のみが禁制反射に現れるので入射光に直線偏光を用いて適当なチャンネルを選べば偏光解析の必要はない。この空間群では  $\epsilon_{in} // b$  という光学配置で  $\sigma - \sigma'$  チャンネルでの (003) の ATS 散乱の散乱強度が最大化され  $\sigma - \pi'$  チャンネルでは現れない。共鳴 X 線散乱実験における散乱強度は式 (38) を用いて  $\sigma - \pi'$  ( $\pi - \sigma'$ ) などのチャンネル別に計算できる。フェルミ準位の電子の波動関数を  $\psi^\pm$ 、電気双極子演算子を  $R$ 、内殻の電子波動関数を  $j_z$  を用いて  $\sigma - \pi'$  ( $\pi - \sigma'$ ) チャンネルの散乱強度は次のような散乱因子  $f$  によって計算される。

$$f_{L_{III}}^{\alpha, \beta} \sim \sum_{j_z} \langle \psi^+ | R^\alpha | j_z \rangle \langle j_z | R^\beta | \psi^+ \rangle + \langle \psi^- | R^\alpha | j_z \rangle \langle j_z | R^\beta | \psi^- \rangle \quad (49)$$

散乱強度  $I$  の散乱角  $\theta$  とアジマス角  $\varphi$  依存性は原子散乱因子  $F$  としてそれぞれのチャンネルに関して  $I_{\sigma\sigma'} = F^2 \sin^2 2\varphi$ 、 $I_{\sigma\pi'} = I_{\pi\sigma'} = F^2 \sin^2 2\theta \cos^2 2\varphi$ 、 $I_{\pi\pi'} = F^2 \sin^4 2\theta$  で表される。L<sub>II</sub> 吸収端での共鳴では 5d 電子状態が式 (16) で表される  $J_{eff}=1/2$  状態であれば式 (49) を用いて計算される (0 0 2n + 1) 反射のイリジウム原子散乱因子  $F = f^{xx} - f^{yy} - f^{zz}$  の二乗である散乱強度は 0 になるアジマス角が存在する。L<sub>III</sub> 吸収端での  $\sigma - \pi'$  ( $\pi - \sigma'$ ) チャンネル散乱強度は有限なのでアジマス角を揃え吸収端を変えて共鳴散乱を測定し、原子散乱因子の二乗の比  $I_{\pi\sigma'}(L_{II})/I_{\pi\sigma'}(L_{III}) = (f_{L_{II}}^{xx} - f_{L_{II}}^{yy} - f_{L_{II}}^{zz})^2 / (f_{L_{III}}^{xx} - f_{L_{III}}^{yy} - f_{L_{III}}^{zz})^2$  を再現することで電子状態の決定を行っている。この散乱強度は図 (6) 右の非弾性散乱スペクトルのピーク A を指している。B はエネルギー的に蛍光励起スペクトルによる補正をかけた 10Dq 程度であるため 5d 電子の  $e_g$  準位と考えられ C、D、E はイリジウム 6s、6d 準位由来の共鳴散乱だとされている。

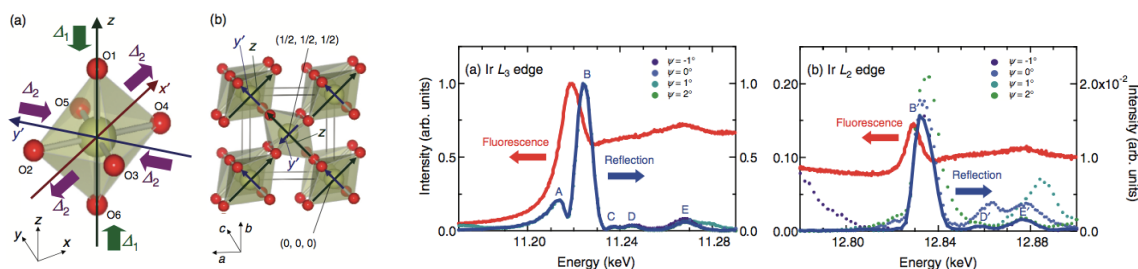


図 6: 左: IrO<sub>2</sub> の酸素八面体環境と結晶構造 ( $P4_2/mnm$ )、右: IrO<sub>2</sub> の  $Q = (003)$  における X 線散乱強度と X 線蛍光励起強度の L<sub>III</sub> 端と L<sub>II</sub> 端での入射光波長依存性 (点線: アジマス角依存性)

(0 0 2n + 1) 反射強度の入射光の波長依存性は基本的に非占有準位のエネルギー構造を反映する。結晶場の対称性の低下などの局所的環境やスピン軌道相互作用などの微視的物理量がバンド重心位置としてスペクトルに反映されるため 5d 電子状態の決定に用いることができる。図 6 右で A とラベルされた散乱ピークは 5d の  $t_{2g}$  準位の由来であり L<sub>II</sub> 端での散乱強度がほぼ見られないことから図 6 左で見られるような八面体結晶場における局所的な対称性の低下が無視できないものの、 $I_{\pi\sigma'}(L_{II})/I_{\pi\sigma'}(L_{III}) < 0.1\%$  という実験結果によって  $|\langle \psi_{J_{eff}=1/2} | \psi \rangle|^2 > 0.997$  が得られ、これによって IrO<sub>2</sub> の 5d 電子状態は  $J_{eff}$  描像に非常に近いと結論されている。但し解析は本文の Sr<sub>4</sub>IrO<sub>6</sub> の LDA の計算と同様に  $t_{2g}$  部分群内での基底の組み換えに限定している。そのため配位子場の対称性の低下により起こり得る  $J_{eff} = 1/2$  状態と conduction-band の  $e_g$  準位との軌道の混成などは定量的に評価されていない。

#### • Sr<sub>2</sub>IrO<sub>4</sub>、Ba<sub>2</sub>IrO<sub>4</sub>

低温で反強磁性秩序 ( $T_N = 250$  K) を起こす層状ペロブスカイト構造のイリジウム酸化物 (図 7 左) [12] で、銅系超伝導物質の母物質 La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> と IrO<sub>6</sub> 八面体の回転や傾きを除いて isostructure である。La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> と似た磁気構造を持ち 5d<sup>5</sup> でありながら絶縁体であるため Mott 絶縁体である。3d 電子系である La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> と

反強磁性を示す絶縁体であるなど類似の性質も持っているがマグノンモードから見積もられている  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  ハバード  $U$  は  $3d$  のものと比べるとその半分程度だと言われている [13]。ATS 散乱だけでなく磁気反射もあるため  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  の共鳴非弾性 X 線散乱 (RIXS) 実験が多く行われている。例として室温における RIXS スペクトルを示す [14]。RIXS スペクトルの入射光波長依存性は共鳴による電子の遷移過程によって散乱強度が異なっている。常温 RIXS スペクトルは half-filled バンド (UHB と LHB) に区別がないため図 7 右における B、C、D とラベルされた遷移過程のみである。LDA+SO+ $U$  の数値解析によって  $J_{\text{eff}}$  描像が成立していることが報告されている (前述のようなスピン角運動量、軌道角運動量の期待値では比較していない)。Isostructure の  $\text{Ba}_2\text{IrO}_4$  では  $\text{Ir}^{4+}$  の  $5d$  電子と配位子  $\text{O}^{2-}$  の  $2p$  電子の軌道混成を利用した酸素 K 端共鳴によるフェルミ準位付近の  $5d$  電子状態を観測した報告がある [15]。10 $Dq$  や配位子場の対称性の低下 (局所的な歪み) の物理量を見積もっているものの八面体結晶場の正方晶歪みによる  $J_{\text{eff}}$  描像の可否についての言及はされていない。 $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  に関しては RIXS によって  $d-d$  遷移の他に磁気秩序が絶縁体転移を伴うためマグノンとエキシトンが同時に見られる [16]。いずれもブロードな  $d-d$  遷移とはピークプロファイルが異なり急峻なピークとして現れている。

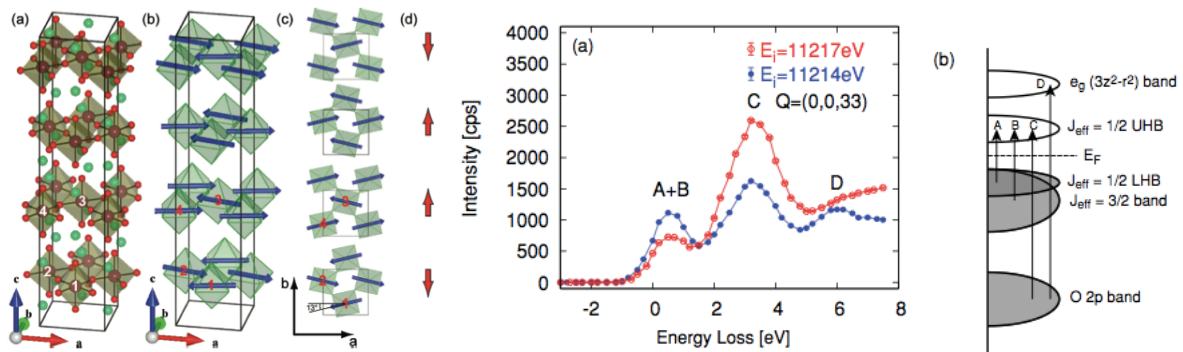


図 7: 左:  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  の単位胞結晶構造 ( $I4_1/acd$ ) [12]、中:  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  の  $Q=(0\ 0\ 33)$  RIXS スペクトルの入射光波長依存性 [14]、右: 簡易的な  $\text{Ir}^{4+}$  のバンド構造と遷移過程の概略 [14]

### • $R_2\text{Ir}_2\text{O}_7$

パイロクロアイリデイトと呼ばれるイリジウム酸化物。5 $d$  電子系の遷移金属酸化物の中でも化学的な置換や圧力、温度変化によって多様な基底状態を示すことで盛んに研究されている。希土類サイト  $R$  を変えるとその多くが反強磁性秩序を伴う金属絶縁体転移を示す。これは half-filled のイリジウム  $5d$  電子が低温の反強磁性な長距離秩序によって up-state と down-state のスピんでエネルギー差が生じ、フェルミ準位にギャップが開くスピン軌道相互作用由来の Mott-Hubbard 転移として理解されている。図 8 右に示されるように  $\text{Nd}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$  は転移温度が他の希土類種の転移点  $T_N = 120 \sim 140$  K よりも 100 K 程低く、20 K 付近まで秩序化しない。 $\text{Pr}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$  は低温まで常磁性のまま秩序化せず Mott-Hubbard 絶縁体の振る舞いをする相とは若干異なる性質を示す。 $R = \text{Nd}, \text{Pr}$  のパイロクロアイリデイトは抵抗率の振る舞いが他の希土類イオンの場合と異なり、図 8 中で示されるように常温から抵抗率が金属的である。特に  $\text{Nd}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$  は磁気転移まで抵抗率が降温とともに小さくなる金属的な特徴を示し、これは常磁性相の抵抗率が絶縁体的な温度依存性を示す Mott 絶縁体というよりも金属的なバンド構造に磁気秩序でギャップが開く Slater 転移に近い振る舞いである。一般論としてパイロクロ A サイトの希土類イオンの半径が大きくなればなるほど O-Ir-O の結合角が  $180^\circ$  に近くなるためバンド幅が広がると考えられる。抵抗率と帯磁率に関しては off-stoichiometry に敏感であることが報告されており希土類イオン  $R^{3+}$  とイリジウムイオン  $\text{Ir}^{4+}$  の組成比が 1 : 1 に近ければ近いほど定量的に絶縁体転移を示す。 $\text{Nd}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$  に関しては絶縁体相のギャップが光学伝導度によって見積もられておりおよそ 50 meV

程度だと結論されている [17, 18]。

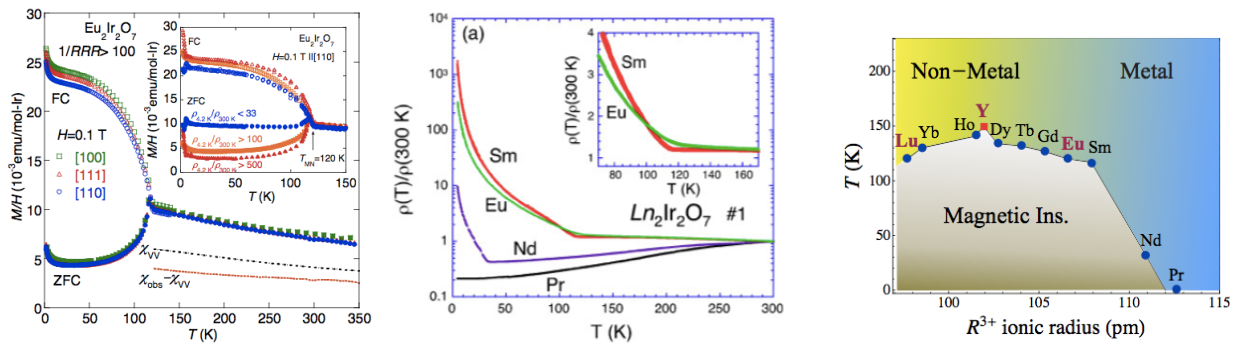


図 8: 左:  $\text{Eu}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$  の帯磁率の温度依存性 [19]、中:  $R_2\text{Ir}_2\text{O}_7$  の抵抗率の温度依存性 [20]、右:  $R_2\text{Ir}_2\text{O}_7$  の希土類サイトのイオン半径と転移点の相関図 [20]

絶縁体転移に伴う反強磁性的な磁気構造に関しては  $\text{Ir}^{4+}$  サイトがパイロクロア構造を組んでいるため磁性イオンが幾何学的なフラストレーションを有する可能性がありその基底状態は非自明である。 $\text{Ir}^{4+}$  のスピン軌道相互作用から生じる Dzyaloshinsky-Moriya 相互作用を考慮することで all-in-all-out 構造という基底状態 (後述) が現れることが示唆されている [21]。中性子回折実験において  $\text{Nd}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$  の希土類サイト Nd のオーダーが all-in-all-out 構造であることが示唆されており [22]、我々も構造相転移を伴わない磁気転移であること、共鳴 X 線散乱実験によってイリジウムサイトの磁気散乱が格子の倍周期であり散乱ベクトル  $\mathbf{Q}$  が異方性を有しないことを確認し磁気構造が all-in-all-out 構造であることを結論している [23]。LDA+U の理論計算によっても all-in-all-out 構造の基底状態が支持されており磁気構造の対称性によって熱力学的に連続的に転移できる点も説明されている [24]。この磁気構造は局所的な環境で磁性イオンの配向性が決まっていることを意味し、隣接するイリジウムサイト間の交換相互作用は反強磁性的であるといえる。これらの結果からパイロクロアイリデイトにおいては幾何学的フラストレーションは解消されているといえる。パイロクロアイリデイトでは幾何学的フラストレーションが解消されているが、一般的に  $J_{\text{eff}}=1/2$  電子が幾何学的フラストレーションに置かれることで様々な物性が現れることが予測されている。ハバード  $U$ 、バンド幅  $W$ 、スピン軌道相互作用  $\lambda$  が拮抗しながらそういった幾何学的フラストレーションにおかれるイリジウム酸化物の例として、ハニカム格子の  $\text{Na}_2\text{IrO}_3$  での Kitaev 型の相互作用による基底状態の理論研究 [25] や  $J_{\text{eff}}=1/2$  ではなく  $S=1/2$  の状態であるものの 3 次元ネットワークに現れる基底状態がスピン液体である超カゴメ格子の  $\text{Na}_4\text{Ir}_3\text{O}_8$  などの先行研究 [26] が挙げられる。Mott 絶縁体でスピン液体的な振る舞いを示す  $\text{Ba}_3\text{IrTi}_2\text{O}_7$  は  $\text{Ir}^{4+}$  が三角格子の層をなし  $J_{\text{eff}}=1/2$  電子がパイロクロアイリデイトと同じように幾何学的フラストレーションにおかれている。 $\text{Ir-O-O-Ir}$  と exchange-path が遠いため磁気的な交換相互作用が抑えられている点と  $5d$  電子の局所的な容易軸が 3 方向に限定されるため Kitaev 型の相互作用が実現しているイリジウム酸化物になっている点の二つの特徴によって、基底状態にトポロジカルな相である  $Z_2$ -Vortex 相が発現すると予想されている [27]。

パイロクロアイリデイトに関しては希土類サイトとの相互作用を考慮する LDA+U の計算によって、金属絶縁体転移する組成から低温までずっと金属のままの組成にわたる基底状態の相図は再現されている [24]。ここで言及されるイリジウムの  $5d$  電子状態は本論のクラスタ計算の結果と一致する [24]。引用元で計算に用いられているハバード相互作用  $U$  は 2 eV 程度であり、 $U$  が 2.5 eV ほどまで大きくなると  $J_{\text{eff}}=1/2$  と  $J_{\text{eff}}=3/2$  の電子状態の区別はなくなることが指摘されている。

#### • $\text{Ca}_4\text{IrO}_6$

$\text{Ca}^{2+}$  サイトを間に挟んだ  $c$  軸方向への擬一次元ネットワークをもつイリジウム酸化物。 $\text{Ir}^{4+}$  を囲む酸素



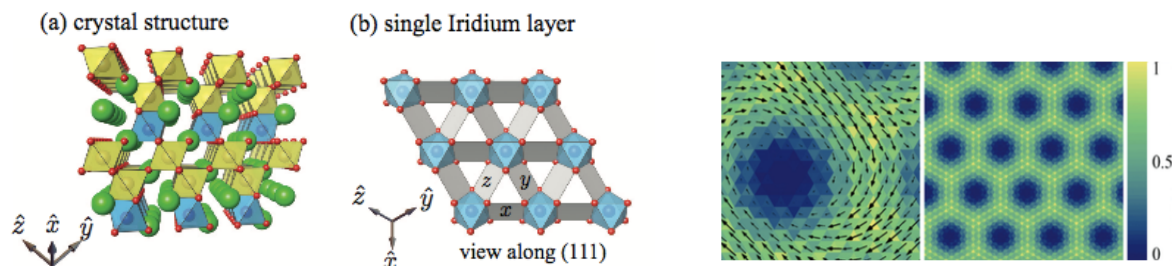


図 9: 左:  $\text{Ba}_3\text{IrTi}_2\text{O}_7$  のイリジウム格子、右: 三角格子上で幾何学的フラストレーションにおかれた  $J_{\text{eff}}=1/2$  電子に現れると予想されている渦上の構造 [27]

八面体はそれぞれ酸素サイトを共有せず孤立しており、単位胞に酸素八面体に囲まれるイリジウムサイトが  $ab$  面に三角格子を構成している平面が二層含まれる。 $\text{Ir}^{4+}$  を囲む酸素八面体における局所的な歪みの対称性はパイロクロアイリデイトと同じ三方晶歪みであり、図 10 の  $ab$  面と平行な面が他の面間よりも近い [28]。但し歪みの三回対称操作で重なる酸素同士を八面体配位のイリジウムで挟んで結んだ O-Ir-O の結合角は  $92^\circ$  程度であり  $98^\circ$  程であるパイロクロアイリデイトより局所的な歪みは小さく [31]、後述するクラスタ計算での八面体配位子場に対する  $t_{2g}$  準位の分裂としてエネルギー換算した三方晶歪みは  $\text{Ca}_4\text{IrO}_6$  では  $150 \text{ meV}$  程度と見積もられる。常温常磁性で  $33 \text{ M}\Omega$  程度 ( $400 \text{ K}$  で  $40 \text{ k}\Omega$  程度、サンプルサイズの記述はない) の抵抗率を示し低温に向かって抵抗率が增大する絶縁体である [29, 30]。比較的弱相関である  $5d$  電子系では珍しい典型的な Mott 絶縁体である。13 K 付近で反強磁性秩序を起こす。秩序相の磁気構造は  $c$  軸成分が単純な反強磁性的な配列で並び、 $ab$  面内成分が  $c$  軸成分と同じ周期で面内 Ir-O ボンドを避ける 2 種類の方向に傾いている [31]。 $\text{IrO}_2$  の先行研究 [8] と同様に  $L_{\text{III}}$ 、 $L_{\text{II}}$  吸収端での RXS 実験で  $Q=(-0.5, 3.5, 8)$  散乱強度  $I_{\pi\sigma'}(L_{\text{II}})/I_{\pi\sigma'}(L_{\text{III}})$  を比較し  $J_{\text{eff}}$  描像が成立していることを確認した先行研究がある [31]。ATS 散乱の散乱強度比を用いていた  $\text{IrO}_2$  と異なり、こちらは磁気秩序相で測定された磁気反射の  $L_{\text{II}}$  端、 $L_{\text{III}}$  端での散乱強度比  $I_{\pi\sigma'}(L_{\text{II}})/I_{\pi\sigma'}(L_{\text{III}})$  が非常に小さくなることがわかっている。理想的な八面体の場合の O-Ir-O の結合角  $90^\circ$  に比べ  $92^\circ$  は散乱強度比をスピン軌道相互作用  $\lambda$  と三方晶歪みの行列要素  $\Delta$  を用いてパラメータ化した  $2\sqrt{2}\lambda/(\lambda - 2\Delta)$  に関して 2% 程度の影響であり電子状態に本質的な影響はないと結論されている。この先行研究では  $5d$  波動関数への定量的な言及はされていない。

$5d$  電子ではないが  $4d$  電子系の isostructure である  $\text{Sr}_4\text{RhO}_6$  は酸素八面体に局所的な歪みがほとんどない酸化物であり、その歪みの小ささによって  $4d$  のスピン軌道相互作用程度でも  $J_{\text{eff}}$  描像が成立しているという結果が報告されている [32]。これも常温から絶縁体であり  $4d^5$  なのでバンド絶縁体ではなく電子相関に起因する Mott 絶縁体だと思われる。ネール点  $T_N = 7.4(5) \text{ K}$  より高い温度でも大きな抵抗率を示す絶縁体であり磁気的な転移と絶縁性の起源は別だと思われる。  $3d$  電子系よりもスピン軌道相互作用が大きい  $4d$  の電子系であり、L 端における X 線蛍光励起強度比  $I_{\pi\sigma'}(L_{\text{II}})/I_{\pi\sigma'}(L_{\text{III}})$  は 3.6 であり、スピンと軌道が無相関の場合の値 2 よりも大きく逸脱している。DFT によって見積もられた絶縁体ギャップは  $\text{Ca}_4\text{IrO}_6$  の  $0.6 \text{ eV}$  に比べて小さい  $0.1 \text{ eV}$  であり、ハバード  $U$  も一般的な  $4d$  の系に比べ相対的に小さいと考えられる。八面体配位子も八面体を構成する三回対称操作で重なる酸素同士を結んだ O-Ir-O 結合角が  $\text{Ca}_4\text{IrO}_6$  の  $92^\circ$  よりもさらに正八面体に近い  $89.9^\circ$  (配位子場に対するエネルギー換算で  $50 \text{ meV}$  にも満たない) であり局所的な環境によってフェルミ準位の電子状態が決まっている物質の一例だと言える。

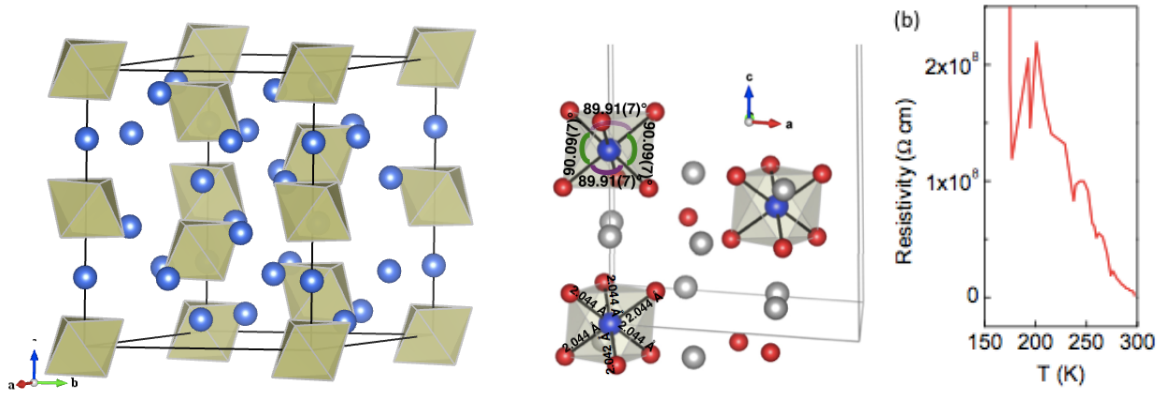


図 10: 左 :  $\text{Ca}_4\text{IrO}_6$  の結晶構造 ( $a = 9.3030(5) \text{ \AA}$ ,  $c = 11.0864(8) \text{ \AA}$ ) [19]、中 :  $\text{Sr}_4\text{RhO}_6$  の酸素八面体における O-Rh-O 結合角 [32]、右 :  $\text{Sr}_4\text{RhO}_6$  の抵抗率の温度依存性 [32]

### 1.3 研究目的

概論で示したようにパイロクロアイリデイトの  $5d$  電子に関する理論研究が先行している背景には  $\text{Ir}^{4+}$  が  $J_{\text{eff}}$  状態という特殊な電子状態であることが挙げられる。これはスピン自由度と軌道自由度を合わせてひとつの擬スピンとしてしまうことでサイト間の相互作用の計算が単純化されるという側面によって計算の手間が抑えられている面もある。理論で示されるような多様な物性の発現には物質中でこの  $J_{\text{eff}}$  状態が本当に成立しているのか、どのような場合に成立するのかを理解することが不可欠である。 $5d$  電子状態は  $5d$  電子に働く配位子場の大きさ、配位子場の対称性の低下の効果、スピン軌道相互作用の大きさ、ハバード相互作用の大きさ、バンド幅などの要素によって変化する。それらに加え温度変化によって結晶構造などの周期構造が相転移するならば配位子場など  $5d$  電子をとりまく環境が変化し電子状態も影響を受けることになるので、回折実験によって結晶構造、磁気構造を決定することも  $5d$  電子状態を評価する上では欠かせない。また光と物質との相互作用を経て得られる弾性散乱強度の共鳴条件依存性、非弾性散乱スペクトルなどを測定して散乱因子を定量的に評価することで、物質パラメータや結晶の対称性が反映された  $5d$  電子波動関数を導くことも重要である。本文においても光の散乱実験で得られたスペクトルの強度比を定量的に再現する散乱因子を光学系と対応させた双極子放射演算子の期待値で計算することで  $5d$  電子状態の導出を行っている。

本博士論文の主題は  $\text{Ir}^{4+}$  が酸素八面体配位子場におかれているイリジウム酸化物  $R_2\text{Ir}_2\text{O}_7$  及び  $\text{Sr}_4\text{IrO}_6$  に対して主に光の散乱実験を用いて実験的、解析的に物質パラメータの大きさを見積もることで  $5d$  波動関数を求め、 $5d$  電子に成り立つと言われる特殊な電子状態を軌道角運動量演算子とスピン角運動量演算子の期待値の符号を判断基準として検証することである。

イリジウム酸化物において  $5d$  電子状態が  $J_{\text{eff}}=1/2$  がどうかの議論には明確な客観的指標がなく、論文ごとにその判定方法が異なっているのが現状である。 $\text{IrO}_2$  における先行研究では、共鳴弾性散乱実験の禁制反射強度の共鳴波長依存性で議論している [8]。 $\text{CaIrO}_3$  においては共鳴非弾性散乱実験と数値解析から配位子場における局所的な歪みがスピン軌道相互作用より大きいという理由で  $5d$  電子状態は  $J_{\text{eff}}$  状態ではないと結論している [9]。本論では実際導出された波動関数の軌道成分とスピン成分の平行、反平行を調べることで  $J_{\text{eff}}$  描像であるか判断した。図 (2) に示されるようにスピン軌道相互作用極限では軌道角運動量  $l=2$  の  $d$  軌道が軌道を占有する電子のスピン成分と平行な場合全角運動量は軌道角運動量とスピン角運動量が同符号なので、

$$2 + \frac{1}{2} = \frac{5}{2} \quad (50)$$

反平行な場合、軌道角運動量とスピン角運動量は異符号なので

$$2 + \left(-\frac{1}{2}\right) = \frac{3}{2} \quad (51)$$

となる。それぞれ6重縮退の  $j=5/2$  準位と4重縮退の  $j=3/2$  準位である。ここに八面体配位子場が導入されると、軌道角運動量とスピン角運動量が平行な電子準位の縮退が更に解け、ひとつ電子軌道が branching-off する。branching-off したこの電子準位は配位子場極限において軌道とスピンが反平行であった低エネルギーの  $j=3/2$  準位と合流し  $t_{2g}$  準位を形成する。スピン軌道相互作用極限で軌道成分とスピン成分が平行であった準位から branching-off するこの電子準位が八面体配位子場との競合する領域では  $J_{\text{eff}}=1/2$  準位となる。定義をもう一度確認すると  $J_{\text{eff}}$  描像が成立するためには軌道角運動量演算子が通常の  $S=1/2$  のものと符号が逆になっていなければならない。極端な例として本文と同様の八面体配位子場における三方晶歪み極限での電子状態(後述する式 (85) の解と同じもの) を見てみると、 $R_2\text{Ir}_2\text{O}_7$  における三方晶歪みパラメータをさらに大きい  $10^\circ$  にしてスピン軌道相互作用を  $1 \text{ eV}$  (前述の通りスピンと軌道が無相関なケースを論じることに意味はないためスピン軌道相互作用に非常識に大きい値で考えた) にした時の電子状態  $0.68|Y_2^0, \pm\rangle - 0.71|Y_2^{\pm 1}, \mp\rangle + 0.15|Y_2^{\mp 2}, \mp\rangle$  では複号同順で、

$$\langle l_z \rangle = \pm 0.46 \quad , \quad \langle s_z \rangle = \mp 0.029 \quad , \quad \langle \mathbf{l} \cdot \mathbf{s} \rangle = -0.024 \quad (52)$$

となり、軌道成分とスピン成分が反平行になっていてこの例においては軌道角運動量とスピン角運動量の相関は強いが  $t_{2g}$  の電子状態が  $l_{\text{eff}}=1$  であるという前提が成立しない。この状態は図 (2) の  $l_{\text{eff}}=1$  とした  $t_{2g}$  の対称性が更に落ちており  $l_{\text{eff}}=1$  がよい量子数でなくなっている状態である。これらのことから軌道角運動量とスピン角運動量の平行、反平行によって Jeff 状態かどうかの判断をすることができることがわかる。例として  $\text{CaIrO}_3$  の  $5d$  電子状態に関する先行研究 [9] で導出された波動関数  $\mp 0.32|xy, \mp\rangle + 0.67(|yz, \pm\rangle \mp i|zx, \pm\rangle)$  に関して軌道角運動量とスピン角運動量の  $z$  成分の期待値を計算してみると複号同順に

$$\langle l_z \rangle = \pm 0.90 \quad , \quad \langle s_z \rangle = \pm 0.39 \quad , \quad \langle \mathbf{l} \cdot \mathbf{s} \rangle = 0.43 \quad (53)$$

となり、この基準では先行研究の結論とは異なり Jeff 描像は成立していると考えられる。前述の通り同じ電子状態でも量子化軸の向きが異なると電子状態の表示は異なる。そのためモーメントサイズを単純に比較しても電子状態の比較にはならず適切な変換がその都度必要となる。一方、軌道角運動量とスピン角運動量の  $z$  成分の期待値の符号は座標系に依存するものの座標系を一致させた Jeff 状態の表現で予め符号が軌道成分とスピン成分で揃わない場合、電子状態を計算すればすぐに平行、反平行から判別することができる。これは軌道角運動量が通常の状態と逆を向いているかどうかということを行っているだけであり簡便な方法である。スピン軌道相互作用そのものである  $\mathbf{l} \cdot \mathbf{s}$  の期待値の符号に関しては計算量は増えるものの座標系の依存性がなく正ならば軌道角運動量とスピン角運動量が平行、負ならば反平行である。Jeff=1/2 状態において  $\mathbf{l} \cdot \mathbf{s}$  の期待値が座標系に依存せず 1 になるのは定義式 (12)、(13) を用いると角運動量演算子の性質から次のように明らかである。

$$\langle j_{\text{eff}}^2 \rangle = \langle l_{\text{eff}}^2 \rangle + 2\langle \mathbf{l}_{\text{eff}} \cdot \mathbf{s} \rangle + \langle s^2 \rangle \quad (54)$$

$$\Leftrightarrow \frac{1}{2} \cdot \frac{3}{2} = 1 \cdot 2 - 2\langle \mathbf{l} \cdot \mathbf{s} \rangle + \frac{1}{2} \cdot \frac{3}{2} \quad \rightarrow \quad \langle \mathbf{l} \cdot \mathbf{s} \rangle = 1 \quad (55)$$

これは同様の手順によって Jeff=3/2 状態における  $\mathbf{l} \cdot \mathbf{s}$  の期待値は座標系に依らず  $-0.5$  であることも確かめられる (こちらはスピン軌道相互作用極限の  $J=3/2$  由来の準位でスピンと軌道が反平行の状態)。そのため本論ではこれらの量を評価して Jeff 描像の成立条件として議論したい。

## 2 実験、解析方法

### 2.1 試料作製、物性評価

#### 2.1.1 単結晶作製（フラックス法）

焼結は反応性の点から粉末の混合物から行うため、この過程でできるのは多結晶であり submicron 程度の結晶粒にわかれている。多結晶の結晶軸は分域ごとに異なり、結晶の対称性を反映した量は平均化されマクロの測定では等方的な量しか検出されない。パリティなどの結晶の対称性が本質にある物理量の測定には単結晶を用いる。

本研究で用いるパイロクロアイリジウム酸化物  $R_2\text{Ir}_2\text{O}_7$  の電子状態等の局所的なミクロの測定にも単結晶が不可欠である。単結晶の作製に用いられる方法は様々あり、基本的に反応させた多結晶を原料に単結晶を生成する。化学量論的なずれや格子欠損、不純物の混入をできるだけさける方法が望ましく、自然界にある鉱石と同じく、人工的に合成した結晶も時間をかけたほうが良質である。金属酸化物も内側が鏡面になっている炉を用いて局所的に融解させながら徐々に結晶成長させると非常に良質な単結晶が得られるが、2000K 以上の融点の高いものは作製が難しい。 $R_2\text{Ir}_2\text{O}_7$  も融点が高く、ハロゲン化アルカリ金属をフラックス剤としたフラックス法での単結晶作製が  $R = \text{Pr}, \text{Eu}$  のもので報告されている [33, 34, 35]。回折実験に用いた  $\text{Eu}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Pr}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Sr}_4\text{IrO}_6$  の単結晶はすべてフラックス法を用いて作製されている。 $\text{Eu}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Pr}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$  に関しては東大物性研中辻研の石川氏が作製したものを使用させていただいた。

フラックス法によって回折実験に用いる大きさの単結晶は数週間で作製することができる。フラックス剤と呼ばれる溶融剤を適切に選ぶ（フッ化カリウムなどハロゲン化アルカリ金属がよく用いられる）ことで融点の高い酸化物の単結晶の融点を降下させて結晶化させる方法である。溶融固化法では融点と沸点が近く、融解温度で容易に気化するため単結晶化できなかつたり、化学量論比のずれた不純物や格子欠損などを多く含んだ単結晶になるような物質の単結晶化にも利用できる。フラックス剤としてハロゲン化物を用いる場合耐熱性のアルミナ容器は高温で反応するためフラックス剤と多結晶（もしくは化学量論比を揃えた多結晶材料の混合物）を入れるるつばには白金やイリジウムなどの貴金属類が用いられる。

$\text{Sr}_4\text{IrO}_6$  の具体的な単結晶作製方法を示す。 $\text{Sr}_4\text{IrO}_6$  の単結晶はフラックス剤に  $\text{SrCl}_2$  を用いたセルフフラックス法で作製した。パイロクロアイリデイトの単結晶の作製方法であるフッ化カリウムを用いたフラックス法を参考にして [36]。 $\text{SrCl}_2$  と  $\text{Sr}_4\text{IrO}_6$  多結晶体約 1 g を重量比 10 : 1 で 90 cc 白金のつばに入れ、フラックス材が揮発する隙間を残しながら白金蓋で封入し図 11 左に示すシーケンスで電気炉中で結晶化させ冷却後、水で塩化物を洗浄し単結晶を得る。この方法で得られた単結晶のサイズは数百  $\mu\text{m}$  程度であった。

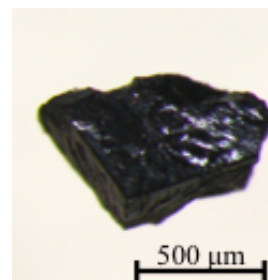
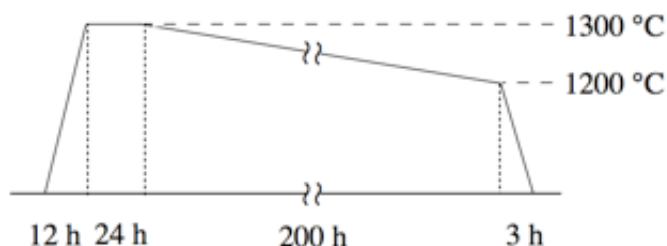


図 11: 左：フラックス法の温度と時間管理、右：フラックス法で作製された  $\text{Sr}_4\text{IrO}_6$  の単結晶試料

### 2.1.2 結晶構造解析

- $\text{Eu}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$

SPring-8BL02B1 で転移点 120 K 上下の 30 K、150 K で振動写真法による X 線結晶構造解析を行った。測定には一辺数百  $\mu\text{m}$  の単結晶を用いた。X 線光子エネルギーは 35 keV、振動条件は  $\Delta\omega = 5^\circ$  とした。構造解析には Rigaku の CrystalStructure を用いた。

- $\text{Sr}_4\text{IrO}_6$

多結晶試料と単結晶の集合体の粉末 X 線回折を行った。測定は室温で行った。多結晶の回折パターンの解析にはリートベルト法を用いた。解析結果は巻末に付属する。0.1 g 程度の単結晶の集合体で粉末 X 線回折を行い多結晶のピークパターンと比較してピークの分裂や消失がないことを確認した後、実験室の  $\text{MoK}\alpha$  線源の単結晶構造解析装置で X 線結晶構造解析を行った。試料として一辺  $\sim 100 \mu\text{m}$  の単結晶を用いた。振動条件は  $\Delta\omega = 5^\circ$  とした。構造解析には Rigaku の CrystalStructure を用いた。

### 2.1.3 帯磁率測定

Quantum Design 社の MPMS を用いた帯磁率の温度依存性の測定を多結晶と単結晶で行った。単結晶は方位を揃えずに集合させたものを測定した。多結晶の重量は 0.3  $\sim$  0.5 g、単結晶は 0.1 g 程度でプラスチック製のカプセルに綿繊維と封入したものをチャンバーに挿入して測定した。キュリーワイス則によれば帯磁率の温度依存性はモル数  $N$ 、ボーア磁子  $\mu_B$ 、ボルツマン定数  $k_B$ 、 $g$  因子  $g$  を用いて次のように表せる。

$$\chi = \frac{N\mu_B^2}{3k_B(T - T_c)} (g\sqrt{S(S+1)})^2 \quad (56)$$

$g\sqrt{S(S+1)}$  を有効磁子  $\mu_{\text{eff}}$  としてフィットして試料重量から求めた mol 数を使ってモーメントサイズを見積もる。理想的な  $S = 1/2$  の有効磁子  $\mu_{\text{eff}} = g\sqrt{S(S+1)}$  は 1.73 である。電子状態が  $J_{\text{eff}}$  なものであっても理想的な場合はモーメントサイズに違いはなく、 $S = 1/2$  でも  $J_{\text{eff}} = 1/2$  でも有効磁子の大きさは 1.73 である。

### 2.1.4 抵抗率測定

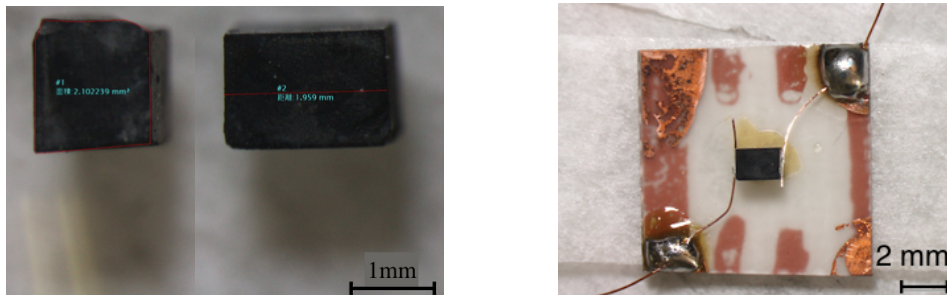


図 12: 左：抵抗測定で用いた多結晶ペレットの写真、右：抵抗測定基板



100 kgf/cm<sup>2</sup> で5分加圧してペレット状に加工した多結晶体を図12左のようなサイズ（接地面積2.10 mm<sup>2</sup>、試料長さ1.96 mm）に切り出して両端に銀ペーストで電極を形成し、それらの間に8 μA程度の電流を流すことで電気抵抗を測定した。温度依存性と抵抗率のオーダーを知ることを目的としたので二端子法を用いた。抵抗率の温度依存性は300-400 Kの範囲で測定した。

### 2.1.5 光吸収スペクトル測定

厚み~200 μm程度に加工したSr<sub>4</sub>IrO<sub>6</sub>単結晶を用いて偏光ε//ab面の室温での0.05~1 eVの光透過率を測定し光吸収率を求めた。日本分光FT/IR-6200+IRT-5000を用いて測定した。

## 2.2 共鳴 X 線散乱実験

### 2.2.1 RXS (Resonant Elastic Scattering)

PhotonFactoryBL3AにてEu<sub>2</sub>Ir<sub>2</sub>O<sub>7</sub>の共鳴 X 線反射を測定した。図14に示す数百 μmの大きさの試料を使用した。パイロクロアイリデイトでは希土類イオンとイリジウムイオンの化学量論的なずれが物性に重要な影響を与えるためサンプルクオリティの基準として1/RRR (Inverse Residual Resistivity)を用いた[20]。図の試料は1/RRR = ρ(2 K)/ρ(300 K) = 7600の単結晶試料である。空間群Fd $\bar{3}m$ の回折条件に(h 0 0)反射h = 4nがあり、禁制反射(10 0 0)に関して散乱強度の温度変化を測定した。磁気反射とATS散乱は以下に述べるとおり偏光解析を用いて分離し、アナライザーとしてはMo(2 0 0)反射を使った。L<sub>III</sub>端共鳴波長11.23 keVで散乱角2θ = 89.564°であり、Moアナライザーπ入射成分99.99%が遮断される。入射光波長11.23 keVはイリジウムの蛍光励起が最も強くなる波長であり、e<sub>g</sub>準位への励起に対応した波長である(図13)。試料にはσ入射(ε<sub>σ</sub>)でX線を照射しており、Q//a、ε<sub>σ</sub>//(b+c)の光学配置ではATS散乱はσ反射(ε'<sub>σ</sub>)磁気散乱はπ反射(ε'<sub>π</sub>)に現れる。σ入射の偏光ベクトルは方位[011]に平行になるような配置である。共鳴 X 線散乱では螺旋対称性の有無と波数Qの組み合わせによってσ入射光がπ反射光となることがあり[37]、局所的な電荷の対称性と磁気構造の対称性が異なると反射光の偏光面で両者は区別できる。

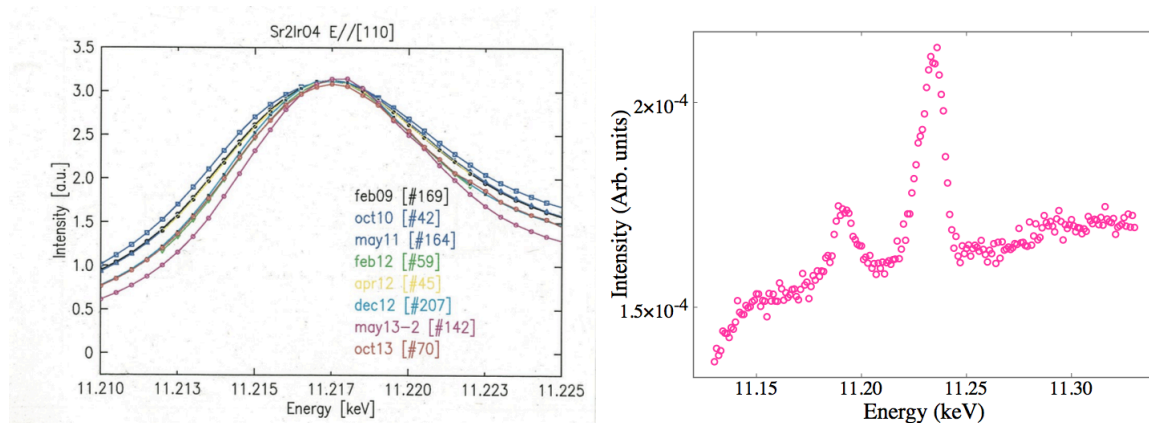


図13: 左: Sr<sub>2</sub>IrO<sub>4</sub>におけるIr<sup>4+</sup>の蛍光スペクトル(石井賢治氏のデータ)、右: Eu<sub>2</sub>Ir<sub>2</sub>O<sub>7</sub>の蛍光スペクトル

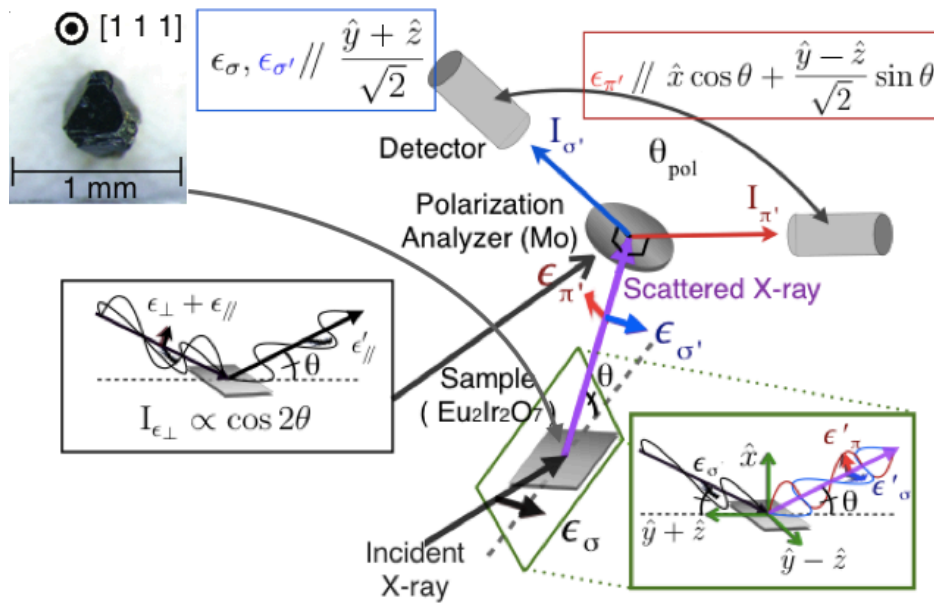


図 14: 共鳴 X 線弾性散乱の ATS 散乱と磁気散乱と偏光解析チャンネル概略図

次に共鳴条件を変え  $L_{II}$  吸収端 12.85 keV でも  $Q=(10\ 0\ 0)$  で磁気散乱、ATS 散乱を測定した。 $\sigma$  入射は  $L_{III}$  端共鳴と同様に偏光ベクトルが  $[011]$  に平行になっている。アナライザーとして Pyrolytic graphite(0 10) 反射を使用し、12.85 keV における散乱角  $2\theta = 92^\circ$  でアナライザー  $\pi$  入射成分の 98% を除去した。

## 2.2.2 RIXS (Resonant Inelastic X-ray Scattering)

### • $(Eu, Pr)_2Ir_2O_7$

より詳しい電子状態の測定を目的として  $L$  端からフェルミ準位直上の  $5d$  の  $t_{2g}$  準位への励起による共鳴を使って非弾性 X 線散乱を行った。弾性散乱と同様に中辻研の石川氏がフラックス法により作製した単結晶を試料として使用した。EPMA を用いて測定したカチオン比は  $Eu/Pr = 0.98$  で残留抵抗比  $1/RRR = 10^2 \sim 10^4$  相当である。非弾性散乱スペクトルは SPring8BL11XU で測定した。入射 X 線としては  $L_{III}$  端共鳴条件の 11.22 keV を使い、X 線の偏光面は試料散乱面に平行の  $\pi$  入射である。11.22 keV は磁気散乱の現れる  $t_{2g}$  準位への励起に合わせた波長である。スペクトル分解は Si(844) で行いエネルギー分解能は 80 meV である。式 (48) により電荷散乱成分のほぼ落ちる  $Q$  として  $Q = (10\ 6\ 6)$  を  $\Gamma$  点として選んだ。このとき  $2\theta = 85.8^\circ$  でありトムソン散乱成分 (Energy transfer  $\sim 0$  eV) の偏光因子が 0.5% 程度である。それでも  $\Gamma$  点近傍では散乱光強度が  $10^4$  以上となるため低エネルギーの非弾性散乱スペクトルの測定は困難である。特にイリジウム酸化物の典型的な交換相互作用の大きさ数十 ないし 100 meV 程度から考えて現在の装置分解能で磁気励起成分を取り出すのは難しい。測定は  $Eu_2Ir_2O_7$  及び  $Pr_2Ir_2O_7$  の単結晶試料で  $Q=(10\ 6\ 6)$ 、 $(10\ 5\ 7)$ 、 $(11\ 5\ 7)$  の付近の波数について回折スポットの波長分解を行った。入射光の電場成分は  $\epsilon_\sigma // (\mathbf{b} + \mathbf{c})$  (正確には  $[011]$  と等価な結晶軸) である。 $Eu_2Ir_2O_7$  の  $Q=(10\ 5\ 7)$  で 200、150、120、20 K において非弾性散乱スペクトルを測定した。非弾性散乱スペクトルの  $Q$  依存性測定は  $Eu_2Ir_2O_7$ 、 $Pr_2Ir_2O_7$  とともに 20 K である。

### • $Sr_4IrO_6$



RIXS はパイロクロアイリデイトと同様に SPring8BLXU11 で行った。X 線波長は  $\text{Ir}^{4+}$  の  $L_{\text{III}}$  吸収端の 11.22 keV である。X 線の偏光面は試料散乱面に平行の  $\pi$  入射である。スペクトル分解は Si(844) で行い測定時のエネルギー分解能は 80 meV である。空間群  $R\bar{3}c$  のブラッグ反射 (0 0 3n) の間、 $Q = (0\ 0\ 16.5)$ 、 $(0\ 0\ 15.75)$  の位置での非弾性散乱スペクトルを常温で測定した。

## 2.3 クラスタ計算

### 2.3.1 表現行列の回転操作

座標系の異なる電子状態は同一の状態であっても表示が異なる。式 (16) において  $J_{\text{eff}}=1/2$  の波動関数として示したものは量子化軸を正八面体における点群  $O_h$  の四回対称軸に沿って定めたときの表示であり、正八面体の三回対称軸を量子化軸とした時のもの式 (19) とは表示が異なっている。ここでは配位子場の表現行列が両者の座標系を対応させる幾何学的なパラメータによって相互に変換できることから同一の状態を表現していることを確かめる。典型的な球面調和関数を基底として書かれている場合、直接  $\theta, \phi \rightarrow \theta + \Delta\theta, \phi + \Delta\phi$  として座標変換後の球面調和関数で再度展開するのは愚直である。固有ベクトルが波動関数を表す表現行列を  $\theta, \phi$  で結びつけて対応させた方が数値計算の際にも都合が良い。ここでは同一の電子状態を表すかどうかは表現行列を  $\theta, \phi$  から求めた回転操作によって確かめる。表現行列は基底  $|jm\rangle$  を用いると  $2j+1$  の次元の正方行列になる。一般的な  $2j+1$  次元行列の表現行列を空間座標の角度成分  $\theta, \phi$  で回転させる方法を考える。基底  $|jm\rangle$  は球面調和関数  $Y_l^m$  で表せるが、双極子放射演算子など物理量が演算子で書かれる場合基底を次のような Schwinger-boson 表示にするのがわかりやすい。

$$\hat{j}_+ = \hat{b}_+^\dagger \hat{b}_- \quad , \quad \hat{j}_- = \hat{b}_-^\dagger \hat{b}_+ \quad , \quad \hat{j}_z = \frac{1}{2}(\hat{b}_+^\dagger \hat{b}_+ - \hat{b}_-^\dagger \hat{b}_-) \quad , \quad \hat{n} \equiv \frac{1}{2}(\hat{b}_+^\dagger \hat{b}_+ + \hat{b}_-^\dagger \hat{b}_-) \quad (57)$$

$$(\hat{n}|jm\rangle = j|jm\rangle, \text{ すなわち } \hat{n}(\hat{n}+1) = \hat{j}^2)$$

などとボソン演算子  $\hat{b}_+, \hat{b}_-$  を定義する。 $\langle \psi_0 | \psi_0 \rangle = 1$  ,  $|\psi_0\rangle \langle \psi_0| = \hat{I}$  を満たす vacuum-state  $|\psi_0\rangle$  によってこの演算子を用いた基底状態  $|jm\rangle$  の表示は、 $\hat{b}_+|\psi_0\rangle \equiv |\uparrow\rangle = |\frac{1}{2}\frac{1}{2}\rangle$ 、 $\hat{b}_-|\psi_0\rangle \equiv |\downarrow\rangle = |\frac{1}{2}-\frac{1}{2}\rangle$  だからボソン  $\hat{b}_+ \hat{b}_-$  の数の和は  $j$ 、差は  $m$  に対応する。漸次的に次の表示を得る。

$$|jm\rangle = \frac{(\hat{b}_+^\dagger)^{j+m} (\hat{b}_-^\dagger)^{j-m}}{\sqrt{(j+m)!(j-m)!}} |\psi_0\rangle \quad (58)$$

一般的なテンソル積の性質  $(\mathbf{A} \otimes \mathbf{B})(\mathbf{a} \otimes \mathbf{b}) = (\mathbf{A}\mathbf{a}) \otimes (\mathbf{B}\mathbf{b})$ 、回転操作の行列  $\hat{D}$  の性質、 $\hat{D} \otimes \hat{D} = \hat{D}$  を用いるとテンソル  $\mathbf{a}, \mathbf{b}$  に関して

$$\hat{D}(\mathbf{a} \otimes \mathbf{b}) = (\hat{D}\mathbf{a}) \otimes (\hat{D}\mathbf{b}) \quad (59)$$

が得られ、回転操作は群の表現になっていることが分かり、 $\hat{D}^\dagger \hat{D} = \hat{I}$  や  $\det \hat{D} = 1$  が成立する。軸  $\mathbf{w}$  まわり  $\theta$  回転の  $n$  次表現行列の行列要素  $D_{ij}^n$  は演算子  $\hat{J}$  と次の関係にある。

$$\hat{D}(\theta, \mathbf{w})^\dagger \hat{J} \hat{D}(\theta, \mathbf{w}) = \sum_i D_{ij}^n(\theta, \mathbf{w}) \hat{J}_i \quad (60)$$

ここから直接角運動量  $J \geq 3/2$  の正しい表現行列は得られず、表現行列の導出は一般的には wigner-D 行列を求めることと変わらない。wigner-D 行列はオイラー角  $\alpha, \beta, \gamma$  を用いて、次のように書ける。

$$\hat{\mathcal{D}}(\alpha, \beta, \gamma) = e^{-i\alpha\hat{j}_z} e^{-i\beta\hat{j}_y} e^{-i\gamma\hat{j}_z} \quad (61)$$

表現行列の行列要素は次のようになる。

$$\begin{aligned} \mathcal{D}_{m'm}^j &= \langle jm' | \hat{\mathcal{D}}(\alpha, \beta, \gamma) | jm \rangle \\ &= e^{-i\alpha m' - i\gamma m} \langle jm' | e^{-i\beta\hat{j}_y} | jm \rangle \\ &\equiv e^{-i\alpha m' - i\gamma m} d_{m'm}^j \end{aligned} \quad (62)$$

行列要素  $d_{m'm}^j$  は wigner-small-D 行列であり明らかに回転角に関して 1 変数でのみ書かれる。この表示によって SU(2) と SO(3) の表現は容易に得ることができ。

一般の角運動量の合成（分解）は次のように書くことができる。

$$|jm\rangle = |j_1, j_2, m_1, m_2\rangle = |j_1 m_1\rangle \otimes |j_2 m_2\rangle \quad (63)$$

これによって合成された基底は新しく  $2j + 1$  個の基底に貼り直される。すなわち

$$j_1 \otimes j_2 = |j_1 - j_2| \oplus (|j_1 - j_2| + 1) \oplus \cdots \oplus (j_1 + j_2) \quad (64)$$

具体的な合成は Clebsch-Gordan 係数を用いて次のように書かれる。

$$|jm\rangle = \sum_{\substack{m_1 \\ (m_1 + m_2 = m)}} |j_1 m_1\rangle \otimes |j_2 m_2\rangle \langle j_1 j_2 m_1 m_2 | jm \rangle \quad (65)$$

両辺に  $\hat{\mathcal{D}}$  を作用させると式 (59) を用いて次の関係が導かれる。

$$\mathcal{D}_{m'm}^j = \sum_{\substack{m'_1, m_1 \\ (m'_1 + m'_2 = m')}} \mathcal{D}_{m'_1 m_1}^{j_1} \mathcal{D}_{m'_2 m_2}^{j_2} \langle j_1 j_2 m'_1 m'_2 | jm' \rangle \langle j_1 j_2 m_1 m_2 | jm \rangle \quad (66)$$

これを用いて順次計算することにより任意の角運動量  $j$  における基底の回転操作の表現行列を得る。言い換えるなら  $j = 1/2$ 、すなわち SU(2) における表現の要素を用いた初等計算で高次の回転操作が表せる。以下に SU(2) の回転表現について詳述する。

Pauli 行列を用いた表現の内積  $\mathbf{a} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}$  は次のようになる。

$$\mathbf{a} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}} = \begin{pmatrix} a_3 & a_1 - ia_2 \\ a_1 + ia_2 & -a_3 \end{pmatrix}$$

$$\hat{\boldsymbol{\sigma}}_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{\boldsymbol{\sigma}}_2 = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{\boldsymbol{\sigma}}_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (67)$$

軸  $\mathbf{w}$  まわりの  $\theta$  回転は実のパラメータを用いると次のように回転行列と結びつけられる。

$$e^{-i\theta\mathbf{w}\cdot\hat{\boldsymbol{\sigma}}} = \cos\frac{\theta}{2}\hat{\boldsymbol{\sigma}}_0 + \sin\frac{\theta}{2}\mathbf{w}\cdot\hat{\boldsymbol{\sigma}} \quad \left(\hat{\boldsymbol{s}} = \frac{\hat{\boldsymbol{\sigma}}}{2}\right) \quad (68)$$

$$\Rightarrow \hat{\mathcal{D}}^{\frac{1}{2}} = \begin{pmatrix} \cos\frac{\theta}{2}e^{-i\phi} & \sin\frac{\theta}{2} \\ -\sin\frac{\theta}{2} & \cos\frac{\theta}{2}e^{i\phi} \end{pmatrix} \quad (69)$$

例として (66),(69) を用いて SO(3) での表現行列を構成する。  $j = 1$  の Clebsch-Gordan 係数は

$$\langle \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} | 1 \ 1 \rangle = \langle \frac{1}{2} \frac{1}{2} - \frac{1}{2} - \frac{1}{2} | 1 \ -1 \rangle = 1 \quad \langle \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} - \frac{1}{2} | 1 \ 0 \rangle = \langle \frac{1}{2} \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \frac{1}{2} | 1 \ 0 \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

なので式 (69) から SO(3) での表現行列を構成すると次のようになる。

$$\begin{aligned} \rightarrow \hat{\mathcal{D}}^1 &= \begin{pmatrix} (\mathcal{D}_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}})^2 & \frac{1}{\sqrt{2}}\mathcal{D}_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}}\mathcal{D}_{-\frac{1}{2}\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}} \times 2 & (\mathcal{D}_{-\frac{1}{2}\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}})^2 \\ \frac{1}{\sqrt{2}}\mathcal{D}_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}}\mathcal{D}_{\frac{1}{2}-\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}} \times 2 & (\frac{1}{\sqrt{2}})^2\mathcal{D}_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}}\mathcal{D}_{-\frac{1}{2}-\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}} \times 2 + (\frac{1}{\sqrt{2}})^2\mathcal{D}_{-\frac{1}{2}\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}}\mathcal{D}_{\frac{1}{2}-\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}} \times 2 & \frac{1}{\sqrt{2}}\mathcal{D}_{-\frac{1}{2}-\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}}\mathcal{D}_{-\frac{1}{2}\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}} \times 2 \\ (\mathcal{D}_{\frac{1}{2}-\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}})^2 & \frac{1}{\sqrt{2}}\mathcal{D}_{-\frac{1}{2}-\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}}\mathcal{D}_{\frac{1}{2}-\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}} \times 2 & (\mathcal{D}_{-\frac{1}{2}-\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}})^2 \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} \frac{1+\cos\theta}{2}e^{-2i\phi} & \frac{\sin\theta}{\sqrt{2}}e^{-i\phi} & \frac{1-\cos\theta}{2} \\ -\frac{\sin\theta}{\sqrt{2}}e^{-i\phi} & \cos\theta & \frac{\sin\theta}{\sqrt{2}}e^{i\phi} \\ \frac{1-\cos\theta}{2} & -\frac{\sin\theta}{\sqrt{2}}e^{i\phi} & \frac{1+\cos\theta}{2}e^{2i\phi} \end{pmatrix} \quad (70) \end{aligned}$$

これは座標系間の  $(\theta_0, \phi_0) \rightarrow (\theta_0 - \Delta\theta, \phi_0 - \Delta\phi)$  という変換を与える表現行列に他ならない。すなわち

$$Y_l^m(\theta + \Delta\theta, \phi + \Delta\phi) = \sum_{m'} \mathcal{D}_{m'm}^l(\Delta\theta, \Delta\phi) Y_l^{m'}(\theta, \phi) \quad (71)$$

と表した  $l = 1$  における係数と一致し式 (70) は  $p$  電子系の量子化軸の変換を与える。球面調和関数の加法定理を用いて、直ちに次の関係式が得られる。

$$\mathcal{D}_{m0}^l(\theta, \phi) = \overline{Y_l^m(\theta, \phi)}/Y_l^0(0, 0) \quad (72)$$

SU(2) の回転に関して、 $\hat{z}$  から任意の方向  $\hat{r}$  への変換は

$$\hat{r} \cdot \hat{\sigma} \mathbf{c}_{\pm} = \varepsilon^{\pm} \mathbf{c}_{\pm} \quad (73)$$

を満足する固有ベクトル  $\mathbf{c}_+, \mathbf{c}_-$  について  $\det \hat{\mathbf{C}} = 1$  となるよう固有ベクトル同士の位相差を定めて  $2 \times 2$  行列をつくることで構成できる。すなわち

$$\hat{\mathbf{C}}_{(\det \hat{\mathbf{C}}=1)} \equiv \begin{pmatrix} \mathbf{c}_+^T \\ \mathbf{c}_-^T \end{pmatrix} = \hat{\mathcal{D}}^{\frac{1}{2}}(\hat{r}) \quad (74)$$

$\hat{\mathcal{D}}^2$  を  $\hat{\mathcal{D}}^1$  から構成すると  $j = 2$  の Clebsch-Gordan 係数

$$\langle 1111|22 \rangle = \langle 11 - 1 - 1|2 - 2 \rangle = 1 \langle 1110|21 \rangle = \langle 1101|21 \rangle = \langle 11 - 10|2 - 1 \rangle = \langle 110 - 1|2 - 1 \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

$$\langle 111 - 1|20 \rangle = \langle 11 - 11|20 \rangle = \frac{1}{\sqrt{6}} \quad \langle 1100|20 \rangle = \frac{2}{\sqrt{6}} \quad \text{などにより}$$

$$\mathcal{D}_{22}^2 = (\mathcal{D}_{11}^1)^2 1^2 = \frac{(1 + \cos \theta)^2}{4} e^{-4i\phi}$$

$$\mathcal{D}_{12}^2 = \mathcal{D}_{11}^1 \mathcal{D}_{01}^1 \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot 1 \times 2 = \frac{1 + \cos \theta}{2} \sin \theta e^{-3i\phi}$$

$$\mathcal{D}_{11}^2 = \mathcal{D}_{11}^1 \mathcal{D}_{00}^1 \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^2 \times 2 + \mathcal{D}_{10}^1 \mathcal{D}_{01}^1 \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^2 \times 2 = \frac{1 + \cos \theta}{2} (2 \cos \theta - 1) e^{-2i\phi}$$

$$\mathcal{D}_{02}^2 = \mathcal{D}_{11}^1 \mathcal{D}_{-11}^1 \frac{1}{\sqrt{6}} \cdot 1 \times 2 + (\mathcal{D}_{10}^1)^2 1 \cdot \frac{2}{\sqrt{6}} = \frac{\sqrt{6}}{4} \sin^2 \theta e^{-2i\phi}$$

$$\mathcal{D}_{01}^2 = \mathcal{D}_{11}^1 \mathcal{D}_{-10}^1 \frac{1}{\sqrt{6}} \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} \times 2 + \mathcal{D}_{01}^1 \mathcal{D}_{00}^1 \frac{2}{\sqrt{6}} \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} \times 2 + \mathcal{D}_{-11}^1 \mathcal{D}_{10}^1 \frac{1}{\sqrt{6}} \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} \times 2 = \sqrt{\frac{3}{2}} \sin \theta \cos \theta e^{-i\phi}$$

$$\begin{aligned} \mathcal{D}_{00}^2 &= \mathcal{D}_{11}^1 \mathcal{D}_{-1-1}^1 \left(\frac{1}{\sqrt{6}}\right)^2 \times 2 + \mathcal{D}_{10}^1 \mathcal{D}_{-10}^1 \frac{1}{\sqrt{6}} \cdot \frac{2}{\sqrt{6}} \times 2 + \mathcal{D}_{-1-1}^1 \mathcal{D}_{-11}^1 \left(\frac{1}{\sqrt{6}}\right)^2 \times 2 + \mathcal{D}_{01}^1 \mathcal{D}_{0-1}^1 \frac{2}{\sqrt{6}} \cdot \frac{1}{\sqrt{6}} \times 2 + \\ &(\mathcal{D}_{00}^1)^2 \left(\frac{1}{\sqrt{6}}\right)^2 = \frac{3}{2} \cos^2 \theta - \frac{1}{2} \end{aligned}$$

$$\mathcal{D}_{-12}^2 = \mathcal{D}_{01}^1 \mathcal{D}_{-11}^1 \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot 1 \times 2 = \frac{1 - \cos \theta}{2} \sin \theta e^{-i\phi}$$

$$\mathcal{D}_{-11}^2 = \mathcal{D}_{01}^1 \mathcal{D}_{-10}^1 \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^2 \times 2 + \mathcal{D}_{-11}^1 \mathcal{D}_{00}^1 \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^2 \times 2 = \frac{1 - \cos \theta}{2} (2 \cos \theta + 1)$$

$$\mathcal{D}_{-10}^2 = \mathcal{D}_{01}^1 \mathcal{D}_{-1-1}^1 \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \frac{1}{\sqrt{6}} \times 2 + \mathcal{D}_{00}^1 \mathcal{D}_{-10}^1 \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \frac{2}{\sqrt{6}} \times 2 + \mathcal{D}_{0-1}^1 \mathcal{D}_{-11}^1 \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \frac{1}{\sqrt{6}} \times 2 = \sqrt{\frac{3}{2}} \sin \theta \cos \theta e^{i\phi}$$

$$\mathcal{D}_{-1-1}^2 = \mathcal{D}_{00}^1 \mathcal{D}_{-1-1}^1 \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^2 \times 2 + \mathcal{D}_{0-1}^1 \mathcal{D}_{-10}^1 \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^2 \times 2 = \frac{1 + \cos \theta}{2} (2 \cos \theta - 1) e^{2i\phi}$$

$$\mathcal{D}_{-22}^2 = (\mathcal{D}_{-11}^1)^2 1^2 = \frac{(1 - \cos \theta)^2}{4}$$

$$\mathcal{D}_{-21}^2 = \mathcal{D}_{-11}^1 \mathcal{D}_{-10}^1 1 \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} \times 2 = \frac{1 - \cos \theta}{2} \sin \theta e^{i\phi}$$

$$\mathcal{D}_{-20}^2 = \mathcal{D}_{-11}^1 \mathcal{D}_{-11}^1 1 \cdot \frac{1}{\sqrt{6}} \times 2 + (\mathcal{D}_{-10}^1)^2 1 \cdot \frac{2}{\sqrt{6}} = \frac{\sqrt{6}}{4} \sin^2 \theta e^{2i\phi}$$

$$\mathcal{D}_{-2-1}^2 = \mathcal{D}_{-10}^1 \mathcal{D}_{-1-1}^1 1 \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} \times 2 = \frac{1 + \cos \theta}{2} \sin \theta e^{3i\phi}$$

$$\mathcal{D}_{-2-2}^2 = (\mathcal{D}_{-1-1}^1)^2 1^2 = \frac{(1 + \cos \theta)^2}{4} e^{4i\phi}$$

と  $\mathcal{D}_{m'm}^l = (-1)^{m'+m} \mathcal{D}_{mm'}^l$  を用いて  $d$  電子系の一般的な回転行列  $\hat{\mathcal{D}}^2$  は

$$\left( \begin{array}{ccccc} \frac{(1+\cos\theta)^2}{4} e^{-4i\phi} & \frac{1+\cos\theta}{2} \sin\theta e^{-3i\phi} & \frac{\sqrt{6}}{4} \sin^2\theta e^{-2i\phi} & \frac{1-\cos\theta}{2} \sin\theta e^{-i\phi} & \frac{(1-\cos\theta)^2}{4} \\ -\frac{1+\cos\theta}{2} \sin\theta e^{-3i\phi} & \frac{1+\cos\theta}{2} (2\cos\theta-1) e^{-2i\phi} & \sqrt{\frac{3}{2}} \sin\theta \cos\theta e^{-i\phi} & \frac{1-\cos\theta}{2} (2\cos\theta+1) & \frac{1-\cos\theta}{2} \sin\theta e^{i\phi} \\ \frac{\sqrt{6}}{4} \sin^2\theta e^{-2i\phi} & -\sqrt{\frac{3}{2}} \sin\theta \cos\theta e^{-i\phi} & \frac{3}{2} \cos^2\theta - \frac{1}{2} & \sqrt{\frac{3}{2}} \sin\theta \cos\theta e^{i\phi} & \frac{\sqrt{6}}{4} \sin^2\theta e^{2i\phi} \\ -\frac{1-\cos\theta}{2} \sin\theta e^{-i\phi} & \frac{1-\cos\theta}{2} (2\cos\theta+1) & -\sqrt{\frac{3}{2}} \sin\theta \cos\theta e^{i\phi} & \frac{1+\cos\theta}{2} (2\cos\theta-1) e^{2i\phi} & \frac{1+\cos\theta}{2} \sin\theta e^{3i\phi} \\ \frac{(1-\cos\theta)^2}{4} & -\frac{1-\cos\theta}{2} \sin\theta e^{i\phi} & \frac{\sqrt{6}}{4} \sin^2\theta e^{2i\phi} & -\frac{1+\cos\theta}{2} \sin\theta e^{3i\phi} & \frac{(1+\cos\theta)^2}{4} e^{4i\phi} \end{array} \right) \quad (75)$$

と表せる。これを用いれば  $d$  電子系に作用する演算子の回転を行うことができる。例えば  $x$  軸直上直下に点電荷を配置した (111) に量子化軸をもつ正八面体配位結晶場  $_{111}\hat{\mathcal{H}}_{O_n}$  は軸上に点電荷を配置した  $_{001}\hat{\mathcal{H}}_{O_n}$  を既知として  $\cos\beta = 1/\sqrt{3}$ ,  $\sin\beta = \sqrt{2/3}$  を満たす  $\beta$  について

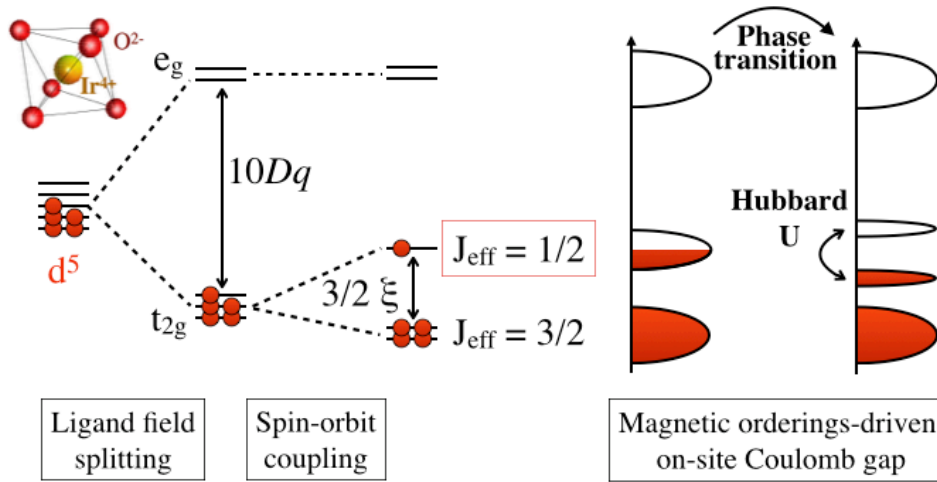


図 15: 酸素八面体環境における  $\text{Ir}^{4+}$  の  $J_{\text{eff}}=1/2$  電子と磁気転移によって現れる絶縁体ギャップの概略

$$\hat{D}^\dagger(\beta, 0) \begin{pmatrix} 3/2 & & & & -15/2 \\ & -6 & & & \\ & & 9 & & \\ & & & -6 & \\ -15/2 & & & & 3/2 \end{pmatrix}_{001} \hat{D}(\beta, 0) = \begin{pmatrix} -1 & & & & -5\sqrt{2} \\ & 4 & & & 5\sqrt{2} \\ & & -6 & & \\ -5\sqrt{2} & & & 4 & \\ & 5\sqrt{2} & & & -1 \end{pmatrix}_{111} \quad (76)$$

として回転操作により直接対応する座標系の表現行列を得ることができる。式 (76) 左辺 001 と表す行列は正八面体の四回対称軸に平行な量子化軸を持つ場合の表現行列、右辺 111 と表す行列は三回対称軸に平行な量子化軸を持つ場合の表現行列であり、対応する  $J_{\text{eff}}=1/2$  の電子状態の波動関数は前者が式 (16)、後者が式 (19) である。

### 2.3.2 配位子場+スピン軌道相互作用

八面体配位の  $\text{Ir}^{4+}$  の 5 つの  $5d$  電子は  $t_{2g}$  を占めている。 $R_2\text{Ir}_2\text{O}_7$  を例に挙げると、このイリジウム酸化物は多くの希土類イオンに関して転移点より低温で長距離磁気秩序をともなって抵抗率の上昇を示す。これは反強磁性秩序に際して局在化したことの現れであり、この結果は間接的に配位子場、スピン軌道相互作用が重要である  $J_{\text{eff}}$  描像が成り立つことを支持する (図 15)。

共鳴実験のスペクトルと電子状態から計算される散乱因子を比較するため  $\text{Ir}^{4+}$  の  $5d$  電子状態を解析的に求める。 $5d$  の軌道半径は  $3d$ 、 $4d$  に比べ広がっているため隣り合うイリジウムサイトの  $5d$  電子同士の実効的なクーロン相互作用が小さく、イリジウム酸化物の先行研究  $R_2\text{Ir}_2\text{O}_7$  の節にも述べたように一般的にイリジウム酸化物においては孤立描像から出発して、電子状態を簡易なクラスタ計算によって導出することが多い。ここでは八面体結晶場の局所的な対称性の低下を定量的に取り入れる。ハミルトニアンをスピン軌道相互作用  $\mathcal{H}_{\text{SO}}$  と八面体を構成する酸素アニオンを点電荷としたクーロン相互作用 (結晶場)  $\mathcal{H}_{\text{Ligand}}$  により書く。

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\text{SO}} + \mathcal{H}_{\text{Ligand}} \quad (77)$$

再び式 (14) を書くと結晶場の項は一般的に  $d$  電子の位置を  $\mathbf{r}, \theta, \phi$ 、 $i$  番目の配位子の位置を  $\mathbf{R}_i, \Theta_i, \Phi_i$ 、

$|\mathbf{r}| = r$ 、 $|\mathbf{R}_i| = R_i$ 、配位子の電荷を  $Ze$  と書き、 $r < R_i$  として結晶場をルジャンドル級数で展開する。

$$\mathcal{H}_{\text{Ligand}} = \sum_i \frac{Ze^2}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{r}|} = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \sum_i \frac{4\pi}{2l+1} \frac{r^l}{R^{l+1}} Y_l^m(\theta, \phi) Y_l^m(\Theta_i, \Phi_i) \quad (78)$$

$|\mathbf{R}_i| = R$ 、正八面体配位になる角度を  $\tan \Theta_c = \sqrt{2}$  とかく。三方晶の配位子場の座標は図 16 のように定める。配位子場の行列要素の計算過程には基底のブラケットを挟むことによって球面調和関数 3 つが積になった積分が現れる。方位量子数 2 の  $d$  電子系ではこの積分が 0 でない値をもつのは  $l = 2, 4$  の場合のみである。図 (16) のような座標系では三回対称性から位数  $m$  が 3 の倍数以外の項は打ち消し合い 0 になることも合わせて三方晶歪み  $\delta$  を一変数で書く八面体結晶場は次のようになる。

$$6Ze^2 \left( \frac{r^2}{R^3} \frac{4}{5} \pi Y_2^0(\theta, \phi) A_{20} + \frac{r^4}{R^5} \frac{4}{9} \pi \sum_{m=0, \pm 3} Y_4^m(\theta, \phi) A_{4m} \right). \quad (79)$$

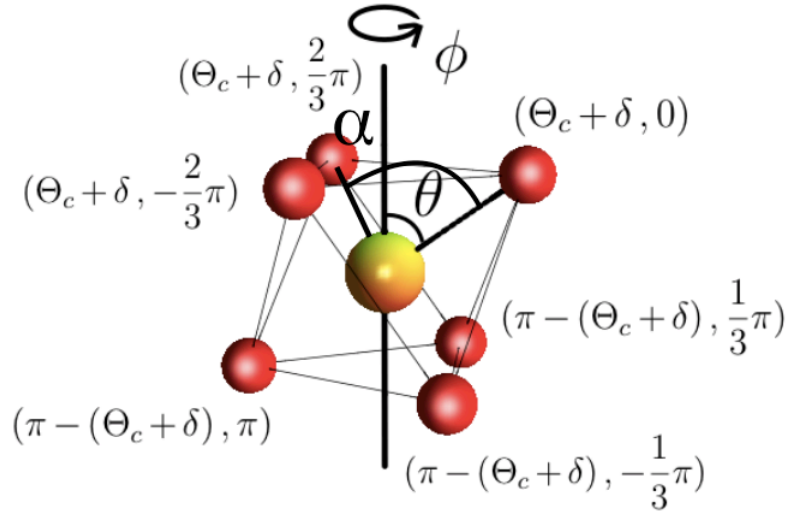


図 16: 八面体配位における酸素位置と極座標系の  $\theta, \phi$  の設定

実際の構造解析の結果との比較は結合角から換算する。 $\Theta_c + \delta$  と (歪みによって八面体に残る 3 回対称操作で重なる 2 つの O イオンを選んだときの) O-Ir-O の結合角  $2\alpha$  との関係は次のようになる。

$$\tan^2(\Theta_c + \delta) = \frac{4 \tan^2 \alpha}{3 - \tan^2 \alpha} \quad (80)$$

波動関数を構成する  $d$  電子基底は  $|jm\rangle \otimes |\sigma\rangle$  ( $j = 2, m = 0, \pm 1, \pm 2, \sigma = \uparrow, \downarrow$ ) である。この座標系での式 (77) の行列表示は基底を左の行から  $|2, \uparrow\rangle, |1, \uparrow\rangle, |0, \uparrow\rangle, |-1, \uparrow\rangle, |-2, \uparrow\rangle, |2, \downarrow\rangle, |1, \downarrow\rangle, |0, \downarrow\rangle, |-1, \downarrow\rangle, |-2, \downarrow\rangle$  として次のようになる。

$$\mathcal{H} = \xi \mathbf{Q}_{\text{SO}} + Ze^2 \frac{\langle r^4 \rangle}{R^5} \frac{8}{3} \pi (A_{40} \mathbf{Q}_{40} + A_{43} \mathbf{Q}_{43}) + Ze^2 \frac{\langle r^2 \rangle}{R^3} \frac{24}{5} \pi A_{20} \mathbf{Q}_{20} \quad (81)$$

スピン軌道相互作用の項は、 $\mathbf{Q}_{\text{SO}} = \begin{pmatrix} \tilde{\mathbf{Q}}_{\text{SO}} & \dot{\mathbf{Q}}_{\text{SO}}^T \\ \dot{\mathbf{Q}}_{\text{SO}} & -\tilde{\mathbf{Q}}_{\text{SO}} \end{pmatrix}$  であり、 $\tilde{\mathbf{Q}}_{\text{SO}}$ 、 $\dot{\mathbf{Q}}_{\text{SO}}$ は以下の通りである。

$$\tilde{\mathbf{Q}}_{\text{SO}} = \begin{pmatrix} 1 & & & \\ & \frac{1}{2} & & \\ & & 0 & \\ & & & -\frac{1}{2} \\ & & & & -1 \end{pmatrix}, \quad \dot{\mathbf{Q}}_{\text{SO}} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & & & \\ & 0 & \frac{\sqrt{6}}{2} & & \\ & & 0 & \frac{\sqrt{6}}{2} & \\ & & & 0 & 1 \\ & & & & & 0 \end{pmatrix}$$

結晶場の行列要素はスピンの異なる基底間では0となるため  $5 \times 5$  で表記する。

$$\mathbf{Q}_{43} = \frac{-1}{14\sqrt{\pi}} \begin{pmatrix} & -\sqrt{35} & 0 \\ & & \sqrt{35} \\ -\sqrt{35} & & \\ 0 & \sqrt{35} & \end{pmatrix}, \quad \mathbf{Q}_{40} = \frac{-1}{14\sqrt{\pi}} \begin{pmatrix} -1 & & & & \\ & 4 & & & \\ & & -6 & & \\ & & & 4 & \\ & & & & -1 \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{Q}_{20} = \frac{-1}{14\sqrt{\pi}} \begin{pmatrix} 2\sqrt{5} & & & & \\ & -\sqrt{5} & & & \\ & & -2\sqrt{5} & & \\ & & & -\sqrt{5} & \\ & & & & 2\sqrt{5} \end{pmatrix}$$

酸素八面体における三方晶歪みの係数  $A$  は次のように書く。

$$A_{20} = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{5}{\pi}} \{3 \cos^2(\Theta_c + \delta) - 1\} \quad (82)$$

$$A_{40} = \frac{3}{16} \sqrt{\frac{1}{\pi}} \{35 \cos^4(\Theta_c + \delta) - 30 \cos^2(\Theta_c + \delta) + 3\} \quad (83)$$

$$A_{43} = -A_{4-3} = -\frac{3}{8} \sqrt{\frac{35}{\pi}} \sin^3(\Theta_c + \delta) \cos(\Theta_c + \delta) \quad (84)$$

理想的な八面体配位の場合 ( $\delta = 0 \leftrightarrow A_{43}/A_{40} = \sqrt{10/7}$ ) の結晶場  $10Dq_{\text{cubic}} = \frac{5}{3} \cdot \frac{Ze^2 \langle r^4 \rangle}{R^5}$  で規格化したものを用いて次のように表す。

$$\mathcal{H}/(10Dq_{\text{cubic}} \cdot 8\pi/5) = \xi' \mathbf{Q}_{\text{LS}} + A_{40} \mathbf{Q}_{40} + A_{43} \mathbf{Q}_{43} + \frac{9}{5} \frac{R^2 \langle r^2 \rangle}{\langle r^4 \rangle} A_{20} \mathbf{Q}_{20} \quad (85)$$

本論で示す実際の計算ではスピン軌道相互作用  $\xi'$  は結晶場で規格化されている。 $A_{20}$  にかかる動径方向成分  $r$  に関する係数はパラメータ化して計算した。おおよそ結合長  $R$  程度  $5d$  電子の波束の広がりがあるとし ( $r \sim R$ )、本文の結果は Ir-O 結合長  $R$  とイリジウム  $5d$  電子の波束の広がりとの相対的な比を  $Z \langle r^2 \rangle \approx Z \langle r^4 \rangle / R^2$



( $\approx 1.22 \text{ \AA}^2$ ) と定めたものを示す。このパラメータは行列要素  $\mathbf{Q}_{20}$  の係数  $A_{20}$  ( $\delta = 0$  で 0 である) の重み、すなわち三方晶歪みの角度換算  $\delta$  に対する重みに対応するものであり、例えば  $r \sim 0.1R$  とすると  $R^2 \langle r^2 \rangle / \langle r^4 \rangle \sim 100$  なので  $\delta \sim 1^\circ$  程度の歪みであっても  $10Dq$  よりも歪みの項が支配的になり、わずかな  $\delta$  で固有値が三方晶歪み極限のものになってしまうため現実的でない。 $r \sim 10R$  では  $R^2 \langle r^2 \rangle / \langle r^4 \rangle \sim 0.01$  なので現実的な O-Ir-O 結合角から換算される  $\delta$  の値では八面体配位子場分裂の  $t_{2g}$  準位の縮退は解かれないし、なにより前述のクーロン相互作用をルジャンドル展開する際の範疇外である。よって  $r \sim R$  が概算値として妥当である。

### 3 実験結果、解析

#### 3.1 物性評価

##### 3.1.1 $R_2\text{Ir}_2\text{O}_7$

- 結晶構造解析

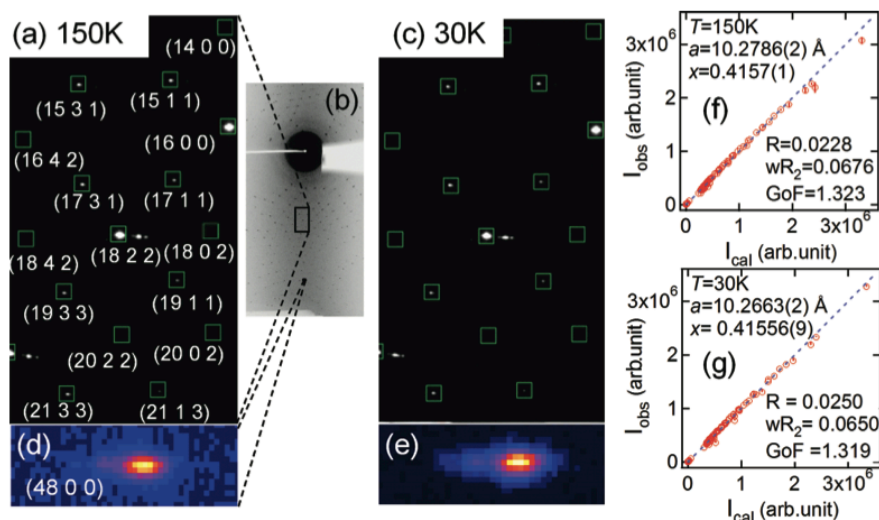


図 17:  $\text{Eu}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$  単結晶の高角の回折パターン (a) 150 K (c) 30 K とそれぞれの温度での  $Fd\bar{3}m$  の計算上の散乱強度 (点線) と測定強度 (プロット赤)

$\text{Eu}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$  のネール点  $T_N = 120$  K を跨いだ常磁性相 150 K と低温磁気秩序相 30 K での X 線振動写真から求めた散乱強度の比較を図 17 に示す。常温相での  $R_2\text{Ir}_2\text{O}_7$  空間群は  $Fd\bar{3}m$  である。図 17(f)、(g) は得られたそれぞれ 150 K、30 K の回折パターンと  $Fd\bar{3}m$  との比較である。パラメータ  $x$  は Wyckoff position 48f の酸素  $x$  座標、R-factor は 2.50%、2.28% である。八面体を構成する酸素のうち、三方晶歪みの三回対称に関して重ならない O-Ir-O の結合角は  $81.81^\circ$  である。ネール点  $T_N = 120$  K 上下の 30 K、150 K で高角 (48 0 0) の反射に分裂が見られない。転移点より高い温度と低い温度で結晶の対称性が立方晶から正方晶、直方晶に変化する場合、異なる結晶軸の長さを反映して反射が分裂し、その分裂は高角の反射ほど顕著に現れる。対称性が菱面体晶に低下する場合は (48 0 0) の反射は  $2\theta$  方向の高角にシフトするがそういったものも見られない。そのため  $\text{Eu}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$  に関して磁気秩序に伴う結晶の対称性の低下は見られず、磁気秩序相も空間群は  $Fd\bar{3}m$  のままである。表 1 は  $\text{Eu}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$  単結晶構造解析のフィッティング結果で原子位置、格子定数、異方性因子、フィッティングパラメータが 30、110、150 K ごとに並べてある。

##### 3.1.2 $\text{Sr}_4\text{IrO}_6$

- 結晶構造解析

$\text{Sr}_4\text{IrO}_6$  の空間群は  $\text{Ca}_4\text{IrO}_6$  と同じ  $R\bar{3}c$  であり酸素位置の僅かな違い以外ほぼ同一の結晶構造を持つ [38]。多結晶体と単結晶体の集合の粉末 X 線回折パターンをそれぞれ図 18 に示す。単結晶体の集合 (図 18 左)、多結晶体 (図 18 右) いずれも実験室の XRD を用いた結果、文献値 [38] と同じ空間群のピークパターンが見られた。

表 1:  $\text{Eu}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$  の単結晶構造解析結果、空間群  $Fd\bar{3}m$ 、origin choice は 2 である。

		30 K	110 K	150 K
Eu 16c (0 0 0)	$U_{11}(\text{\AA}^2)$	0.00052(7)	0.00272(5)	0.00216(7)
	$U_{12}(\text{\AA}^2)$	-0.00019(1)	-0.00042(1)	-0.00056(1)
Ir 16d ( $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ )	$U_{11}(\text{\AA}^2)$	0.00004(6)	0.00163(4)	0.00083(6)
	$U_{12}(\text{\AA}^2)$	-0.00002(1)	-0.00004(1)	-0.00007(1)
O1 48f ( $x \frac{1}{8} \frac{1}{8}$ )	$x$	0.41556(9)	0.41568(6)	0.4157(1)
	$U_{11}(\text{\AA}^2)$	0.0031(3)	0.0034(2)	0.0040(3)
	$U_{22}(\text{\AA}^2)$	0.0026(2)	0.0034(1)	0.0036(2)
	$U_{23}(\text{\AA}^2)$	-0.0011(3)	-0.0013(2)	-0.0015(3)
O2 8a ( $\frac{1}{8} \frac{1}{8} \frac{1}{8}$ )	$U_{11}(\text{\AA}^2)$	0.0020(3)	0.0027(2)	0.0030(3)
Lattice Parameter ( $\text{\AA}$ )	$a$	10.2663(2)	10.2764(3)	10.2786(2)
Residual factors	$R_1$ ( $I > 2\sigma(I)$ )	0.0232	0.0277	0.0277
	$wR_2$ (all)	0.0650	0.0743	0.0676
Goodness of Fit	S	1.319	1.115	1.323

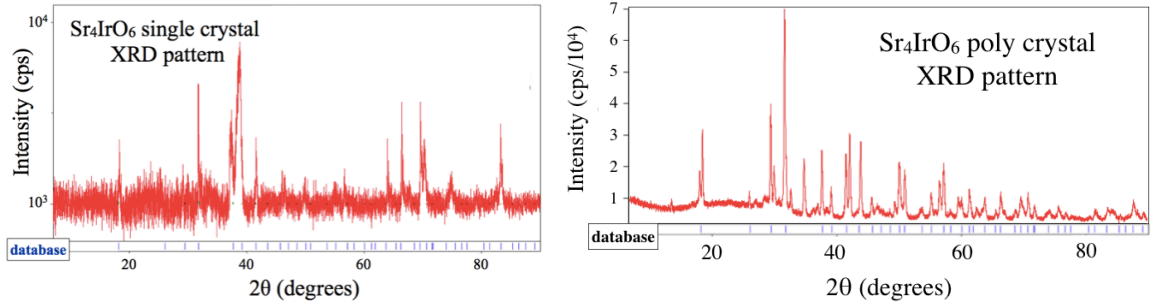


図 18:  $\text{Sr}_4\text{IrO}_6$  の単結体の集合 (左) と多結晶体 (右) の X 線回折パターン [40]

室温での単結晶 X 線構造解析の結果を表 2 に示す。線源には  $\text{MoK}\alpha$  ( $\lambda = 0.71075\text{\AA}$ ) を用いた。空間群は  $R\bar{3}c$  で、格子定数は  $a = 9.75699\text{\AA}$ 、 $c = 11.85080\text{\AA}$  であった。 $V = 977.38698\text{\AA}^3$ 、R-factor は 0.0686 である。等方性温度因子は  $B_{eq} = 8/3\pi(U_{11}(a \cdot a^*)^2 + U_{22}(b \cdot b^*)^2 + U_{33}(c \cdot c^*)^2 + 2U_{12}(a \cdot a^*b \cdot b^*) \cos \gamma + 2U_{23}(b \cdot b^*c \cdot c^*) \cos \alpha + 2U_{31}(c \cdot c^*a \cdot a^*) \cos \beta)$ 、原子変位因子は  $\exp(-2\pi^2(a^{*2}U_{11}h^2 + b^{*2}U_{22}k^2 + c^{*2}U_{33}l^2 + 2a^*b^*U_{12}hk + 2b^*c^*U_{23}kl + 2c^*a^*U_{31}lh))$  である。構造解析結果は八面体を構成する O-Ir-O の結合角は  $89.6 \sim 89.5^\circ$ 、Ir-O の結合長は  $2.057 \sim 2.059 \text{\AA}$  である。単結晶体での構造解析に関して Sr と O サイトの等方性因子  $B_{eq}$  が多結晶体を用いた報告 (Ir:0.22(1), Sr(1):0.52(2), Sr(2):0.39(1), O:0.43(1)) よりも大きくなっている [38]。

表 2:  $\text{Sr}_4\text{IrO}_6$  の室温の構造解析結果。空間群  $R\bar{3}c$ 。上：単位胞内の原子位置と占有率、下：異方性因子  $a = 9.75699\text{\AA}$ 、 $c = 11.85080\text{\AA}$ 、 $R = 0.0686$

atom	wyckoff position	x	y	z	$B_{\text{eq}} (\text{\AA}^2)$	occ
Ir	6b	0	0	0	0.58(6)	1/6
Sr(1)	18e	0.6347(3)	0	0.25	0.88(7)	1/2
Sr(2)	6a	0	0	0.25	2.17(12)	1/6
O	36f	0.3076(19)	0.4824(19)	0.7662(14)	1.3(3)	1

atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{23}$	$U_{31}$
Ir	0.0070(9)	0.0070(9)	0.0080(11)	0.0035(4)	0.00000	0.00000
Sr(1)	0.0125(12)	0.0107(14)	0.0096(14)	0.0054(7)	-0.0015(10)	-0.0008(5)
Sr(2)	0.038(2)	0.038(2)	0.007(2)	0.0189(11)	0.00000	0.00000
O	0.010(8)	0.016(8)	0.016(8)	0.002(7)	0.007(6)	-0.001(6)

- 帯磁率測定

図 19 に帯磁率測定結果を示す。多結晶ではネール温度  $T_N = 13 \text{ K}$  で磁化率に異常が見られ、モーメントサイズの見積もりは 20 K 以上の測定点をキュリーワイスフィットした曲線から換算した。キュリーワイスフィットは温度依存しない成分をオフセットとして付けている。ネール点の磁気異常が見やすいよう測定試料は酸素雰囲気下  $1200^\circ\text{C}$  でポストアニールしている。同じ試料のアニール前後でモーメントサイズに顕著な違いは現れなかった。モーメントサイズは多結晶 0.1 T の Field Cooling の結果をキュリーワイスフィットしたとき  $\mu_{\text{eff}} = 1.26 \mu_B$  である。単結晶では同条件のフィッティングで  $\mu_{\text{eff}} = 1.42 \mu_B$  である。フラックス法で作製した単結晶（図 11）の集合は 13 K 付近の磁気転移が消失しており酸素雰囲気下のポストアニールをした後も磁気転移は見られない。多結晶でも 0.1 T の磁場印加のときに見られる 13 K 付近の磁気転移に伴う異常は 1 T 以上の磁場印加で消失しており（図 19 左）試料によって長距離磁気秩序が消失する磁場が異なる可能性がある。6 K 付近の磁気異常は ab 面内の三角格子における磁気フラストレーションが残っているのが理由だと考えられる。

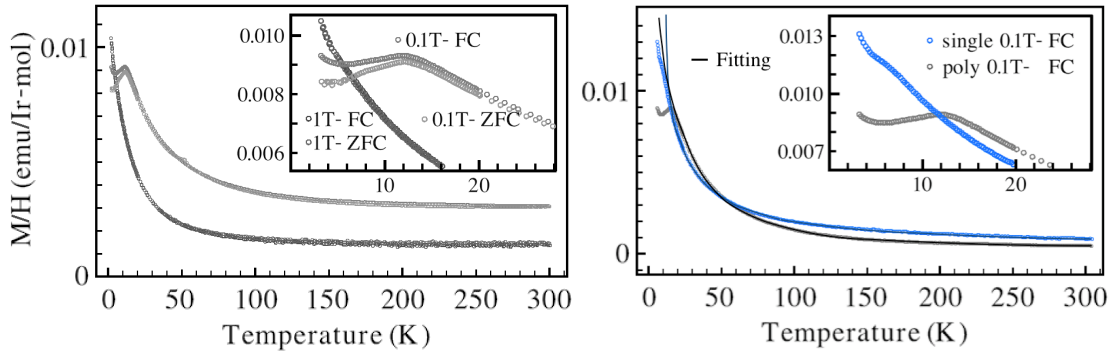


図 19: 帯磁率の温度依存性 (左: 多結晶体の帯磁率の温度依存性、右: 単結晶体の集合と多結晶体の帯磁率の比較、右図の実線はオフセットを付けたキュリーワイスフィット)

- 抵抗率測定

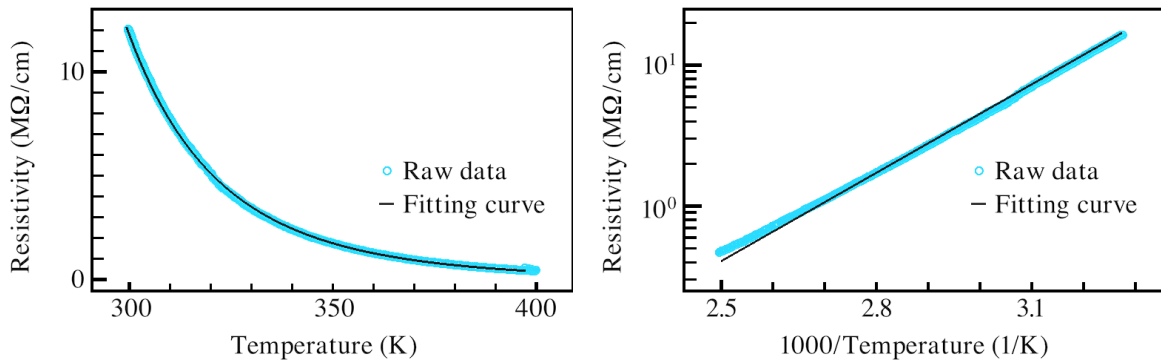


図 20:  $\text{Sr}_4\text{IrO}_6$  の抵抗率の温度依存性 (左) とそのアレニウスプロット (右)

図 20 に  $\text{Sr}_4\text{IrO}_6$  の多結晶体の抵抗率の 300-400 K での範囲の温度依存性を示す。先行研究の室温数 MΩ と近い値を示す [32]。抵抗率を図の実線でアレニウスプロット  $\rho = \rho_0 \exp(-\frac{E_a}{k_B T})$  でフィッティングし活性化エネルギーを見積もると 300-400 K の範囲で  $\rho_0 = 66.0 \Omega \text{ cm}$ 、 $E_a = 313 \text{ meV}$  であった (図 20)。

- 光吸収率測定

室温で測定した光吸収スペクトルを図 21 に示す。100 meV 付近のピークは光学フォノン、バンド下端 400 meV 付近はエキシトン、B、C とアサインしたピークは原子内  $d-d$  遷移励起である。非占有最低準位と占有最高準位との直接バンドギャップは 530 meV 程度と  $\text{Eu}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$  の数十 meV (K. Ueda, et.al PRL 109, 136402 (2012)) と比べ大きい。ギャップ端手前の 0.4 eV 付近にピークが見られる。 $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  も低温の絶縁体相でギャップ端手前にエキシトン励起が見られることが知られており [16]、抵抗率測定の絶縁体的な温度依存性と見積もられた活性化エネルギー  $\sim 300 \text{ meV}$  の絶縁体ギャップ下端に見られるこの励起はエキシトン励起と考えられる。0.1-0.2 eV 付近の吸収にピークが見れており典型的なフォノンのエネルギー  $< 0.1 \text{ eV}$  より大きいところにもピークが見れている。このピークの詳細を調べるにはさらなる実験が必要だと思われる。またバンド端

と重なって  $d-d$  遷移に対応するピーク B、C が 0.60 eV 付近と 0.75 eV 付近にそれぞれ現れている。それぞれエネルギー的にちょうどイリジウム  $5d$  電子の縮退の解けた  $t_{2g}$  準位の占有されたふたつの準位から非占有最低準位までの励起に対応しており、B、C と指標しているのは後述する電子準位、RIXS スペクトルとの対応である。

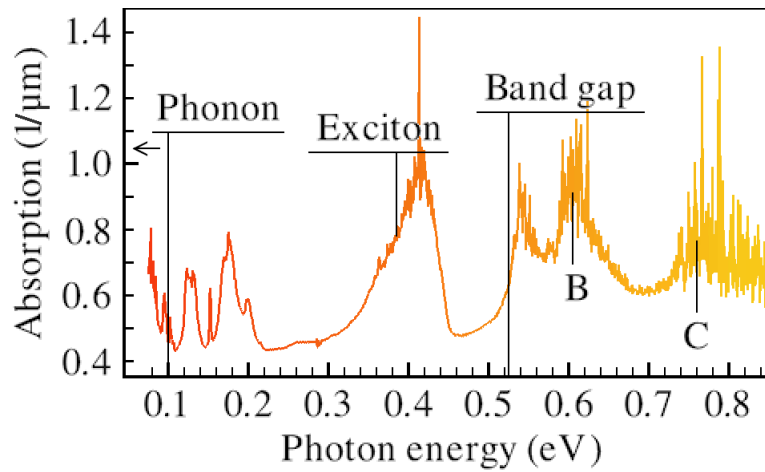


図 21: Sr<sub>4</sub>IrO<sub>6</sub> 単結晶の光吸収率の波長依存性

### 3.2 共鳴 X 線散乱実験 (RXS/RIXS)

#### 3.2.1 $R_2\text{Ir}_2\text{O}_7$

空間群  $Fd\bar{3}m$  の禁制反射  $Q=(10\ 0\ 0)$  における散乱光を偏光解析によって分離した ATS 散乱と磁気散乱の強度の温度変化を示す (図 22)。ATS 散乱は入射光と偏光面が平行な散乱光である  $\sigma-\sigma'$  成分、磁気散乱は入射光と偏光面が垂直である  $\sigma-\pi'$  成分の散乱強度をそれぞれの散乱強度として測定している。ATS 散乱強度と磁気散乱強度が同じオーダーで観測されている。電荷由来である ATS 散乱が転移点より高温から見られる一方、磁気散乱 ( $4n+2\ 0\ 0$ ) は長距離磁気秩序相にしか見られない (図 22 右) 点からこれは隣り合うイリジウムサイトの電子スピンの  $a$  軸方向成分が交互に反転して並ぶような反強的な磁気秩序を示唆する。

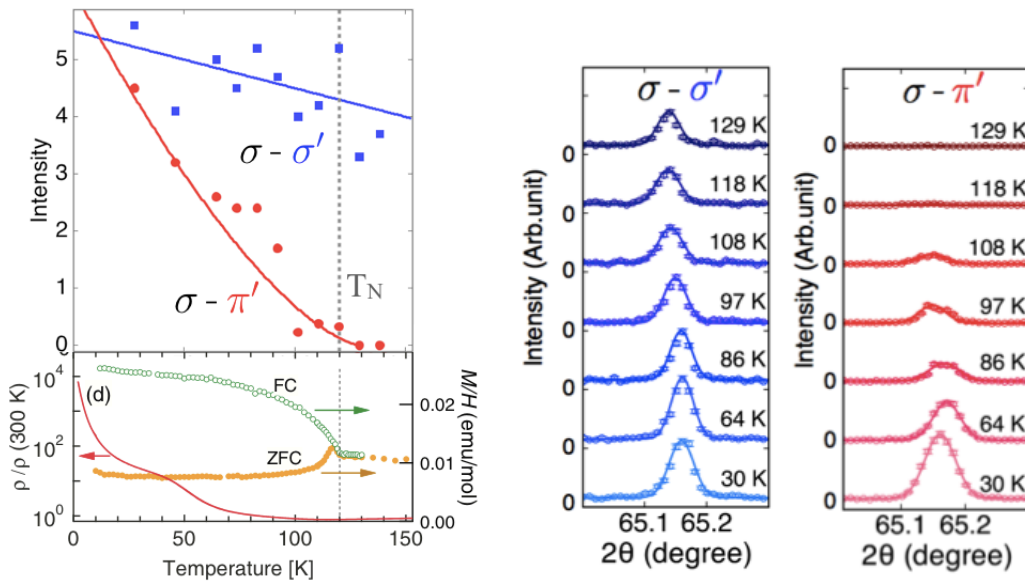


図 22: 左: ATS、磁気散乱の転移点前後の強度推移と帯磁率、抵抗率の温度依存性 右: ATS 散乱 (青) と磁気散乱 (赤) の散乱強度の温度依存性

$L_{III}$  吸収端 11.23 keV の近傍と  $L_{II}$  吸収端 12.85 keV の近傍での  $\text{Eu}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$  の  $Q=(10\ 0\ 0)$  の 50 K における ATS 散乱強度と磁気散乱強度スペクトルを室温における蛍光励起強度で測定した吸収スペクトルの測定結果と併せて示す (図 23)。 $\sigma-\sigma'$  反射を電荷散乱 (ATS 散乱): 黒、 $\sigma-\pi'$  反射を磁気散乱: 赤、蛍光: 灰としてプロットする。 $L_{III}$  端共鳴での ATS 散乱と磁気散乱でピーク位置にずれがあるのは ATS 散乱は主に非占有準位の高エネルギー  $e_g$  準位の寄与が主で、磁気散乱は電子が部分的に占有したフェルミ準位付近が寄与しているためピークトップになる入射光のエネルギーがそれぞれ  $e_g$  準位と  $t_{2g}$  準位のエネルギー差であるためだと解釈できる。ATS 散乱と磁気散乱のピークの位置には 5 eV ほどのシフトが見られ一般的な  $10Dq$  に比べ大きい値である [8]。 $L_{II}$  端共鳴の磁気散乱は磁気秩序相にも関わらず消失しているのが分かる。 $Q=(8\ 0\ 0)$  反射で規格化した磁気散乱強度  $I_{\text{mg}}$  と ATS 散乱強度  $I_{\text{ATS}}$  との強度比  $I_{\text{mg}}/I_{\text{ATS}}$  はおおよそ  $L_{III}$  端で 0.3、 $L_{II}$  端で  $10^{-3}$  以下である。

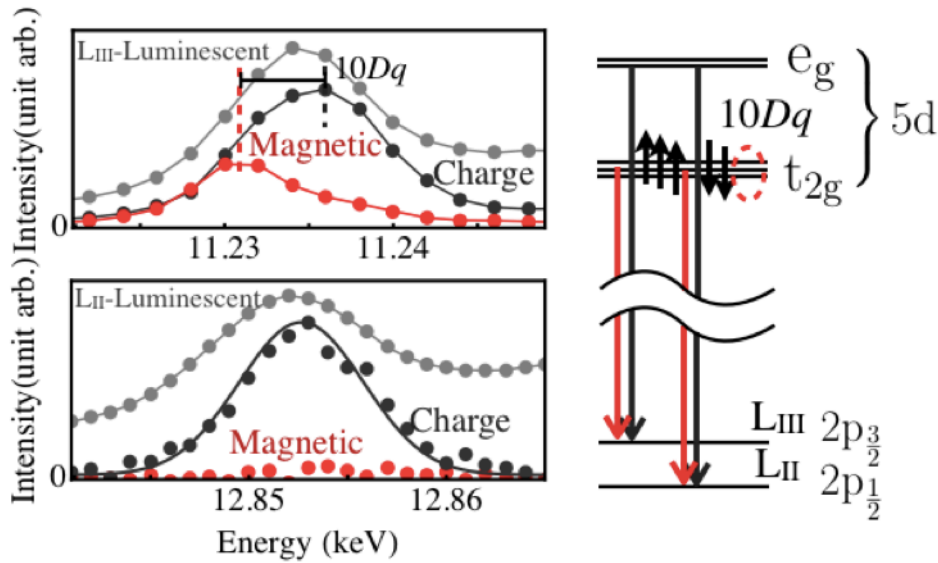


図 23: 左図は室温における  $\text{Eu}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$  の吸収スペクトル（蛍光：灰）と 50 K における ATS 散乱強度（黒）、磁気散乱強度（赤）。上図は  $L_{\text{III}}$  端、下図は  $L_{\text{II}}$  端共鳴波長のスペクトル。右図は共鳴における  $2p$ - $5d$  間遷移の励起、緩和過程。

$\text{Eu}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$  (図 24) 及び  $\text{Pr}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$  (図 25) の RIXS スペクトルの波数依存性を示す。どの波数でも 0 eV 付近、0.5 eV 付近、1.0 eV 付近の 3 つにピークが見られる。ガウシアンフィッティングによるそれぞれのピーク位置は contour map の上にプロットしている。 $\Gamma$ -M 方向 ((10 6 6)-(10 4 8))、M-L 方向 ((10 4 8)-(11 5 7)) 及び L- $\Gamma$  方向 ((11 5 7)-(10 6 6)) に関してピーク位置に大きな波数依存性は認められない。パイロクロア格子はカゴメ格子を含む平面を複数持っており、その geometry によってカゴメ格子間の hopping は極端に抑えられ flat-band が現れる。実験結果も波数依存性はほぼ見られずパイロクロアイリデイトのバンドは平坦である。これはバンド計算の結果とも一致している [41]。0 eV 付近の弾性散乱強度 (図 24、25) が両者で異なるのは同じ Q でも  $2\theta$  が異なる (例えば実験パラメータの  $2\theta$  を比較すると  $Q=(8\ 4\ 4)$  に関して  $\text{Eu}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$  が  $63.7^\circ$ 、 $\text{Pr}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$  が  $62.7^\circ$ 、 $Q=(8\ 8\ 8)$  に関して  $\text{Eu}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$  が  $96.4^\circ$ 、 $\text{Pr}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$  が  $94.8^\circ$  であった) ために電荷散乱の強度が式 (48) に従って変わることによるもので本質的な差異ではない。 $Q=(11\ 5\ 7)$ 、 $(10\ 4\ 8)$ 、 $(10\ 6\ 6)$  はブラッグ反射なので禁制反射と同じスケールで強度は比べられない (図 24、25)。 $\text{Eu}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$  の  $Q=(10\ 5\ 7)$  の散乱強度の温度依存性を常磁性相 200 K、150 K、転移点直上 120 K、反強磁性秩序相 20 K で比較してピークプロファイルに顕著な違いは見られない (図 26)。実験的事実としてこの結果はフェルミ準位付近の  $5d$  電子状態が局在非局在とは無関係に波動関数が決定されていることを示唆し、Jeff 描像が成立するかどうか金属相と絶縁体相の区別は本質的でないと考えられる。希土類サイトの違いによる相図 (図 8 右) における秩序相  $\text{Eu}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$  と金属相  $\text{Pr}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$  と相境界をまたぐふたつのパイロクロアイリデイトの 20 K での Q 毎の RIXS スペクトルにおいてピーク位置やピーク幅などに大きな違いが見られない点と整合性がとれていると言える (図 26)。 $\text{Eu}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$  と  $\text{Pr}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$  の RIXS スペクトルを比較すると、 $\text{Pr}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$  のほうが 0 eV 付近のピークが相対的にブロードになっている。 $\text{Eu}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$  における RIXS スペクトルの温度変化ではピーク幅は金属相、絶縁体相に明確な差は見られない。若干  $\text{Pr}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$  のピーク幅がブロードなのは O-Ir-O 結合角が相対的に  $\pi$  ボンドに近い ( $\text{Eu}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$  は  $\sim 128^\circ$ 、 $\text{Pr}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$  は  $\sim 130^\circ$ ) ことによるバンド幅の広がりやを反映しているものと考えられる。



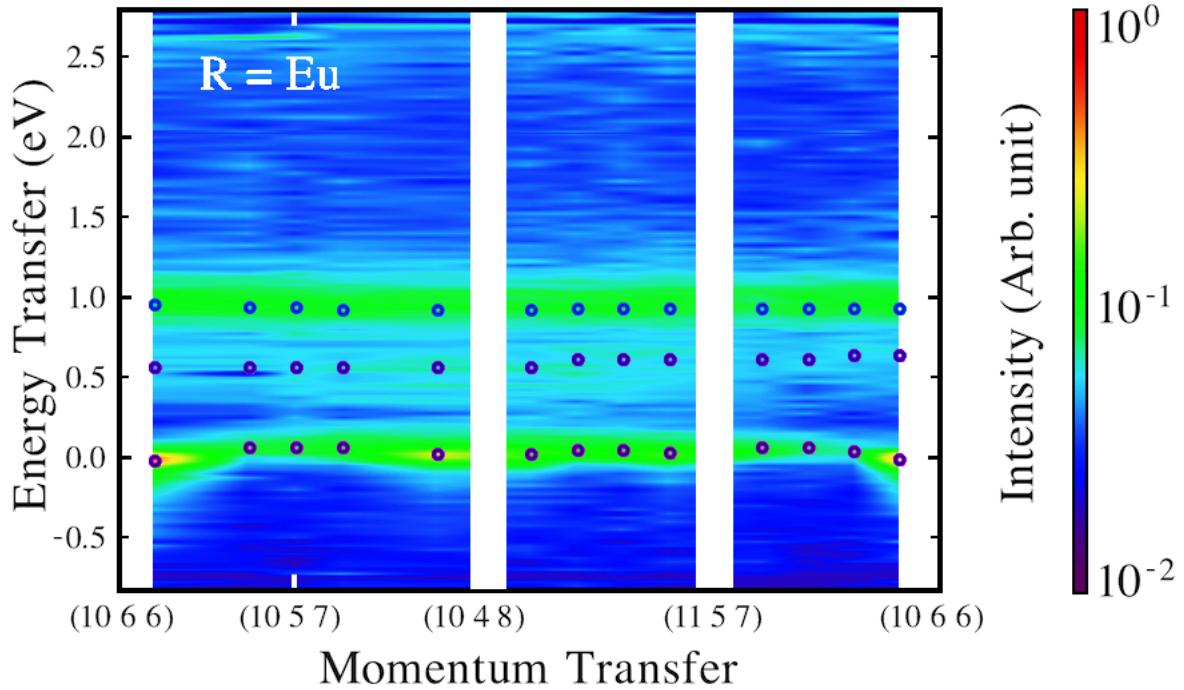
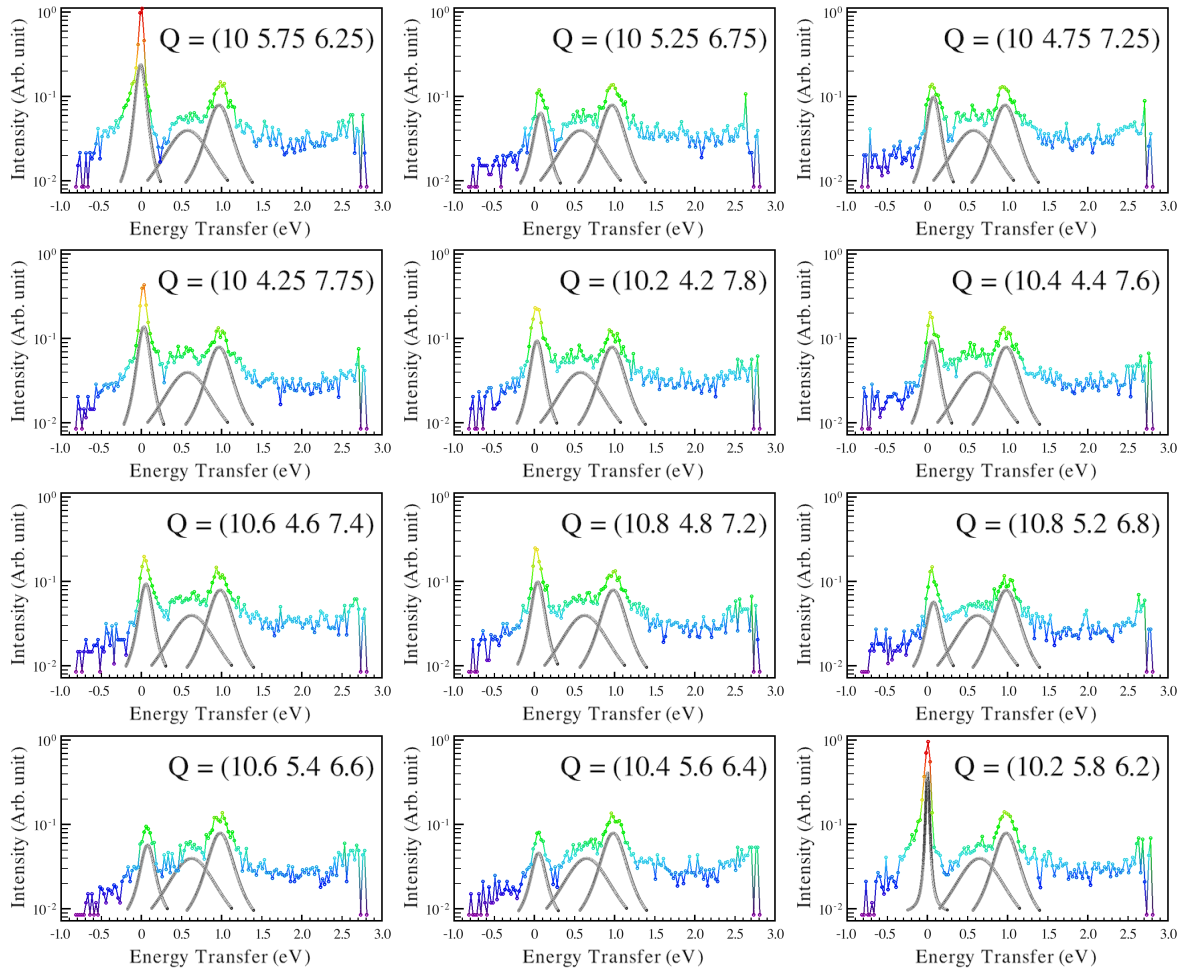


図 24:  $\text{Eu}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$  RIXS スペクトルの  $Q$  依存性

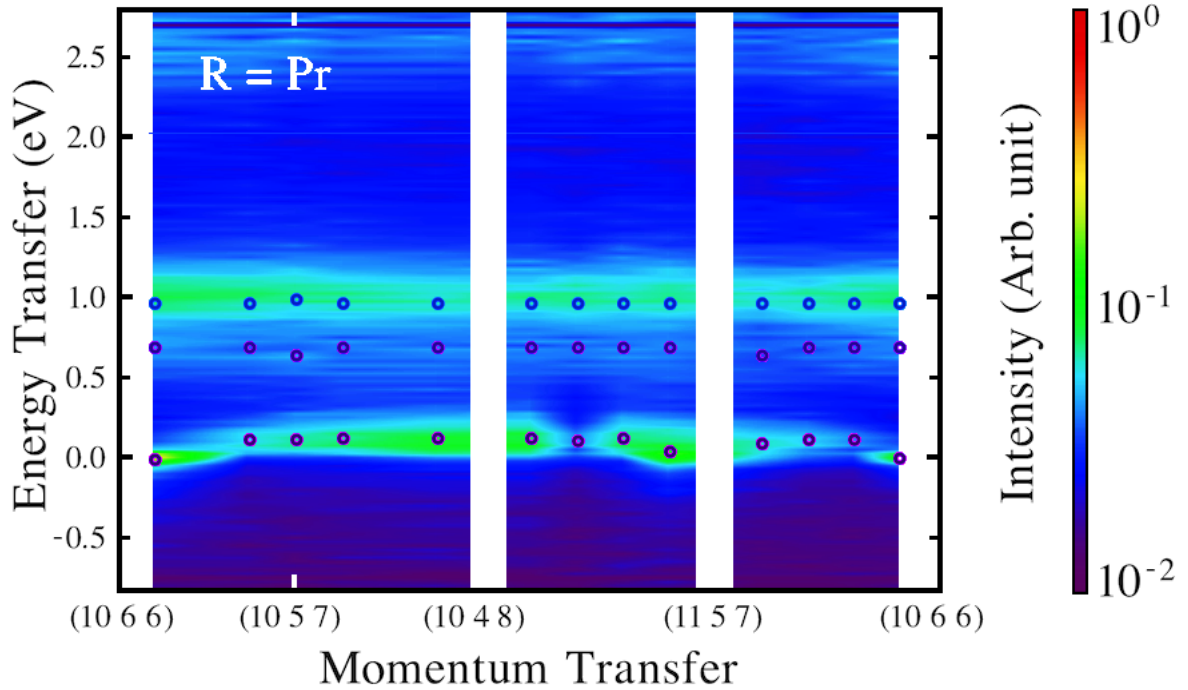
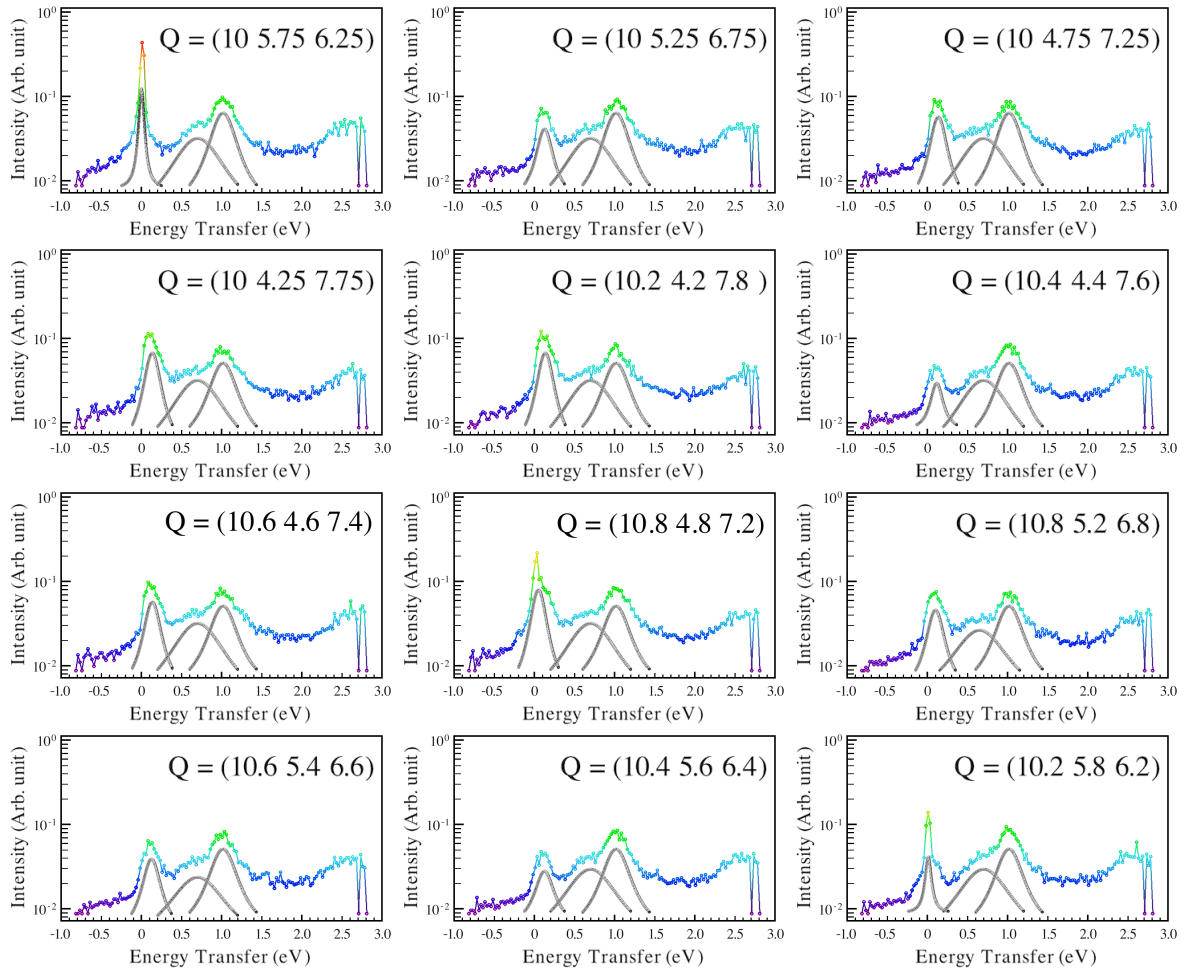


図 25:  $\text{Pr}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$  RIXS スペクトルの  $Q$  依存性

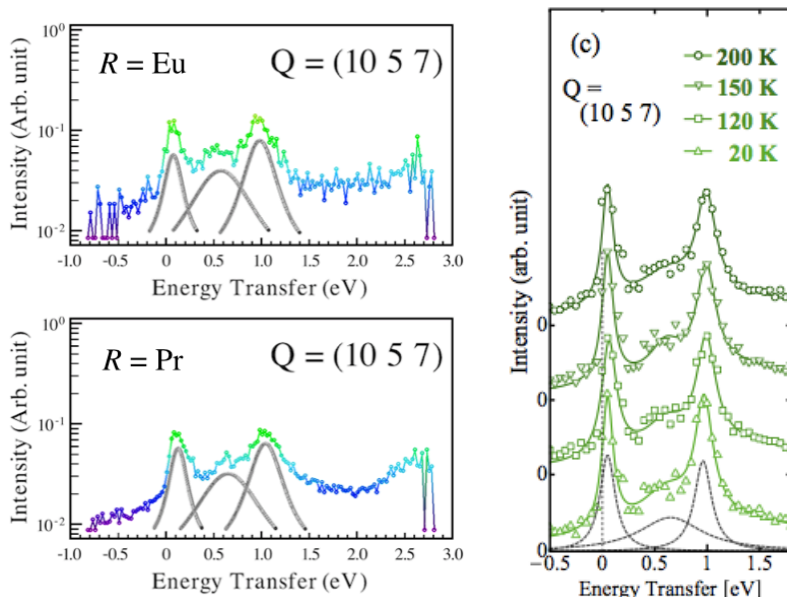


図 26: 左 :  $\text{Eu}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$  と  $\text{Pr}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$  の  $Q=(10\ 5\ 7)$  の RIXS スペクトル。右 :  $\text{Eu}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$  の  $Q=(10\ 5\ 7)$  の RIXS スペクトルの温度依存性

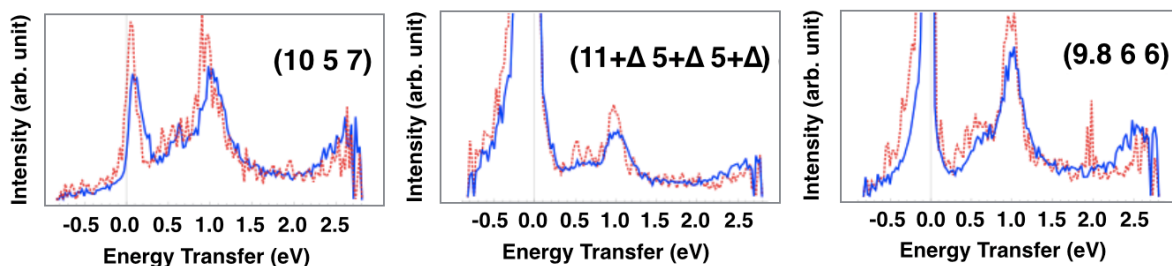


図 27:  $\text{Eu}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$  (赤点線)、 $\text{Pr}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$  (青実線) の  $Q=(10\ 5\ 7)$ 、 $(11\ 5\ 5)$  の近傍、 $(9.8\ 6\ 6)$  での RIXS スペクトル比較

図 26 の点線で示されるようにプロファイルは少なくとも 3 つのピークに分解することができる。0 eV 付近の弾性散乱はフェルミ準位付近の  $5d$  電子準位からの散乱、0.5、1 eV 付近に見られる散乱は典型的な phonon のエネルギースケール  $\sim 0.1$  eV に合致しない。 $\Delta E \sim 0$  のピークはピーク位置に 100 meV ほどのずれが見られるがエネルギー分解能 80 meV とほぼ変わらず、分散の有無について議論することは難しい。 $\Delta E \sim 0$  のピークには共鳴によって禁制反射に現れる電荷散乱の ATS 散乱と格子の周期性と異なる周期で整列した電子スピンに由来する磁気散乱が混在しているが散乱強度の温度依存性や  $\text{Eu}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$  と  $\text{Pr}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$  のプロファイル比較を行うことで分離を試みることはできる。今回は電荷散乱の強度が大きすぎて磁気散乱のシグナルを特定できていない。0.5、1 eV 付近に見られる散乱はイリジウムの交換相互作用 (数十 meV) と同程度と考えられる磁気励起の分散幅よりも大きいエネルギーを持ち非ブラッグ点である  $(10\ 5\ 7)$  スペクトルの 0 eV 付近に見られる同じく  $d-d$  遷移である弾性散乱を主成分とするピークと同程度の強度を持つため、これは intra-atomic の  $d-d$  遷移だと考えられる。図 15 で見たように最近接の 6 つの  $\text{O}^{2-}$  からの正八面体結晶場とスピン軌道相互作用を考慮する場合  $t_{2g}$  バンドは 2 つに分裂する。散乱に寄与する電子準位のエネルギー差がピーク位置の相対距離となるため占有準位由来である  $d-d$  遷移が 3 つ見られるのは 2 つに分裂したバンドのうち二重縮退している  $J_{\text{eff}}=3/2$  バンドの分裂を示唆する。図 23 に見られる  $e_g$  と  $t_{2g}$  のエネルギー差  $10Dq$  はこのスケールより大きく  $e_g$  への励起とは考えられない。これは  $\text{Pr}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$  のスペクトルでも同様である (図 27)。3 つの

ピークをローレンツ関数  $c^2/((x-a)^2 + b^2)$  でフィッティングした結果エネルギートランスファーの値が小さいピークから A、B、C とラベルすると  $a_A = 0.06$  のピークは  $b_A = 0.10$ 、 $c_A = 0.0041$ 、 $a_B = 0.55$  のピークは  $b_B = 0.25$ 、 $c_B = 0.059$ 、 $a_C = 0.97$  のピークは  $b_C = 0.16$ 、 $c_C = 0.072$ 。図 28 の実線は A、B、C のフィッティング関数の和である。散乱強度比  $I_C/I_B$  は積分強度比で 1.9 である。

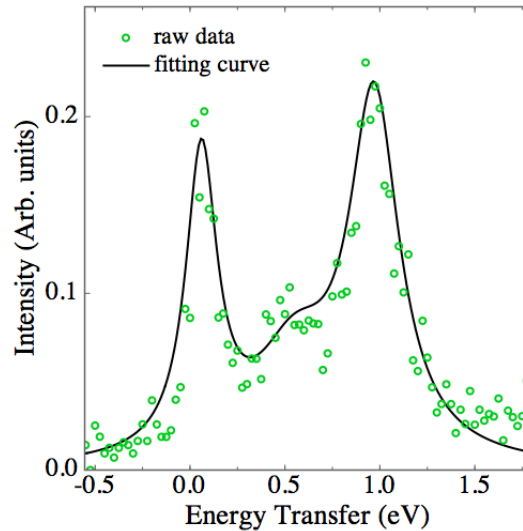


図 28:  $\text{Eu}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$  の  $Q = (10\ 5\ 7)$  50 K のスペクトル (緑) とフィッティング線 (黒)

縮退が解ける要因は配位子場やスピン軌道相互作用と同じエネルギースケールの別の相互作用が働くことであるが  $5d$  電子系は波動関数の軌道の広がりが大きく、広がったバンド幅を反映して相対的に  $3d$ 、 $4d$  の系に比べ電子相関は小さいと考えられる。パイロクロアイリデイトの磁気構造が幾何学的なフラストレーションを解消して局所的な異方性により基底状態が選ばれている事実もこれを支持する結果である。従って交換相互作用などの長距離的な相互作用ではなく、より局所的なパラメータによってこのピーク分裂を説明する必要がある。これについては 3.4 節で改めて議論する。

### 3.2.2 Sr<sub>4</sub>IrO<sub>6</sub>

結晶場が理想的な正八面体結晶場とみなせる 5d 遷移金属酸化物中では理想的な  $J_{\text{eff}}=1/2$  状態に近い電子状態が成り立っていると考えられる。すなわち八面体配位子場の局所的な歪みの小さい 5d 遷移金属酸化物はより理想的な  $J_{\text{eff}}$  描像に近いはずである。

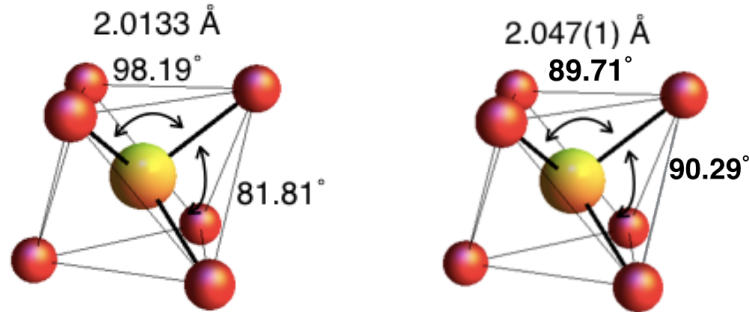


図 29: Eu<sub>2</sub>Ir<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (左)、Sr<sub>4</sub>IrO<sub>6</sub> (右) の Ir<sup>4+</sup> と酸素八面体の結合長と結合角

八面体結晶場の局所的な歪みがパイロクロアイリデイトと同じ対称性の三方晶歪みであり、パイロクロアより歪みの小さい Ca<sub>4</sub>IrO<sub>6</sub> の isostructure である Sr<sub>4</sub>IrO<sub>6</sub> はその三方晶歪みが Ca<sub>4</sub>IrO<sub>6</sub> よりもさらに小さい (図 29)。八面体結晶場を構成する酸素に関してパイロクロアイリデイトの O-Ir-O の結合角は 81.81° なのに対して Sr<sub>4</sub>IrO<sub>6</sub> では 89.71° であり正八面体の 90° により近い。後述する式 (85) によって見積もられる Sr<sub>4</sub>IrO<sub>6</sub> の三方晶歪みの大きさは 50 meV 程度である。これは RIXS の装置分解能 80 meV より小さく、 $J_{\text{eff}}=3/2$  バンドからの  $d-d$  遷移を測定するとシングルピークとなるはずである。このシングルピークはイリジウム酸化物のフェルミ準位付近の 5d 電子の波動関数が歪みによる混成の少ない理想的な  $J_{\text{eff}}$  描像に非常に近い状態であるという実験的な証拠となる。セルフフラックス法で作製した単結晶を用いて L<sub>III</sub> 端共鳴での RIXS を行った。

得られた RIXS スペクトルを図 31 に示す。図 30 と対応させると A がギャップが開く前のフェルミ準位付近の電子による弾性散乱、B、C が Intra-atomic  $d-d$  遷移 ( $J_{\text{eff}}=3/2 \rightarrow J_{\text{eff}}=1/2$ ) であり 0.34 eV 付近のピークは吸収スペクトルで見積もられるギャップ 500 meV の手前、抵抗率測定のアレーニウスプロットによるバンドギャップの見積もり 300 meV 付近にあるため、これは電子をひとつ持つ  $J_{\text{eff}}=1/2$  準位が分裂した占有準位の電子と非占有準位の正孔の結合した、バンドギャップを挟んだ最小エネルギーのエキシトン励起だと考えられる。この励起の見積もられる binding energy は吸収率測定においてバンド端からエキシトンピークのエネルギー差である数十 meV と考えられるが詳細を決定するには薄膜によるエキシトン励起測定などの実験が必要である。エキシトンは一次元に向かって発散するのでバルクより薄膜など低次元のほうがスペクトルに見られる量子化準位などスペクトルの観察がしやすいためである。重要な点は  $J_{\text{eff}}=3/2$  バンドからの励起がふたつ (B、C) あるところで 300 meV 程度の分裂は試料に導入された不純物や構造的欠損による結晶構造のパラメータによる変化 (高々 50 meV 程度) とはスケールの整合しない。また  $J_{\text{eff}}=3/2$  準位の重心位置は R<sub>2</sub>Ir<sub>2</sub>O<sub>7</sub> のものに比べギャップが開く前のフェルミ準位 (弾性散乱のピーク位置) に寄っており、スピン軌道相互作用が同じ程度と考えられる両者は同じエネルギー領域に現れるはずである。光吸収測定でも  $J_{\text{eff}}=3/2$  準位の分裂に対応したピーク B、C が観測されており、局所的な環境を主に考慮する IrO<sub>6</sub> クラスタ計算では予想されない結果である。ローレンツ関数  $c^2/((x-a)^2 + b^2)$  でピーク B、C をフィッティングした結果、 $a_B = 0.59$  のピークは  $b_B = 0.063$ 、 $c_B = 1.4$ 、 $a_C = 0.78$  のピークは  $b_C = 0.071$ 、 $c_C = 1.2$ 。図 32 の実線は B、C のフィッティング関数の和である。散乱強度比  $I_C/I_B$  は積分強度比で 0.76 である。

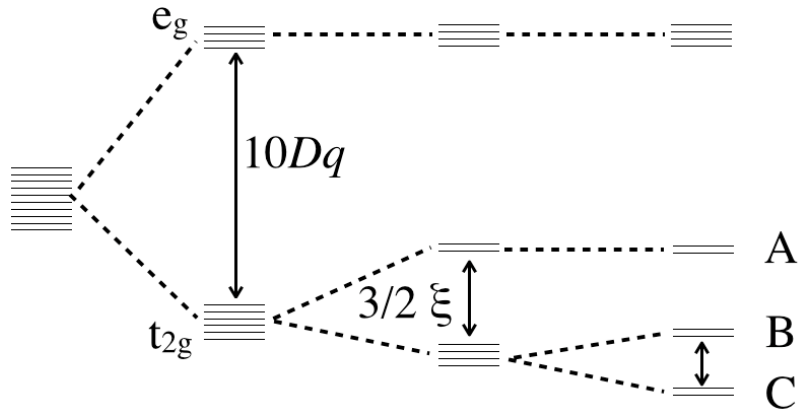


図 30: Jeff 描像に歪みなどの項が加わった場合の 5d エネルギースキーム

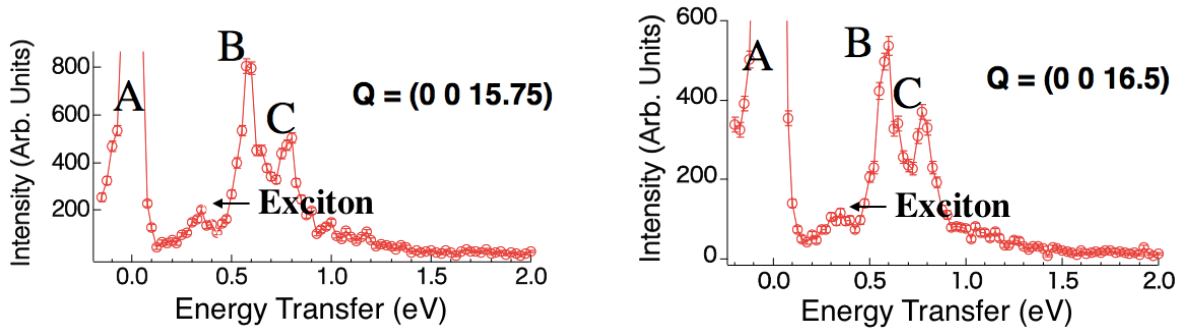


図 31:  $\text{Sr}_4\text{IrO}_6$  単結晶試料の常温 RIXS スペクトル

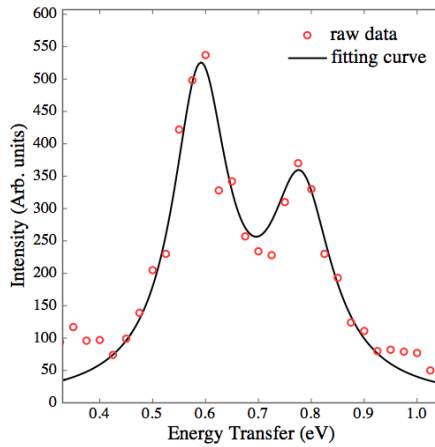


図 32:  $\text{Sr}_4\text{IrO}_6$  の  $Q = (0\ 0\ 16.5)$  RIXS スペクトル (赤) フィッティング線 (黒)



### 3.3 磁気構造

#### 3.3.1 $R_2\text{Ir}_2\text{O}_7$

パイロクロア ( $\text{A}_2^{3+}\text{B}_2^{4+}\text{O}_7^{2-}$ ) と呼ばれる結晶の構造 (図 33 左) は A サイトが  $\text{O}^{2-}$  の正四面体配位、B サイトが八面体配位である。パイロクロアイリデイトは立方晶の  $Fd\bar{3}m$  で B サイトに  $\text{Ir}^{4+}$  が占有しており  $5d$  電子は half-filled であり磁性を示す。磁化率の測定から低温で反強磁性秩序を示すことがわかっているが、パイロクロア格子に反強磁性的にスピンを配列する場合、三角格子に並べる際と同様にスピンプラストラレーションが生じるために Dzyaloshinsky-Moriya 相互作用を考慮しても安定的な基底状態が複数存在する。あり得るパターンを羅列したものを図 33 右に示す [21]。この 12 個あるパターンのうち、スピ軌道相互作用を介して立方晶の格子の対称性を保ち得るのは  $\psi_1$  のみである。

パイロクロアイリデイトの磁気秩序相での磁気構造に関する先行研究では粉末中性子散乱実験を試みるも磁気反射は測定されていない [42]。ミュオンを用いた局所的なスピンプラストラレーションの情報 [43] や A サイトの磁性イオンの磁気構造との整合性から間接的に磁気構造に関して言及されているに留まる [22]。長距離秩序のスピンプラストラレーションはやはり回折実験による観測が直接的かつ強力である。本論では共鳴 X 線弾性散乱により磁気散乱の回折光を測定した。

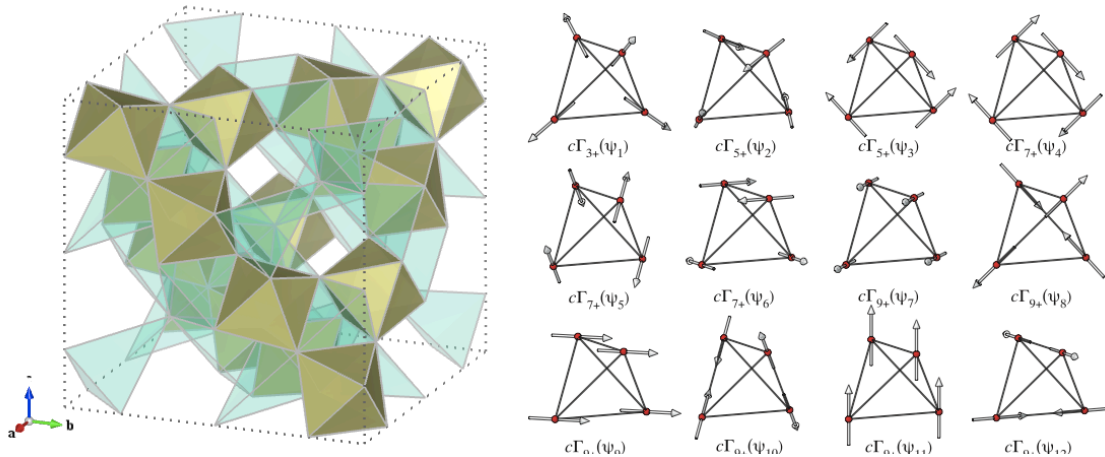


図 33: 左:  $R_2\text{Ir}_2\text{O}_7$  の単位胞構造 ( $Fd\bar{3}m$ )、右:  $R_2\text{Ir}_2\text{O}_7$  における磁気構造の四面体単位での空間群による分類 [21]

実験結果より、パイロクロア格子のブラッグ反射  $Q=(4n\ 0\ 0)$  の中点  $Q=(4n+2\ 0\ 0)$  に  $L_{III}$  端共鳴条件で磁気反射が観測された。結果、 $a$  軸方向の磁気構造はイリジウムサイトの倍周期である。また単結晶構造解析によって磁気秩序は構造相転移を伴わないことがわかっており [23]、立方晶である格子は磁気秩序によって対称性が低下しない。Dzyaloshinsky-Moriya 相互作用に表されるように結晶点群と磁気点群の相関はスピ軌道相互作用が強いほど大きくなるので  $5d$  遷移金属イリジウムイオンのスピンプラストラレーションは結晶の対称性に反映されるはずである。従って立方晶の結晶点群と共存している磁気点群には  $a, b, c$  軸の区別があってはいけない。 $a$  軸方向だけでなく  $b$  軸、 $c$  軸方向の磁気的な周期もイリジウムサイトの倍周期のはずである。パイロクロア格子上でこれを満たす磁気構造は次に示すパイロクロアネットワークを組む四面体の頂点に位置するそれぞれのスピンプラストラレーションが四面体重心位置に向かって量子化軸が並ぶような all-in-all-out 構造 (図 34) と呼ばれる基底状態のみである。この基底状態は一見スピンプラストラレーションが解消されて局所的な環境によって量子化軸が決められているような磁気構造であり、パイロクロアイリデイトにおいては  $5d$  電子同士のクーロン相互作用などの電子間相互作用に加えて局所的な配位子場や原子内スピンプラストラレーション相互作用のような短距離的な相互作用が本質的であることを示唆している。

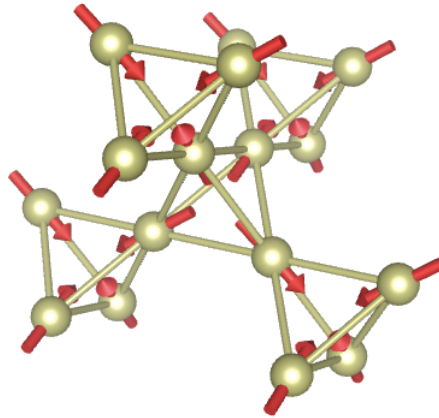


図 34: パイロクロアイリデイトの磁気構造 : all-in-all-out 構造

### 3.3.2 $\text{Sr}_4\text{IrO}_6$

$\text{Sr}_4\text{IrO}_6$  反強磁性秩序相の磁気構造に関する報告例はない。Isostructure である  $\text{Ca}_4\text{IrO}_6$  と  $\text{Sr}_4\text{RhO}_6$  では粉末中性子回折実験によって  $Q = (\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0)$  で並ぶ長距離秩序であると報告されている [31][32]。面内は遷移金属イオンが三角格子を組んで  $c$  軸方向には菱面体格子を組むようにスタックしており、各磁気モーメントは  $c$  軸から cant している (図 35)。 $\text{Ca}_4\text{IrO}_6$  と  $\text{Sr}_4\text{RhO}_6$  は  $c$  軸からの cant の角度が若干異なる以外は同じ磁気構造である。

図 19 右に示す単結晶の集合体の帯磁率のキュリーワイスフィッティングで得られた有効磁気モーメントは  $S=1/2$  や  $J_{\text{eff}}=1/2$  で期待される  $\mu_{\text{eff}} = 1.73 \mu_B$  と比べ  $\mu_{\text{eff}} = 1.42 \mu_B$  とモーメントサイズが若干小さくなっている。単結晶試料では常温付近の常磁性相においても多結晶体に比べて磁化率が大きくなっており、多結晶体の  $\mu_{\text{eff}} = 1.26 \mu_B$  よりモーメントサイズも大きい。多結晶体で見られた磁気転移が単結晶体の集合で消失しているのはフラックス剤の構成元素などが試料に混入して磁気特性が変化している可能性が考えられる。また多結晶体でも 13 K 付近の磁気転移に伴う磁化異常は 1 T 以上の磁場印加で消失している。 $\text{Ir}^{4+}$  ネットワークの相互作用パラメータの大小関係によって定まる基底状態が相境界付近であり、磁気秩序が結晶に導入される欠損などに非常に敏感である可能性が考えられる。その観点から単結晶のモーメントサイズが多結晶体と比べ大きいのはポストアニールによる酸素欠損の補填が充分でないためと見ることもできる。酸素欠損が多いため等方的な  $\text{O}^{2-}$  軌道との混成が少なく酸素  $2p$  との混成によって磁気モーメントが抑えられる効果が薄くなっていると推測される。また酸素欠損によって  $\text{Ir}^{4+}$  が非磁性の  $\text{Ir}^{3+}$  に傾いてる効果も含まれていると考えられる [39]。単結晶と多結晶の帯磁率に見られる細かな違いとして多結晶体で見られる磁気転移が単結晶で不明瞭になるほか、温度依存しない常磁性成分がオフセットとして見られるが両者でオフセットの大きさが異なる。イリジウム酸化物において  $\text{Ir}^{5+}$  は軌道常磁性成分が大きくなる傾向にあり、これはイリジウムイオンの価数が  $\text{Ir}^{4+}$  からずれていることに由来する軌道成分だと考えられ、多結晶体の方はポストアニールによって酸素が過剰に含まれている可能性を示唆される。ポストアニールの酸素過多によってイリジウムイオンが  $\text{Ir}^{5+}$  の方に価数がずれている場合、スピン軌道相互作用を考慮すると過剰な酸素イオンはモーメントサイズを小さくする方向に働き、この  $d^4$  配置となる  $\text{Ir}^{5+}$  では  $J_{\text{eff}}=3/2$  バンドがすべて埋まって磁気モーメントをもたないからである。これは別のイリジウム酸化物のカチオン比を変えた実験で確かめられているとおり (図 36) [40]、スピン軌道相互作用が大きい  $5d$  電子では  $\text{Ir}^{4+}$  から  $\text{Ir}^{5+}$  へ価数が変化するとモーメントサイズは小さくなっていく。本実験の試料について、酸素アニオンの過多によってモーメントサイズを定量的に評価するのは難しい。例えば酸素欠損によって  $\text{Ir}^{4+}$  が  $\text{Ir}^{5+}$  に近づくと  $\text{O}^{2-}$  との混成によるモーメントサイズを小さくする効果は弱まるのでモーメントサイズは大きくなる方向に、一方価数の変化はモーメントサイズを小さくする方向に働き互いに逆の影響を及ぼすからである。この点を議論するためには価数と物性の比較についてキレート滴定や XAS などで価数を逐一決定する必要がある。



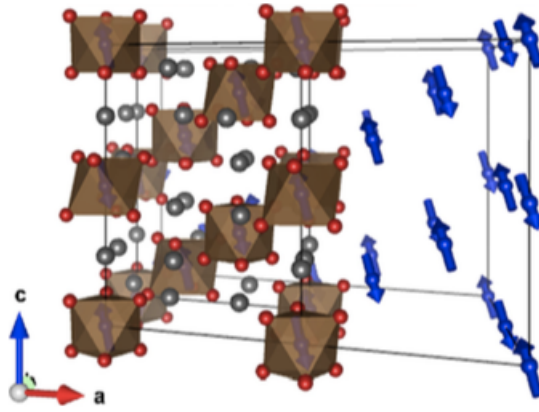


図 35: 左 :  $\text{Sr}_4\text{RhO}_6$  の磁気構造 [32]

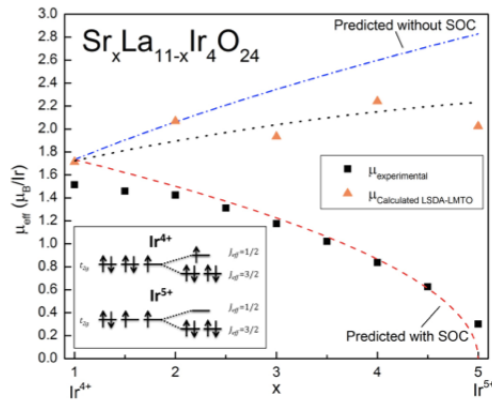


図 36: イリジウムイオン価数と有効ボーア磁子の関係 [40]

### 3.4 5d 電子状態の決定

3.2 で述べた単結晶構造解析の結果を用いて八面体配位子場の行列要素の係数  $A_{nm}$  を決定する (図 37 左)。典型的なイリジウムイオンのスピン軌道相互作用の大きさ  $\xi = 0.5 \text{ eV}$  ([1] など)、Ir-O 結合長から正八面体結晶場  $10Dq$  を  $3.5 \text{ eV}$  と見積もり三方晶歪みのパラメータ  $\delta$  に対してハミルトニアン (85) の固有エネルギーをプロットしたものを示す (図 37 左)。 $\delta = 0$  は局所的な歪みがなく  $t_{2g}$  は理想的な  $J_{\text{eff}}=1/2$  doublet と  $J_{\text{eff}}=3/2$  quadruplet に分裂している。Eu<sub>2</sub>Ir<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 中の各 IrO<sub>6</sub> 八面体の三方晶歪みを  $\delta$  に換算すると約  $6^\circ$  であり、赤い点線で図 37 左中に示す。これは図 26 に見られた  $J_{\text{eff}}=3/2$  バンドの分裂と定量的に一致するため、この分裂は酸素八面体結晶場における三方晶歪みに起因すると考えられる。このとき歪みによる結晶場エネルギーの大きさは  $300 \text{ meV}$  程度でありスピン軌道相互作用と同じスケールで導入されていることが分かった。それぞれの固有エネルギーに属する波動関数はエネルギーの高い順に  $\psi, \psi', \psi''$  として次のようになる。(この座標系での  $J_{\text{eff}}=1/2$  状態は  $\pm 1/\sqrt{3}|Y_2^0, \mp\sigma\rangle \pm \sqrt{2}/3|Y_2^{\mp 1}, \pm\sigma\rangle - 2/3|Y_2^{\pm 2}, \pm\sigma\rangle$  と表される。変換方法は 6 章 2 節参照)

$$\psi = 0.78|Y_2^{\pm 2}, \pm\sigma\rangle \mp 0.62|Y_2^{\mp 1}, \pm\sigma\rangle \mp 0.11|Y_2^0, \mp\sigma\rangle \quad (86)$$

$$\psi' = 0.20|Y_2^{\mp 2}, \pm\sigma\rangle \mp 0.59|Y_2^{\pm 2}, \mp\sigma\rangle - 0.78|Y_2^{\mp 1}, \mp\sigma\rangle \quad (87)$$

$$\psi'' = \pm 0.58|Y_2^0, \mp\sigma\rangle \pm 0.59|Y_2^{\mp 1}, \pm\sigma\rangle - 0.56|Y_2^{\pm 2}, \pm\sigma\rangle \quad (88)$$

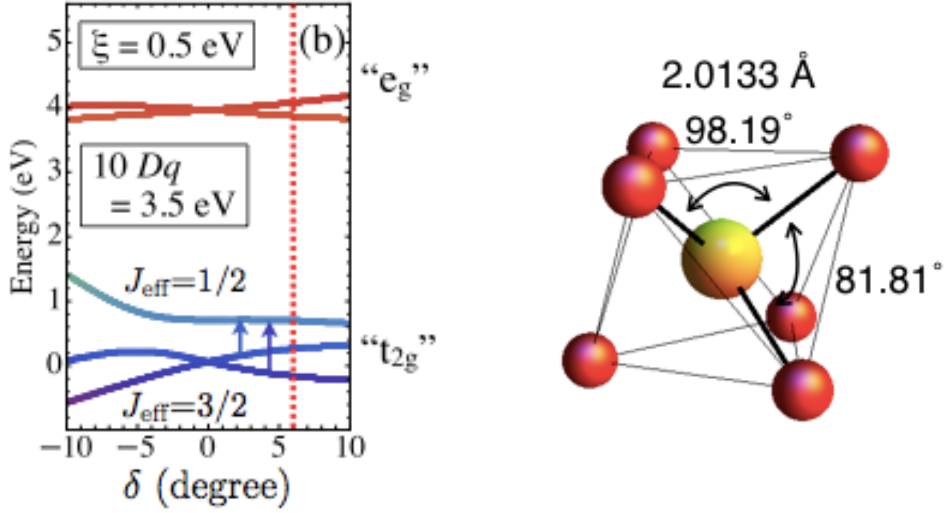


図 37: 左 : 式 (85) の 5d 波動関数の固有エネルギーの三方晶歪み  $\delta$  依存性、右 : 八面体結晶場を構成する  $O^{2-}$  周りの結合角と結合長

フェルミ準位付近の 5d 電子の波動関数  $\psi$  に関して式 (20) を見積もると  $\langle l_z \rangle = -0.28$ 、 $\langle s_z \rangle = -0.16$ 、 $\langle \mathbf{l} \cdot \mathbf{s} \rangle = 0.58$  であり理想的な  $J_{\text{eff}}=1/2$  に比べ軌道成分の quench が顕著であるものの  $\langle \mathbf{l} \cdot \mathbf{s} \rangle$  は依然正の値で符号の変化はない。よって軌道成分とスピン成分が平行なのでパイロクロアイリデイトにおいて 5d 電子は  $\hat{l}_{\text{eff}} \equiv -\hat{l}$  とみなしてよく  $J_{\text{eff}}$  描像が成り立っていると考えられる。このクラスターモデルでは  $l_z$  と  $s_z$  の平行、反平行は  $\delta$  が負の領域 (elongation) で  $-6^\circ$  程度、正の領域 (compression) で  $10^\circ$  程度までいくと反転を起こし  $J_{\text{eff}}$  描像が破綻する。

### 3.4.1 ハバード相互作用の効果

クラスタ計算にハバード相互作用項  $U$  を加えて電子状態への影響を調べる。ハミルトニアンは次の通りである。

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\text{so}} + \mathcal{H}_{\text{cf}} + \mathcal{H}_{\text{int}} \quad (89)$$

$$\mathcal{H}_{\text{so}} = \xi \mathbf{Q}_{\text{so}} \quad (90)$$

$$\mathcal{H}_{\text{cf}} = Ze^2 \frac{\langle r^4 \rangle}{R^5} \frac{8}{3} \pi (A_{40} \mathbf{Q}_{40} + A_{43} \mathbf{Q}_{43}) + Ze^2 \frac{\langle r^2 \rangle}{R^3} \frac{24}{5} \pi A_{20} \mathbf{Q}_{20} \quad (91)$$

前述のクラスタ計算に加えるハバード相互作用は多電子表示のものをそのまま書くと次のようになる。



$$U \begin{pmatrix} 0.126 & 0 & 0 & -0.079 & 0 & 0 & 0 & 0.202 & 0 & 0 \\ 0 & 0.127 & 0 & 0 & 0.207 & 0.066 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0.324 & 0 & 0 & 0 & -0.127 & 0 & 0 & -0.202 \\ -0.079 & 0 & 0 & 0.496 & 0 & 0 & 0 & -0.127 & 0 & 0 \\ 0 & 0.207 & 0 & 0 & 0.373 & 0 & 0 & 0 & 0.066 & 0 \\ 0 & 0.066 & 0 & 0 & 0 & 0.373 & 0 & 0 & -0.207 & 0 \\ 0 & 0 & -0.127 & 0 & 0 & 0 & 0.496 & 0 & 0 & 0.079 \\ 0.202 & 0 & 0 & -0.127 & 0 & 0 & 0 & 0.324 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0.066 & -0.207 & 0 & 0 & 0.127 & 0 \\ 0 & 0 & -0.202 & 0 & 0 & 0 & 0.079 & 0 & 0 & 0.126 \end{pmatrix}$$

(95)

$$J \begin{pmatrix} 0.696 & 0 & 0 & -0.568 & 0 & 0 & 0 & 0.279 & 0 & 0 \\ 0 & 0.381 & 0 & 0 & 0.622 & 0.199 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1.310 & 0 & 0 & 0 & -0.040 & 0 & 0 & -0.279 \\ -0.568 & 0 & 0 & 0.494 & 0 & 0 & 0 & -0.040 & 0 & 0 \\ 0 & 0.622 & 0 & 0 & 1.119 & 0 & 0 & 0 & 0.199 & 0 \\ 0 & 0.199 & 0 & 0 & 0 & 1.119 & 0 & 0 & -0.622 & 0 \\ 0 & 0 & -0.040 & 0 & 0 & 0 & 0.494 & 0 & 0 & 0.568 \\ 0.279 & 0 & 0 & -0.040 & 0 & 0 & 0 & 1.310 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0.199 & -0.622 & 0 & 0 & 0.381 & 0 \\ 0 & 0 & -0.279 & 0 & 0 & 0 & 0.568 & 0 & 0 & 0.696 \end{pmatrix}$$

(96)

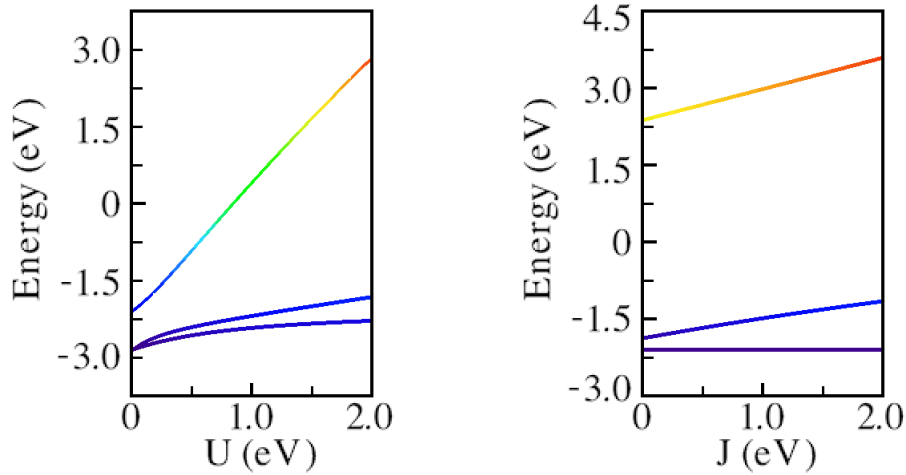


図 38:  $J = 0$  で  $U$  を 0 から適当な大きさまで

図 38 は配位子場 3.50 eV、スピン軌道相互作用 0.40 eV、三方晶歪み 0.05 eV ( $\text{Sr}_4\text{IrO}_6$  の三方晶歪みの大きさ程度) にハバード  $U$  とフントカップリング  $J$  の大小関係で  $t_{2g}$  準位の遷移を示す。ここでのハバード  $U$  とフントカップリング  $J$  はイリジウム成分だけを考慮した大きさである。上から  $J_{\text{eff}}=1/2$  準位の二重項、 $J_{\text{eff}}=3/2$  準位の四重項が並んでいる。左図はハバード  $U$  とフントカップリング  $J$  の比  $U/J = 10$  で固定したものを  $U$  に関して  $t_{2g}$  準位の遷移を描画したもの、右図はハバード  $U = 2.5$  eV で固定したものを  $J$  に関して描画したもの。ハバード  $U$  によって  $J_{\text{eff}} = 3/2$  準位の重心位置が下がっていくが  $J_{\text{eff}}=3/2$  準位の分裂幅に関しては影響は少ないことがわかる。 $U = 2.5$  eV、 $J = 0.25$  eV としたとき Kramers doublet 由来の電子準位の平均位置を見ると  $t_{2g}$  内で  $\sim 2$  eV ほどエネルギー差があり RIXS スペクトルのピーク位置とは合っていない。5d 電子状態に関してはハバード  $U$  に大きく影響を受け、イリジウム 5d のみのオンサイトクーロンだが 0.5 eV でも  $J_{\text{eff}}$  描像は成立するものの軌道成分  $\langle l \rangle$  は大きく quench し、 $\sim 2$  eV を超えると  $\langle s_z \rangle$  の符号反転によってフェルミ準位の 5d 電子状態は通常の  $S = 1/2$  になることが分かった。

$\text{Eu}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$  の  $L_{\text{III}}$  端共鳴 RXS の入射 X 線波長依存性に見られる  $t_{2g}$  と  $e_g$  の peak-to-peak のエネルギー差が Ir-O の結合長から予想される  $10Dq \sim 3.5$  eV よりも大きく約 5 eV (図 23) なのはオンサイトクーロン相互作用の効果であると考えられる。中間状態の  $5d^6$  の電子配置によるエネルギーは共鳴による内殻電子の遷移先が  $t_{2g}$  の場合  $3U + 12J$ 、 $e_g$  の場合  $2U + 13J$  である (フントカップリングにおける spin-state の違いは  $J = J_{\uparrow\uparrow} = J_{\downarrow\downarrow} = J_{\uparrow\downarrow} = J_{\downarrow\uparrow}$  として考慮しない)。フントカップリングで利得を得る  $e_g$  への励起は内殻から電子を励起させる際に利得の差分だけ  $t_{2g}$  への励起よりも余分にエネルギーを要するため、RXS の peak-to-peak で現れるのは配位子場分裂と 2 つの電子状態のエネルギー差を合わせた  $10Dq + U - J$  である。典型的なイリジウム酸化物のハバード相互作用の大きさ  $U \sim 2.5$  eV、フントカップリング  $J = U/10 \sim 0.25$  eV を用いるとおよそ 5.75 eV であり、実験で得られる見かけの配位子場分裂は実際のものより大きくなる。

### 3.4.2 RXS/RIXS スペクトル再現

$J_{\text{eff}}=1/2$  電子状態は共鳴弾性散乱において特別な状態である。デカルト座標系  $\hat{x}, \hat{y}, \hat{z}$  を  $\mathbf{Q} \parallel \mathbf{a} \parallel \hat{z}$ 、 $\mathbf{b} \parallel \hat{x}$ 、 $\mathbf{c} \parallel \hat{y}$  と定め直線偏光が  $\epsilon_{\text{in}} \parallel (\mathbf{b} - \mathbf{c})$  かつ  $\sigma$  入射の場合、次の磁気散乱因子は  $L_{\text{II}}$  端共鳴条件のときに常に 0 となり、禁制反射から磁気散乱が消失する。(  $Y_n^m$  は球面調和関数、 $\alpha, \beta$  は spin-state )

$$f_{\hat{\epsilon}_{in}\hat{\epsilon}_{out}}^{\text{mag}}(\text{LII}) \sim \sum_{m=-\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}} \frac{|\langle J_{\text{eff}1/2} | \hat{x} \pm \hat{y} | 2p_{1/2}^m \rangle \langle 2p_{1/2}^m | \hat{z} | J_{\text{eff}1/2} \rangle|}{\hbar\omega - (E_\psi - E_{2p_{1/2}})} = 0 \quad (97)$$

$$\text{LIII} \begin{cases} \varphi_{\frac{3}{2}} = Y_1^1 \alpha \\ \varphi_{\frac{1}{2}} = \sqrt{\frac{2}{3}} Y_1^0 \alpha + \sqrt{\frac{1}{3}} Y_1^1 \beta \\ \varphi_{-\frac{1}{2}} = \sqrt{\frac{2}{3}} Y_1^0 \beta + \sqrt{\frac{1}{3}} Y_1^{-1} \alpha \\ \varphi_{-\frac{3}{2}} = Y_1^{-1} \beta \end{cases} \quad \text{LII} \begin{cases} \chi_{\frac{1}{2}} = -\sqrt{\frac{1}{3}} Y_1^0 \alpha + \sqrt{\frac{2}{3}} Y_1^1 \beta \\ \chi_{-\frac{1}{2}} = \sqrt{\frac{1}{3}} Y_1^0 \beta + \sqrt{\frac{2}{3}} Y_1^{-1} \alpha \end{cases} \quad (98)$$

スペクトル強度の遷移確率に依存する項は次のように書ける。励起状態から緩和する先の、それぞれの電子状態の数だけ足し上げれば良い。ここでは緩和すると必ず基底状態にもどることを前提にしている。

$$\text{I}_{\text{site}}^{\frac{1}{2}} \propto \sum_{\varphi} \left| \sum_{\psi} \frac{\langle \varphi_M | \text{local} \hat{\epsilon}_{out} | \psi_{N'} \rangle \langle \psi_N | \text{local} \hat{\epsilon}_{in} | \varphi_M \rangle}{\hbar\omega - (E_N - E_M) + i\Gamma} \right| \quad (99)$$

いま絶縁体相では電子スピンの秩序にとって結晶学的に非等価なサイトが4つ存在している。観測される磁気散乱強度はそれぞれの局所的な座標系から見た確率振幅の2乗を足し合わせたものになる。本文で結論したように、4つのスピンは結晶軸と対応させると、[111]、[1-1-1]、[-11-1]、[-1-11]の方向にスピンは向いていると考えられ、電子にとってこのそれぞれが各サイトでの局所的な量子化軸である。すなわち入射光と散乱光の電場の偏光面は逐一、局所的な座標系に計算し直す。

$$\text{I} = \sum_{\text{global}} \text{I}_{\text{site}} \quad (100)$$

共役な二つの電子状態の組みは  $|\langle \varphi_M | \hat{r}' | \psi_{N'} \rangle \langle \psi_N | \hat{r} | \varphi_M \rangle| = |\langle \overline{\varphi_M} | \hat{r}' | \psi_{N'} \rangle \langle \psi_N | \hat{r} | \overline{\varphi_M} \rangle|$ 。以下の計算では便宜上  $t_{2g}$  の電子状態は縮退しているものは共役で区別せず、次のように処理することで、片方の波動関数で代表させる。

$$\text{I}_{\text{site}}^{\frac{1}{2}} \propto \sum_{N, N' \in a, b, c} \left| \sum_{M=\pm 3/2, \pm 1/2} \frac{\langle \varphi_{\pm M} | \text{local} \hat{\epsilon}_{out} | \psi_{N'} \rangle \langle \psi_N | \text{local} \hat{\epsilon}_{in} | \varphi_M \rangle}{0 + i\Gamma} \right| \quad (101)$$

それぞれの座標軸に対する偏光面を計算するために、アジマス依存性の結果(数字)を用いる。グローバルな [111][1-1-1][-11-1][-1-11] をローカルな [001] に向ける行列は、それぞれ

$$\begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ \frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{6}} & -\frac{2}{\sqrt{6}} \\ \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{3}} \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} -\frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ -\frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{6}} & -\frac{2}{\sqrt{6}} \\ \frac{1}{\sqrt{3}} & -\frac{1}{\sqrt{3}} & -\frac{1}{\sqrt{3}} \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ \frac{1}{\sqrt{6}} & -\frac{1}{\sqrt{6}} & -\frac{2}{\sqrt{6}} \\ -\frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{3}} & -\frac{1}{\sqrt{3}} \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} -\frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ -\frac{1}{\sqrt{6}} & -\frac{1}{\sqrt{6}} & -\frac{2}{\sqrt{6}} \\ -\frac{1}{\sqrt{3}} & -\frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{3}} \end{pmatrix} \quad (102)$$

よって局所的な電子系と本実験の光学系との対応は表 (3) のようになる (式 (70) を用いても座標系が対応していれば同じ結果である)。

表 3: X 線偏光ベクトルと all-in-all-out 構造の副格子の座標系における双極子演算子  $\hat{x}$ ,  $\hat{y}$ ,  $\hat{z}$  に対する係数

	in // [100]	out // [01 $\bar{1}$ ]		in // [011]	out // [01 $\bar{1}$ ]
[111]	$(\frac{1}{\sqrt{2}}, \frac{1}{\sqrt{6}}, \frac{1}{\sqrt{3}})$	$(-\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}, 0)$	[111]	$(-\frac{1}{\sqrt{2}}, -\frac{1}{\sqrt{12}}, \frac{2}{\sqrt{6}})$	$(-\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}, 0)$
[ $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ ]	$(-\frac{1}{\sqrt{2}}, -\frac{1}{\sqrt{6}}, \frac{1}{\sqrt{3}})$	$(-\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}, 0)$	[ $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ ]	$(-\frac{1}{\sqrt{2}}, -\frac{1}{\sqrt{12}}, -\frac{2}{\sqrt{6}})$	$(-\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}, 0)$
[ $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ ]	$(\frac{1}{\sqrt{2}}, \frac{1}{\sqrt{6}}, -\frac{1}{\sqrt{3}})$	$(\frac{1}{2}, \frac{1}{\sqrt{12}}, \frac{2}{\sqrt{6}})$	[ $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ ]	$(\frac{1}{\sqrt{2}}, -\frac{\sqrt{3}}{2}, 0)$	$(\frac{1}{2}, \frac{1}{\sqrt{12}}, \frac{2}{\sqrt{6}})$
[ $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ ]	$(-\frac{1}{\sqrt{2}}, -\frac{1}{\sqrt{6}}, -\frac{1}{\sqrt{3}})$	$(\frac{1}{2}, \frac{1}{\sqrt{12}}, -\frac{2}{\sqrt{6}})$	[ $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ ]	$(\frac{1}{\sqrt{2}}, -\frac{\sqrt{3}}{2}, 0)$	$(\frac{1}{2}, \frac{1}{\sqrt{12}}, -\frac{2}{\sqrt{6}})$

クラスタ計算で求めた 5d 電子波動関数 (86) を用いて散乱強度を計算すると  $L_{II}$  端共鳴条件での磁気散乱は ATS 散乱強度比  $\sim 10^{-3}$  であり実験結果をよく説明する。これは  $L_{III}$  端共鳴条件の ATS 散乱、磁気散乱においても実験結果を再現する電子状態である。また  $R_2Ir_2O_7$  の RIXS スペクトルはフェルミ準位電子の寄与する散乱 (エネルギートランスファー  $\sim 0$  eV) はブラッグ反射の小さい Q を選んでいるが少なくとも  $\sim 0.5\%$  程度が混じり合ってしまうため温度変化などを取っても現状では両成分の分離は困難である。0.6 eV 付近の電子準位は式 (87)、1.0 eV 付近の電子準位は式 (88) が散乱に寄与している波動関数である。これらを用いて求めた  $J_{\text{eff}}=3/2$  由来のピークの積分強度は式 (101) を用いて計算すると、 $I_{\sim 1.0}/I_{\sim 0.6} = 3.11$  であり  $R_2Ir_2O_7$  の RIXS スペクトルを再現している。スピン軌道相互作用を 0、300、500 meV にそれぞれ固定したクラスタ計算による  $J_{\text{eff}}=3/2$  電子準位 (最低エネルギーとその一つ上のエネルギーに属する電子波動関数) を用いて散乱因子の二乗を計算したものを示す。横軸は歪みの角度であり、座標系との対応は図 37 左と同じである。なおスピン軌道が 0 の計算結果は計算上の都合で 1 meV ほどスピン軌道相互作用を考慮した結果である。

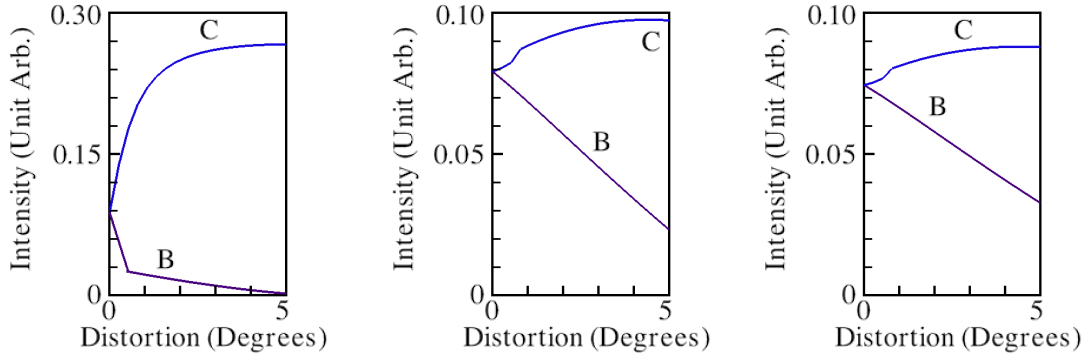


図 39: クラスタ計算で求めた  $J_{\text{eff}}=3/2$  由来の波動関数を用いて計算された散乱因子の二乗プロット。横軸は配位子場の三方晶歪み。左からスピン軌道相互作用、0、300、500 meV での電子波動関数を用いたもの。B、C のラベルは図 44 で指す電子準位と同じもの。

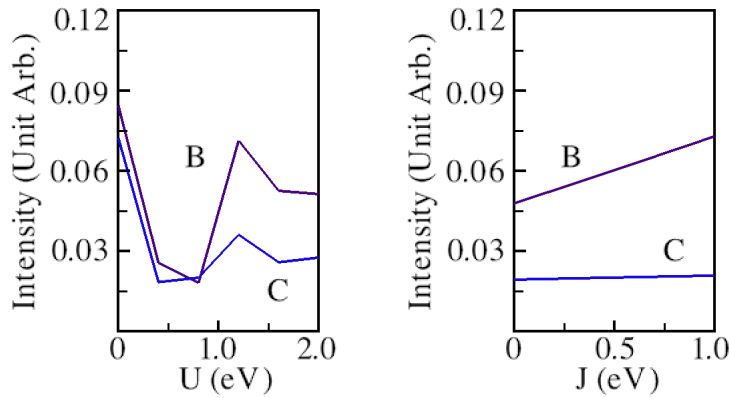


図 40: クラスタ計算で求めた  $J_{\text{eff}}=3/2$  由来の波動関数を用いて計算された散乱因子の二乗プロットのハバード相互作用の依存性。スピン軌道相互作用 500 meV、八面体配位子場 3.5 eV、三方晶場 50 meV とハバード相互作用で計算している。横軸は左:  $U/J=10$  で固定したハバード  $U$ 、右:  $U = 2.0$  eV で固定したフロント結合  $J$ 。B、C のラベルは図 44 で指す電子準位と同じもの。

スピン軌道相互作用が0のときに散乱強度比率  $I_C/I_B$  が非常に大きくなるのは  $I_B$  がほぼ0になるためである。Eu<sub>2</sub>Ir<sub>2</sub>O<sub>7</sub> の結晶構造換算の歪み 6° (エネルギー換算で 500 meV 程度) と図 39 を比べると、左のスピン軌道相互作用なしの場合  $I_C/I_B = 57.1$  よりも、右のスピン軌道相互作用 500 meV での  $I_C/I_B = 3.11$  のほうが RIXS スペクトルの散乱強度比をよく再現する。一方 Sr<sub>4</sub>IrO<sub>6</sub> の RIXS スペクトルは配位子場の局所的な歪み、スピン軌道相互作用、ハバード相互作用を考慮したクラスタ計算による 5d 電子状態ではピーク位置を再現しない。ハバード相互作用を考慮したときの散乱強度はエネルギー固有値の最も低い2つの固有状態を用いた散乱因子の2乗の和で  $I_B$  を、3番目4番目に固有値が低いものの固有状態を用いた散乱因子の2乗の和で  $I_C$  を計算している (図 40)。スピン軌道相互作用 500 meV、八面体配位子場 3.5 eV、三方晶場 50 meV とハバード相互作用を考慮したクラスタ計算では  $I_C/I_B$  は  $U$ 、 $J$  いずれも大きな変化はない。R<sub>2</sub>Ir<sub>2</sub>O<sub>7</sub> の  $Q=(10\ 6\ 6)$  と Sr<sub>4</sub>IrO<sub>6</sub> の  $Q=(0\ 0\ 16.5)$  に関しては八面体配位子と X 線による電気双極子演算子の幾何学的配置はアジマス依存性を除いて一致しているため、局所的な電子状態のみに依存しているならば散乱スペクトルのピークプロファイルはここまで顕著に違いは現れない。散乱強度比に関して配位子場の歪みが非常に小さい場合の計算結果をスピン軌道相互作用の有無で比べると 0.5° (エネルギー換算で 50 meV 程度) のときスピン軌道相互作用なしのとき  $I_C/I_B = 9.24$ 、スピン軌道相互作用が 500meV のとき  $I_C/I_B = 1.04$  であった。Sr<sup>2+</sup> との第二次近接クーロン相互作用を考慮した結果 (図 41) 0.5° でスピン軌道相互作用が 500meV のとき  $I_C/I_B = 0.92$  であった。



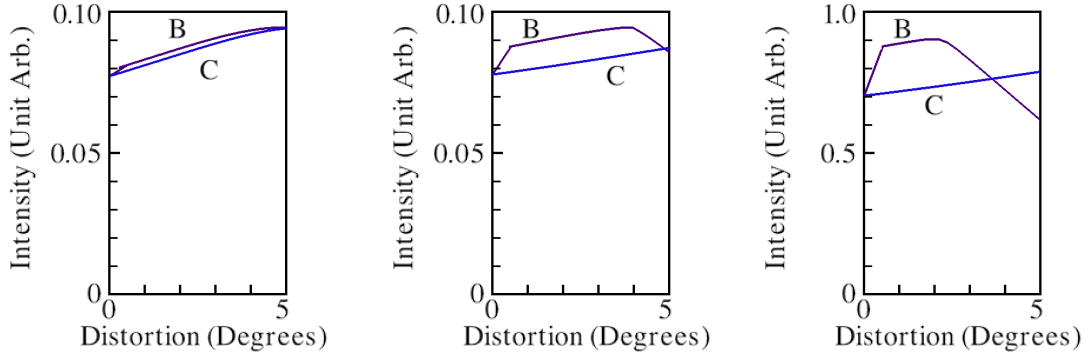


図 41: 第二次近接  $\text{Sr}^{2+}$  のクーロン相互作用を考慮したクラスタ計算で求めた  $J_{\text{eff}}=3/2$  由来の波動関数を用いて計算された散乱因子の二乗プロット。横軸は配位子場の三方晶歪み。左からスピン軌道相互作用、0、300、500 meV での電子波動関数を用いたもの。B、C のラベルは図 44 で指す電子準位と同じもの。

結晶場をさらに広げ隣接するイリジウムクラスタまで考慮したとき、ハバード相互作用などの物理パラメータの大小関係で  $\text{Sr}_4\text{IrO}_6$  5d 電子の  $t_{2g}$  電子状態が RIXS スペクトルの散乱強度としてどのように現れるかを考える。結晶場は三方晶場なのでクラスタ計算 (81) の結晶場を次のように書き直す。

$$\mathcal{H}_{\text{tri}} = \sum_i {}_iZ e^2 \frac{{}_i\langle r^4 \rangle}{{}_iR^5} \frac{8}{3} \pi ({}_iA_{40} \mathbf{Q}_{40} + {}_iA_{43} \mathbf{Q}_{43}) + \sum_i {}_iZ e^2 \frac{{}_i\langle r^2 \rangle}{{}_iR^3} \frac{24}{5} \pi {}_iA_{20} \mathbf{Q}_{20} \quad (103)$$

電荷  $Z$  は  $\text{Sr}^{2+}$  が +2、 $\text{Sr}^{*2+}$  は c 軸直上直下の 2 サイトにあるので +2/3、 $\text{Ir}^{4+}$  は酸素配位子場のクラスタ全体で -8 である。結合長  ${}_iR$  は八面体配位子場の酸素とイリジウムの結合長  $R = 2.0$  との比  ${}_iR/R = {}_ia$  として表す。行列要素の係数  ${}_iA$  に関して結合角は三方晶場歪みパラメータ  $\delta$  で表す。 $R^2 {}_i\langle r^2 \rangle / {}_i\langle r^4 \rangle$  は Ir-O では  $\sim 1.0$  としたが  $\text{Sr}^{2+}$  のイオン半径が  $\text{O}^{2-}$  より大きいので Ir-Sr では  $\sim 5.0$  としている。この値は < 30 程度まで電子状態に大きな変化を与えない。

図 42 左のハバード相互作用のない  $U = 0$  の電子準位を見てみると、 $J_{\text{eff}}=3/2$  準位の分裂幅は 150 meV 程度で RIXS スペクトルで見られる 300 meV よりも小さいものの、三方晶歪みだけを考慮した場合より実験結果に近い。結晶場に関してはより遠くまで 5d 電子状態への影響を考慮すると実験結果に近くなったが、これ以上サイトを増やしても分裂幅及び 5d 電子状態に大きな変化はない。 $U = 2.5$  eV、 $J = 0.25$  eV としたとき Kramers doublet 由来の電子準位の平均位置を見ると  $t_{2g}$  内で  $\sim 2$  eV ほどエネルギー差があり RIXS スペクトルのピーク位置とは合っていない。散乱強度比 (図 43) に関してはハバード相互作用のない場合第二近接まで考慮した固有状態で  $I_C/I_B = 0.92$ 、ハバード相互作用も考慮した  $U = 2.0$  eV、 $J = 0.2$  eV の場合  $I_C/I_B = 6.6$  であり、 $U/J = 15$  にした  $U = 2.0$  eV、 $J = 0.13$  eV の場合  $I_C/I_B = 0.6$  となった。散乱強度比に関しては  $U/J$  の比によって大きく変わった。

	結合長比 $i a$	結合角 $\delta$ (degrees)
Ir-O	1.0	0.5
Ir-Sr*	1.5	-54.5
Ir-Sr	1.6	17.7
Ir-Sr	2.3	-4.4
Ir-Sr	2.9	25.5
Ir-Ir	3.0	0.5

表 4:  $\text{Sr}_4\text{IrO}_6$  の隣接するイリジウムクラスタまでの結合長と結合角

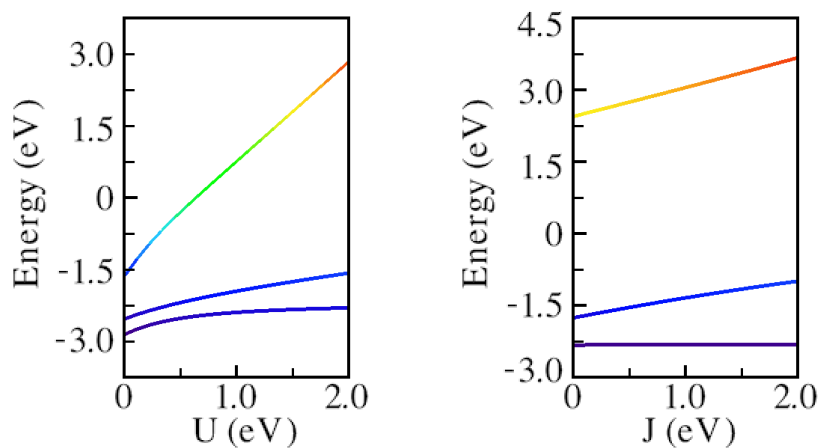


図 42: スピン軌道相互作用 500 meV +  $\text{Sr}_4\text{IrO}_6$  の三方晶場 (103) + ハバード相互作用を考慮したクラスタ計算での  $t_{2g}$  準位固有値のハバード相互作用依存性。八面体結晶場を 3.5 eV で規格化している。左: ハバード  $U$  とフロントカップリング  $J$  の比  $U/J = 10$  で固定したハバード  $U$  に関する  $t_{2g}$  準位遷移、右:  $U = 2.0$  eV で固定した  $J$  変化での  $t_{2g}$  準位遷移

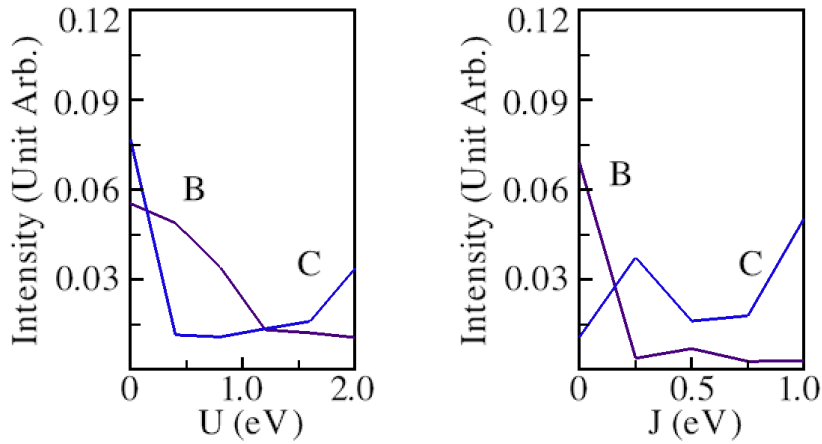


図 43: スピン軌道相互作用 500 meV +  $\text{Sr}_4\text{IrO}_6$  の三方晶場 (103) + ハバード相互作用を考慮したクラスタ計算での  $t_{2g}$  準位の電子状態から計算した散乱強度のハバード相互作用依存性。左: ハバード  $U$  とフントカップリング  $J$  の比  $U/J = 10$  で固定したハバード  $U$  に関する  $t_{2g}$  準位遷移、右:  $U = 2.0$  eV で固定した  $J$  変化での  $t_{2g}$  準位遷移

### 3.5 LDA による解析

#### 3.5.1 $R_2\text{Ir}_2\text{O}_7$

クラスタ計算の他にも LDA+U によって  $R_2\text{Ir}_2\text{O}_7$  の  $t_{2g}j_{\text{eff}}=3/2$  の分裂幅は局所的な配位子場の歪みの影響と説明されており、本論の RIXS スペクトルのピーク位置と矛盾していない [24]。結果はハバード  $U = 2.72$  eV、フントカップリング  $J = 0.23$  eV のものであり、バンド幅  $W$  は図 44(c) より 1 ~ 2 eV とみられる。

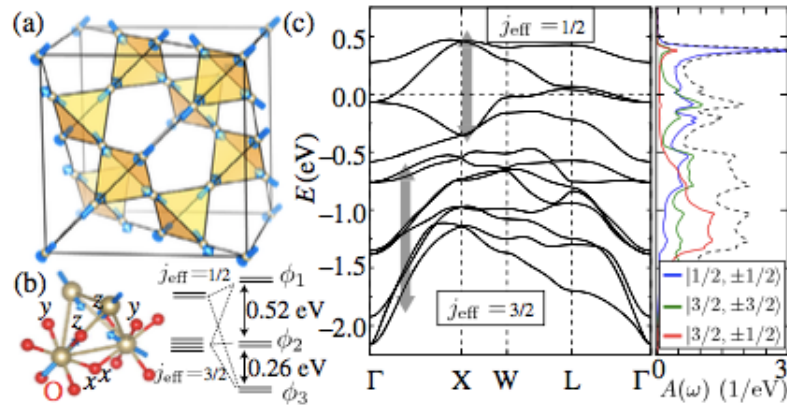


図 44: 左:  $j_{\text{eff}}$  描像に歪みなどの項が加わった場合の  $5d$  エネルギースキーム

#### 3.5.2 $\text{Sr}_4\text{IrO}_6$

電子相関の効果が局所的な歪みに対して小さいという立場で孤立描像は実験をよく説明した。Intra-band の相互作用であるハバード  $U$  を導入し、酸素八面体結晶場における局所的な歪みやスピン軌道相互作用と考え合わせた結果  $\text{Sr}_4\text{IrO}_6$  の RIXS スペクトルは intra-atomic のみで閉じているハミルトニアンでは説明できない。LDA の数値解析によって  $\text{Sr}_4\text{IrO}_6$  の  $5d$  電子状態を調べてみる。以下に示す LDA の計算は有田亮太郎氏によるものである。 $j_{\text{eff}}$  描像を前提とし、隣り合う 2 サイトのイリジウム  $5d$  電子の 6 つの  $t_{2g}$  基底によっ

て表現行列は  $12 \times 12$  になっている。対角成分はオンサイトのエネルギー、非対角成分は最近接サイト間のホッピングである。オンサイトクーロン  $U$  は入っていないので  $J_{\text{eff}}=1/2$  は縮退しているが  $U$  は  $J_{\text{eff}}=3/2$  の分裂幅には本質的でない（クラスタ計算結果図 42 左でも示されている）のでここでは考慮されていない（ $U$  を導入すればギャップは開く）。

実部

(104)

$$\left( \begin{array}{cccccccc}
 6.8785 & & & & 0.0004 & 0.0004 & & 0.0005 & -0.0218 \\
 & 6.8785 & & & -0.0003 & -0.0004 & & -0.0003 & -0.0004 \\
 & & 6.9997 & & & & -0.0006 & 0.0004 & \\
 & & & 6.9997 & & & 0.0001 & 0.0005 & \\
 & & & & 7.4553 & & 0.0005 & -0.0006 & -0.0001 & 0.0143 \\
 & & & & & 7.4553 & 0.0003 & 0.0005 & -0.0001 & -0.0001 \\
 0.0004 & -0.0003 & & & 0.0005 & 0.0003 & 6.8785 & & & \\
 0.0004 & -0.0004 & & & -0.0006 & 0.0005 & & 6.8785 & & \\
 & & -0.0006 & 0.0001 & & & & 6.9997 & & \\
 & & 0.0004 & 0.0005 & & & & & 6.9997 & \\
 0.0005 & -0.0003 & & & -0.0001 & -0.0001 & & & & 7.4553 \\
 -0.0218 & -0.0004 & & & 0.0143 & -0.0001 & & & & 7.4553
 \end{array} \right)$$

虚部

(105)

$$\left( \begin{array}{cccccccc}
 & & & & -0.0044 & 0.0785 & & & -0.0284 \\
 & & & & -0.0785 & -0.0044 & & & 0.0357 & 0.0003 \\
 & & & & & & -0.0033 & 0.0101 & & \\
 & & & & & & -0.0101 & -0.0033 & & \\
 & & & & 0.0020 & -0.0357 & & & & 0.0189 \\
 & & & & -0.0357 & -0.0020 & & & 0.0237 & 0.0001 \\
 0.0044 & 0.0785 & & & -0.0020 & 0.0357 & & & & \\
 -0.0785 & 0.0044 & & & 0.0357 & 0.0020 & & & & \\
 & & 0.0033 & 0.0101 & & & & & & \\
 & & -0.0101 & 0.0033 & & & & & & \\
 & & -0.0357 & & & -0.0237 & & & & \\
 0.0284 & -0.0003 & & & -0.0189 & -0.0001 & & & & 
 \end{array} \right)$$

表現行列 (104) の対角成分を見るとオンサイトエネルギーのみでは  $J_{\text{eff}}=1/2$  準位と  $J_{\text{eff}}=3/2$  準位のエネルギー差をおおよそ  $3/2\lambda$  ( $\lambda$ : スピン軌道相互作用) だとして  $J_{\text{eff}}=3/2$  四重項の分裂幅を見ると 100 meV も開いていないことがわかる。クラスタ計算の計算結果によると  $\text{Sr}_4\text{IrO}_6$  の構造解析結果と合わせた  $J_{\text{eff}}=3/2$  の分裂幅は 50 meV であり (図 38) ほぼ同じ結論である。ホッピング項が加わった結果が図 46 である。実験は  $\Gamma$  点 (0 0 15) から  $Z$  点 (0 0 18) に向かって  $Q=(0 0 15.75)$ 、 $(0 0 16.5)$  を測定しており RIXS スペクトルのピーク位置が再現されているのが分かる。 $\text{Sr}_4\text{IrO}_6$  に見られる  $J_{\text{eff}}=3/2$  バンドの分裂はハバード  $U$  ではなくホッピングによる長距離相互作用に起因するものであると思われる。

同じ LDA の計算で DOS の結果を  $\text{Sr}_4\text{IrO}_6$  と同様に層状のイリジウムネットワーク面が  $c$  軸方向にスタックしている  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  (図 45) との比較を示す。オンサイトクーロン  $U$  は入っておらず、ホッピング  $t$  が考慮されている。低温で磁気秩序を伴って絶縁体転移する  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  (図 46 左) はバンド幅  $W$  がどの準位もおおよそ 2 eV ほどの広がりを持っていることが分かる。一方、常温から絶縁体的な振る舞いを示す  $\text{Sr}_4\text{IrO}_6$  (図 46 右) ではバンド幅  $W$  が 400 ~ 600 meV 程度と  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  に比べ小さい値になっていることが分かる。イリジウム

酸化物の典型的なハバード相互作用  $U \sim 2 \text{ eV}$  から考えてこのバンド幅  $W$  では  $U/W > 1$  であり、 $\text{Sr}_4\text{IrO}_6$  が典型的な Mott 絶縁体であることが理解できる。

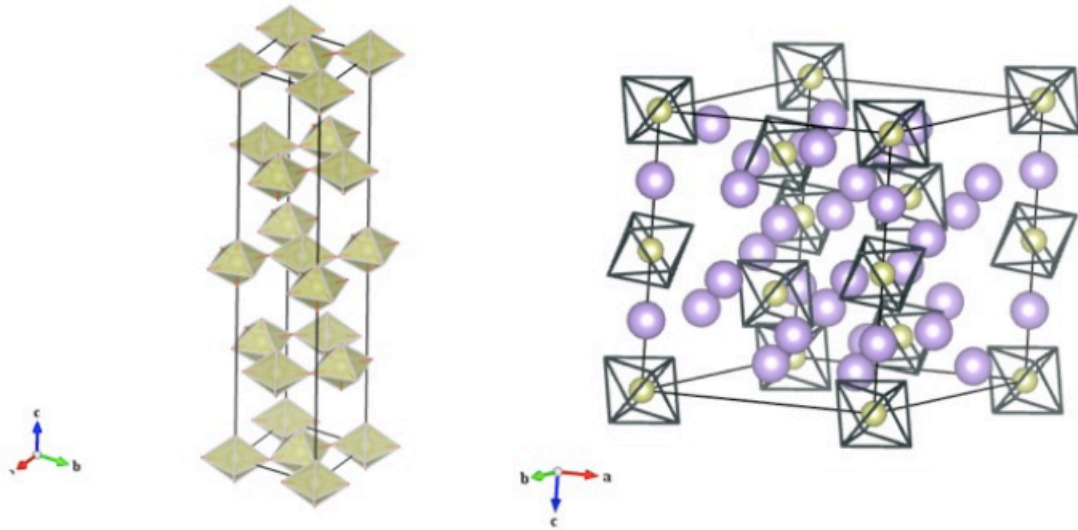


図 45:  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  と  $\text{Sr}_4\text{IrO}_6$  のイリジウム八面体ネットワーク

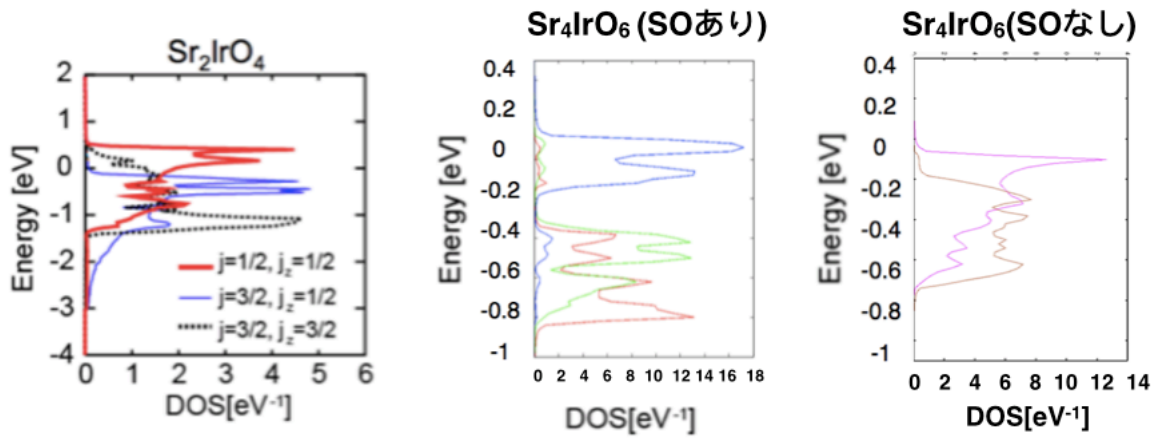


図 46:  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  と  $\text{Sr}_4\text{IrO}_6$  の  $t_{2g}$  バンドの DOS (スピン軌道相互作用あり、なし)

図 46 の真ん中はスピン軌道相互作用ありで計算した場合の DOS で RIXS のピーク位置を説明できる。これは右のスピン軌道相互作用を考慮しない  $S=1/2$  の場合の DOS と比較しても Jeff 描像で実験がよく説明できていることがわかる。

今まで示してきた第一原理計算によって求めたハミルトニアンを用いて次のような表現行列 (106)、(107) を構成する。異なるスピン間、及び同じスピンの間の行列要素はスピン軌道相互作用由来なのでこれは実部の対角要素を除いたものがスピン軌道相互作用  $\lambda \mathbf{l} \cdot \mathbf{s}$  に相当する。

実部 (106)

$$\begin{pmatrix} 7.012 & & & & 0.1216 & 0.1214 \\ & 7.161 & & -0.1216 & & \\ & & 7.161 & -0.1214 & & \\ & -0.1216 & -0.1214 & 7.012 & & \\ 0.1216 & & & & 7.161 & \\ 0.1214 & & & & & 7.161 \end{pmatrix}$$

虚部

(107)

$$\begin{pmatrix} & 0.09923 & -0.09936 & & 0.06999 & -0.07001 \\ -0.09923 & & 0.09296 & -0.06999 & & -0.1318 \\ 0.09936 & -0.09296 & & -0.07008 & 0.1318 & \\ & -0.06999 & -0.07008 & & -0.09923 & 0.09936 \\ -0.06999 & & -0.1318 & 0.09923 & & -0.09296 \\ 0.07008 & 0.1318 & & -0.09936 & 0.09296 & \end{pmatrix}$$

このハミルトニアンを対角化した固有ベクトルのうち固有値の一番大きなものに関してスピン軌道相互作用の期待値を求めると  $\langle \mathbf{l} \cdot \mathbf{s} \rangle = 0.33$  であり正の符号となった。式 (20) でも示したように Jeff 描像が成立している状態では軌道角運動量とスピン角運動量が並行であり  $\langle \mathbf{l} \cdot \mathbf{s} \rangle$  は正である。よって LDA によって計算された図 44、46 に示されている  $\text{Sr}_4\text{IrO}_6$  の 5d 電子は Jeff 描像が成り立っている状態である。

## 4 考察

### • $\text{Eu}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ の磁気構造について

パイロクロアイリデイトの反強磁性秩序相の  $\text{Eu}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$  のスピン配列を共鳴 X 線弾性散乱及び、単結晶構造解析によって決定した。ブラッグ反射の midpoint にある禁制反射  $Q=(0\ 0\ 10)$  に磁気反射が見られたこと、転移点前後で結晶の対称性の変化が起こらないことからスピン配列はパイロクロア格子上でありながら幾何学的なフラストレーションを解消した all-in-all-out 構造 (図 34) であることが分かった。空間的に離れたイリジウムサイト同士の相互作用よりも局所的な環境のほうがパイロクロアイリデイトの磁気構造の基底状態の決定に重要であることが示唆される。

### • $\text{Eu}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ の 5d 電子状態について

共鳴 X 線を用いた回折実験によってイリジウム酸化物であるパイロクロアイリデイト  $R_2\text{Ir}_2\text{O}_7$  の 5d 波動関数を決定した。パイロクロアイリデイトは反強磁性秩序相の  $\text{Eu}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$  金属相の  $\text{Pr}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$  を温度条件と波数  $Q$  を揃えて RIXS スペクトルを測定した。結果、RIXS スペクトルのピークプロファイルに顕著な温度依存性は見られず (図 26) フェルミ準位の 5d 電子は局在、非局在に関わらず同じ状態であるということが分かった。RIXS スペクトルに見られる  $J_{\text{eff}}=3/2$  バンド由来の  $d-d$  遷移にピーク分裂が見られたことから、八面体結晶場とスピン軌道相互作用に加えて別の相互作用の影響でフェルミ準位付近の電子状態が純粋な  $J_{\text{eff}}$  描像から変化していることが分かった。単結晶構造解析で決定された酸素位置は八面体結晶場に三回対称軸方向への compression が働いた三方晶歪みが働いていることが分かっており、この酸素位置を取り込んだハミルトニアンによって基底状態をクラスタ計算で再計算すると RIXS スペクトルに見られた  $J_{\text{eff}}=3/2$  バンドの分裂幅を定量的に説明することができた。磁気構造の結果と合わせて局所的な三方晶歪みにとってバンド構造が変化していることが結論される。フェルミ準位の電子状態として  $J_{\text{eff}}=1/2$  ( $\pm 1/\sqrt{3}|Y_2^0, \mp\sigma\rangle \pm \sqrt{2}/3|Y_2^{\mp 1}, \pm\sigma\rangle - 2/3|Y_2^{\pm 2}, \pm\sigma\rangle$ ) が成り立っているとされているが実際は 5d 電子状態は  $\psi = \pm 0.58|Y_2^0, \mp\sigma\rangle \pm 0.59|Y_2^{\mp 1}, \pm\sigma\rangle - 0.56|Y_2^{\pm 2}, \pm\sigma\rangle$  で表されるものに変化していることがクラスタ計算により分かった。この波動関数の量子化軸方向の軌道成分とスピン成分の期待値は  $\langle l_z \rangle = -0.28$ ,  $\langle s_z \rangle = -0.16$  であり、軌道成分の絶対値が大きく減少しているものの軌道とスピン角運動量演算子は並行であり  $\hat{l}_{\text{eff}} \equiv -\hat{l}$  とみなす  $J_{\text{eff}}$  描像が成立していると結論する。クラスタ計算にハバード相互作用を考慮したものは RIXS スペクトル位置を再現しない。クラスタ計算による波動関数を用いて計算した  $J_{\text{eff}}=3/2$  準位由来の二つの散乱強度の比  $I_{\sim 1.0}/I_{\sim 0.6} = 3.11$  は実験に近い値である。局所的な環境のみを考慮するクラスタ計算で RIXS スペクトルが説明できる為、パイロクロアイリデイト  $R_2\text{Ir}_2\text{O}_7$  においては短距離的な相互作用が電子状態に本質的であると言える。ハバード相互作用を考慮するとクラスタ計算では RIXS スペクトルの散乱強度比  $I_{\sim 1.0}/I_{\sim 0.6}$  は実験結果と近い値だがピーク位置に関しては一致しない。LDA による先行研究 [24] ではハバード相互作用を考慮しても  $J_{\text{eff}}=1/2$  準位と  $J_{\text{eff}}=3/2$  準位の相対位置は RIXS スペクトルと一致する。

### • $\text{Sr}_4\text{IrO}_6$ の試料について

八面体結晶場による歪みが小さい系ではフェルミ準位の 5d 電子は理想的な  $J_{\text{eff}}$  描像に非常に近いものが成立していると考えられる。このとき歪みが十分小さいのならば  $J_{\text{eff}}=3/2$  バンドは縮退しており非弾性散乱においてシングルピークが観察される (図 15) と予想される。 $J_{\text{eff}}=3/2$  バンドからの  $d-d$  遷移が縮退しているものを非弾性散乱で確認すれば、それはフェルミ準位付近の 5d 電子が実際の物質中で  $J_{\text{eff}}$  描像に非常に近い状態が成り立っているという実験的な証拠となる。クラスタ計算式 (85) で  $J_{\text{eff}}=3/2$  バンドの分裂が 50 meV 程度であると見積もられるイリジウム酸化物  $\text{Sr}_4\text{IrO}_6$  の RIXS スペクトルを測定した。 $\text{Sr}_4\text{IrO}_6$  の単結晶作製報告は未だなかったため単結晶作製から行い、塩化ストロンチウムでのセルフフラックス法で作製した。キュリーワイスフィットから見積もられるモーメントサイズは多結晶と単結晶で変わっており化学量



論比のずれが両者で異なっていることが示唆される。実験室の XRD で行った単結晶試料の構造解析結果は多結晶体での結果の文献値と一致した。単結晶体は多結晶体に見られる 13 K 付近の磁気転移が消失しており、格子欠損や置換などが導入されていることが原因と考えられる。単結晶体の磁気転移の消失が本質的かどうかを確かめるために単結晶試料の質を高める点も課題である。

- $\text{Sr}_4\text{IrO}_6$  の  $5d$  電子状態について

抵抗率測定によって 400 K まで絶縁体であることがわかり、アレーニウスプロットで見積もられたバンドギャップは 300-400 K でおよそ 300 meV である。吸収率測定ではバンドギャップは 500 meV 程度と見積もられバンド端にはエキシトン励起が確認された。RIXS スペクトルにおいて  $J_{\text{eff}}=3/2$  バンドからの  $d-d$  遷移励起が 300 meV 程度分裂しており、300 meV 付近に  $R_2\text{Ir}_2\text{O}_7$  の低温相では見られないエキシトン励起と見られるピークが現れた。結晶構造解析に基づくクラスタ計算での見積もり 50 meV よりはるかに大きく、不純物や構造欠損で導入される効果では説明できない。クラスタ計算による結果では RIXS スペクトルのピーク位置を説明することができない。 $J_{\text{eff}}=3/2$  由来の二つの散乱強度の比に関してはスピン軌道相互作用を考慮しない場合、 $I_{\sim 1.0}/I_{\sim 0.6} = 9.24$ 、500 meV のスピン軌道相互作用を導入した場合  $I_{\sim 1.0}/I_{\sim 0.6} = 1.04$  という計算結果となり散乱強度比は RIXS スペクトルの実験結果を説明できない。より厳密に近接するイリジウムサイトまでの結晶場を考慮すると  $J_{\text{eff}}=3/2$  準位のピーク分裂が 150 meV と実験結果と近い値になった。また散乱強度比は  $I_{\sim 1.0}/I_{\sim 0.6} = 0.76$  と実験結果に近くなった。ここにさらにハバード相互作用を考慮した場合、イリジウム酸化物に典型的な値  $U = 2.5$ 、 $J = 0.25$  という値では RIXS スペクトルのピーク位置は説明できない。散乱強度比も  $I_{\sim 1.0} > I_{\sim 0.6}$  と実験結果 0.76 は説明できなかった。 $\text{Sr}_4\text{IrO}_6$  は八面体配位子クラスタが孤立しているものの原子間相互作用がより本質的だと考えられる。事実、クラスタ LDA の計算結果によって近接サイトとのホッピングの効果が  $\text{Sr}_4\text{IrO}_6$  の物性理解には重要であることが分かった。常温から Mott 絶縁体であることは LDA による DOS の計算によってバンド幅  $W$  が典型的なイリジウム酸化物に比べて狭いことから理解される。これは  $3d$  電子のような強相関系に似た物性であって波動関数が比較的広がっている  $5d$  電子系では珍しいと言える。しかし冒頭で述べた典型的なイリジウム電子系に用いられるミクロな物性値から逸脱するものではなく、遍歴性を取り入れた LDA の数値解析では  $R_2\text{Ir}_2\text{O}_7$  と同様に  $\text{Sr}_4\text{IrO}_6$  の場合も実験を説明できることがわかった。 $\text{Sr}_4\text{IrO}_6$  は配位子場の局所的な歪みの小ささ、 $R_2\text{Ir}_2\text{O}_7$  と同程度のハバード  $U$  の大きさなどを考慮して  $J_{\text{eff}}$  描像に近い電子状態だと思われる。LDA によって導かれた  $5d$  電子状態に関しても  $\langle \mathbf{l} \cdot \mathbf{s} \rangle = 0.33$  と正の符号であり  $J_{\text{eff}}=1/2$  状態であることを示している。これより RIXS スペクトルのピーク位置を再現する  $5d$  電子状態は  $J_{\text{eff}}$  描像が成立していると結論する。

$J_{\text{eff}}$  描像の成り立つ  $5d$  電子のエキシトンはどれも磁気転移を伴っており低温での測定が必要だが、 $\text{Sr}_4\text{IrO}_6$  は常温から容易にエキシトン励起が観測できるため例えば薄膜にしてエキシトン励起を調べることで  $5d$  電子状態について更に詳しく調べることができると思われる。薄膜にすれば低温ではあるが三角格子上に  $J_{\text{eff}}=1/2$  電子が並ぶためトポロジカルな渦上構造の研究にもつながるかもしれない。

先行研究や本論で示された物性やパラメータの比較を表 5 にまとめる。配位子場の局所的な歪み、バンド幅  $W$  の違いはあるもののスピン軌道相互作用、ハバード相互作用  $U$  などのパラメータの大きさは典型的なイリジウム酸化物のものを適用して  $\text{Eu}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$  と  $\text{Sr}_4\text{IrO}_6$  を系統的に理解することができる。イリジウムサイトの  $5d$  電子状態決定に本質的なパラメータである配位子場、配位子場の局所的な歪み、スピン軌道相互作用の大きさや、LDA 計算で RIXS スペクトルに見られる  $J_{\text{eff}}=3/2$  準位のピーク位置と分裂幅が再現されたことを考慮すると  $\text{Eu}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$  と同様に  $\text{Sr}_4\text{IrO}_6$  も  $J_{\text{eff}}$  描像が成立している物質だと考えられる。RIXS スペクトルを再現する  $5d$  電子状態はいずれのイリジウム酸化物でも軌道成分とスピン成分が平行であり、両者が  $J_{\text{eff}}$  描像が成り立っている物質であることを示している。これより回折実験、物性測定などから見積もられたパラメータ、導出された  $5d$  電子状態は  $\text{Eu}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$  と  $\text{Sr}_4\text{IrO}_6$  のいずれも  $J_{\text{eff}}$  描像で説明できる。

表 5:  $R_2\text{Ir}_2\text{O}_7$  と  $\text{Sr}_4\text{IrO}_6$  の比較 (本研究で明らかになったものは下線をつけて示す)

	$R_2\text{Ir}_2\text{O}_7$	$\text{Sr}_4\text{IrO}_6$
空間群	$Fd\bar{3}m$ (立方晶)	$R\bar{3}c$ (六方晶)
八面体配位子場の局所的歪み	三方晶 ([111] に等価な向き)	三方晶 (c 軸に平行な向き)
O-Ir-O 結合角	$\sim 96^\circ$ ( $84^\circ$ )	$\sim 90.6^\circ$ ( $89.4^\circ$ )
磁気秩序	反強磁性 $T_N \sim 120$ K	反強磁性 $T_N \sim 13$ K
磁気構造	<u>All-in-all-out 構造</u>	$\text{Ca}_4\text{IrO}_6$ などと同じ Gtype か
抵抗率	常温は金属、磁気転移に伴う絶縁体転移	400 K から低温まで絶縁体
ギャップ	低温で数十 meV ( $R=\text{Eu}$ のとき)	<u>常温で 300 ~ 500 meV</u>
ハバード相互作用 $U$	2 ~ 3 eV	2 ~ 3 eV
バンド幅 $W$	1 ~ 2 eV	<u>0.4~0.6 eV</u>
RIXS スペクトル再現	<u>クラスタ計算、LDA+<math>U</math></u>	<u>LDA</u>
フェルミ準位の 5d 電子	<u><math>J_{\text{eff}}=1/2</math></u>	<u><math>J_{\text{eff}}=1/2</math></u>

## 5 総論

$R_2\text{Ir}_2\text{O}_7$  の単結晶を用い RXS 及び RIXS スペクトルを得た。共鳴条件を変えた RXS の磁気散乱の強度を比較した結果  $\text{Eu}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$  の  $5d$  電子状態は  $J_{\text{eff}}$  描像であると結論された。配位子場の局所的な対称性の低下を考慮した  $5d$  波動関数をクラスタ計算により見積もった結果  $R_2\text{Ir}_2\text{O}_7$  の RIXS スペクトルに見られる  $J_{\text{eff}}=3/2$  準位の分裂幅、散乱強度比を再現することが分かった。先行研究の LDA の結果でも  $J_{\text{eff}}=1/2$  状態であることが示されており、本論の RIXS スペクトルに見られる  $J_{\text{eff}}=3/2$  の分裂幅と矛盾していない。

$\text{Sr}_4\text{IrO}_6$  の単結晶を作製し RIXS スペクトルを得た。クラスタ計算によって求めた  $\text{Sr}_4\text{IrO}_6$  の  $5d$  電子状態では RIXS スペクトルのピーク位置を再現しなかった。LDA の計算によって導かれた  $\text{Sr}_4\text{IrO}_6$  の  $5d$  電子状態で RIXS スペクトルのピーク位置が説明され、その導かれた  $5d$  電子状態は  $J_{\text{eff}}$  描像が成立していることを確認した。

## 6 補遺 [44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53]

博士論文中の行列計算、グラフ描画、画像出力は C++ で行われた。

### 6.1 反転対称性と分極、磁化

物性物理において物理量の測定は物性を担う電子が電荷とスピンを持つため電磁気的な応答が現れる。この電磁気学的な応答は真空中のマクスウェル方程式を拡張した次のようなものである。

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = \rho \quad (108)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad (109)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad (110)$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = \mathbf{J} + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} \quad (111)$$

$$\mathbf{P} = \mathbf{D} - \epsilon_0 \mathbf{E} \quad (112)$$

$$\mathbf{M} = \frac{1}{\mu_0} \mathbf{B} - \mathbf{H} \quad (113)$$

それぞれ電束密度  $\mathbf{D}$ 、磁束密度  $\mathbf{B}$ 、電場  $\mathbf{E}$ 、磁場  $\mathbf{H}$ 、分極  $\mathbf{P}$ 、磁化  $\mathbf{M}$ 、電荷密度  $\rho$ 、電流密度  $\mathbf{J}$ 、真空の誘電率  $\epsilon_0$ 、真空の透磁率  $\mu_0$  である。真空中 ( $\rho = 0$ ,  $\mathbf{J} = \mathbf{0}$ ) では電場  $\mathbf{E}$  と磁場  $\mathbf{H}$  は同じ波動方程式に帰着される。物質中でこれらに対応する量は分極  $\mathbf{P}$  と磁化  $\mathbf{M}$  だが  $\mathbf{P}$  と  $\mathbf{M}$  の振る舞いは全く異なる。顕著な例として空間対称性との関係性を見てみる。

広く知られる事実として、結晶の単位胞が空間反転対称性をもつ場合、物質は分極  $\mathbf{P}$  をもたない (Ferroelectric order を示さない)。一方、磁化  $\mathbf{M}$  に関しては空間反転対称性の有無に関わらずに物質は有限の値を持つことができる。この理由を簡単に見ていきたい。単位胞あたりの分極  $\mathbf{P}$  はサイト毎の電子の分極  $\mathbf{p}$  を単位胞内で足し合わせたものなので Electric dipole operator  $\hat{\mathbf{p}}$ 、 $i$  サイトのフェルミ準位の電子波動関数  $|i\rangle$  を用いて次のように表せる。

$$\mathbf{P} = \sum_i \langle \mathbf{p} \rangle = \sum_i \langle i | \hat{\mathbf{p}} | i \rangle \quad (114)$$

単位胞に空間反転対称性が存在する場合  $i$  サイトと反転心に関して対になる点  $j$  サイトの波動関数は Space inversion operator  $\hat{\mathcal{P}}$  によって反転心を原点にして次のように表せる。

$$\hat{\mathcal{P}}|i\rangle = \hat{\mathcal{P}}\varphi_i(x, y, z) = \varphi_i(-x, -y, -z) = \varphi_j(x, y, z) = |j\rangle \quad (115)$$

$\hat{\mathbf{p}}$  は Position operator  $\hat{\mathbf{r}}$  を用いて  $\hat{\mathbf{p}} = e\hat{\mathbf{r}}$  と表せる。空間反転操作  $\hat{\mathcal{P}}$  によって対になる組の存在する波動関数  $\varphi$  は整数  $q$ 、一部符号反転した波動関数  $\phi$  を用いて次のように書ける。

$$\hat{\mathcal{P}}\varphi(x, y, z) = (-1)^q \phi(x, y, z) \quad (116)$$

このとき  $\hat{\mathbf{r}}$  の作用に関して、

$$\hat{\mathbf{r}}\hat{\mathcal{P}}\varphi(x, y, z) = \hat{\mathbf{r}}(-1)^q\phi(x, y, z) = (-1)^q\hat{\mathbf{r}}\phi(x, y, z) \quad (117)$$

$$\hat{\mathcal{P}}\hat{\mathbf{r}}\varphi(x, y, z) = (-\hat{\mathbf{r}})(-1)^q\phi(x, y, z) = (-1)^{q+1}\hat{\mathbf{r}}\phi(x, y, z) \quad (118)$$

だから反転対象操作  $\hat{\mathcal{P}}$  は位置演算子  $\hat{\mathbf{r}}$  及び電気双極子演算子  $\hat{\mathbf{p}}$  に関して反可換であることがわかる。

$$\hat{\mathbf{p}}\hat{\mathcal{P}} = -\hat{\mathcal{P}}\hat{\mathbf{p}} \quad \leftrightarrow \quad \hat{\mathcal{P}}^\dagger\hat{\mathbf{p}}\hat{\mathcal{P}} = -\hat{\mathbf{p}} \quad (119)$$

単位胞に反転心がある場合、式 (114) は次のようになる。

$$\begin{aligned} \mathbf{P} &= \sum_{i,j,i \neq j} \langle i|\hat{\mathbf{p}}|i\rangle + \langle j|\hat{\mathbf{p}}|j\rangle \\ &= \sum_i \langle i|\hat{\mathbf{p}}|i\rangle + \langle i|\hat{\mathcal{P}}^\dagger\hat{\mathbf{p}}\hat{\mathcal{P}}|i\rangle \\ &= \sum_i \langle i|\hat{\mathbf{p}}|i\rangle + \langle i|-\hat{\mathbf{p}}|i\rangle \\ &= 0 \end{aligned} \quad (120)$$

一方、磁化  $\mathbf{M}$  に関して簡単のためにサイト毎ひとつの電子が磁性を担うとすると式 (114) に対応する式はスピンモーメント  $\mathbf{S}$  を用いて

$$\mathbf{M} = \sum_i \langle \mathbf{S} \rangle \quad (121)$$

$\hat{\mathbf{S}}$  は Magnetic dipole operator であり、パウリ行列  $\hat{\sigma}$  を用いて  $\hat{\mathbf{S}} = \hbar/2\hat{\sigma}$  と書かれる。詳細は割愛するが反転対象操作  $\hat{\mathcal{P}}$  は回転操作と同じように群の要素 ( $\hat{\mathcal{P}}^{-1} = \hat{\mathcal{P}}^\dagger$  などの性質をもつ) であり、従って回転操作そのものであるパウリ行列とは可換である。すなわち、

$$\hat{\mathbf{S}}\hat{\mathcal{P}} = \hat{\mathcal{P}}\hat{\mathbf{S}} \quad \leftrightarrow \quad \hat{\mathcal{P}}^\dagger\hat{\mathbf{S}}\hat{\mathcal{P}} = \hat{\mathbf{S}} \quad (122)$$

だから磁化  $\mathbf{M}$  に関しては式 (120) のように対になるサイト同士で微視的な期待値  $\langle \mathbf{S} \rangle$  が打ち消し合うことはない。(これはパリティ対称性に起因しており、補遺で見えるように Schwinger-boson を用いて電気多重極子演算子、及び磁気多重極子演算子を表現した際に前者が奇数次、後者が偶数次の boson の積によって表されることから分かる)

ここで例に挙げたパリティ対称性 (空間反転対称性) だけでなく結晶の様々な対称性は物質の電磁気的な応答を知る上で非常に重要である。

## 6.2 多重極子放射演算子の一般的な期待値の計算

本文でも示したとおり光と電子との相互作用は双極子放射が主要である。しかし高次の結晶場の計算や一般の多重極子放射演算子を計算しなければいけない場合もある。そういった場合は位置演算子に対応する角運動量演算子に置き換える等価演算子法によって計算できることが知られている。しかし等価演算子法は偶数次にしか適応できない。奇数次の多重極放射演算子は等価演算子法で解を求めるには別の方法を用いなければならない。例えば偶数次では

$$\langle jm|\hat{x}^2 - \hat{y}^2|j'mt\rangle/\langle jm|\hat{x}\hat{y}|j'mt\rangle = \langle jm|\hat{l}_x^2 - \hat{l}_y^2|j'mt\rangle/\langle jm|\hat{l}_x\hat{l}_y|j'mt\rangle \quad (123)$$

だが奇数次では

$$\langle jm|\hat{x}|j'mt\rangle/\langle jm|\hat{y}|j'mt\rangle \neq \langle jm|\hat{l}_x|j'mt\rangle/\langle jm|\hat{l}_y|j'mt\rangle \quad (124)$$

である。さらに言うとも偶数次であっても適応できるのは双極子演算子に対応する次数の角運動量を構成するデカルト座標系での表示のときのみである。つまり一般的な偶数次の積分計算は等価演算子法を用いる場合、一度その固有状態で展開する必要がある。偶数次も直接積分で求めるほうが数値解析時の計算量的にも具合がよい。一般的な双極子放射を求める場面も、例えば結晶場に限れば高々  $f$  電子系の 6 次の項が 1 番次数が高くあらかじめ求めておいても問題ないであろう。モンテカルロなどの数値解析などで積分計算を用いる場合、積分の一覧を求めておくと計算コストが抑えられるだろう。そういったときのために計算例として等価演算子が使えない 5 次について多重極放射演算子を代数的に計算する方法と解を一緒に載せておく。

本文の結晶場の表現行列に作用する回転行列の漸次的に求める以外にも逐次的に演算子の関係式を用いても高次の回転行列を構成できる。

$$\hat{D}^\dagger \hat{\sigma}_+ \hat{D} = \begin{pmatrix} -2 \sin \frac{\theta}{2} \cos \frac{\theta}{2} e^{i\phi} & 2 \cos^2 \frac{\theta}{2} e^{2i\phi} \\ -2 \sin^2 \frac{\theta}{2} & 2 \sin \frac{\theta}{2} \cos \frac{\theta}{2} e^{i\phi} \end{pmatrix} = \cos^2 \frac{\theta}{2} e^{2i\phi} \hat{\sigma}_+ - \sin^2 \frac{\theta}{2} \hat{\sigma}_- - \sin \theta e^{i\phi} \hat{\sigma}_z \quad (125)$$

$$\hat{D}^\dagger \hat{\sigma}_- \hat{D} = \begin{pmatrix} -2 \sin \frac{\theta}{2} \cos \frac{\theta}{2} e^{-i\phi} & -2 \sin^2 \frac{\theta}{2} \\ 2 \cos^2 \frac{\theta}{2} e^{-2i\phi} & 2 \sin \frac{\theta}{2} \cos \frac{\theta}{2} e^{-i\phi} \end{pmatrix} = -\sin^2 \frac{\theta}{2} \hat{\sigma}_+ + \cos^2 \frac{\theta}{2} e^{-2i\phi} \hat{\sigma}_- - \sin \theta e^{-i\phi} \hat{\sigma}_z \quad (126)$$

$$\hat{D}^\dagger \hat{\sigma}_z \hat{D} = \begin{pmatrix} \cos^2 \frac{\theta}{2} - \sin^2 \frac{\theta}{2} & 2 \sin \frac{\theta}{2} \cos \frac{\theta}{2} e^{i\phi} \\ 2 \sin \frac{\theta}{2} \cos \frac{\theta}{2} e^{-i\phi} & \sin^2 \frac{\theta}{2} - \cos^2 \frac{\theta}{2} \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \sin \theta e^{i\phi} \hat{\sigma}_+ + \frac{1}{2} \sin \theta e^{-i\phi} \hat{\sigma}_- + \cos \theta \hat{\sigma}_z \quad (127)$$

の昇降演算子を  $\hat{\sigma}_k \rightarrow \hat{J}_k$  に置換して座標変換後書き直すのが便利である。

例えば式 (72)、 $l=2, m=1$  に作用させると表現行列の要素は次のように得ることができる。球面調和関数の性質  $\overline{Y_m^l} = (-1)^m Y_{-m}^l$  を用いると式 (71) の複素共役から明らかに  $\overline{D_{m'm}^l} = D_{-m'-m}^l$  だから

$${}_2\hat{J}_+ Y_2^1(\theta, \phi)/Y_2^0(0, 0) = \overline{D_{1-1}^2(\theta, \phi)} = D_{-11}^2(\theta, \phi)$$

$\mathcal{D}_{-11}^2(\theta, \phi)\sqrt{2\cdot 3 - 1\cdot 0} \frac{1}{2}\sqrt{\frac{5}{\pi}}$  と  $\cos^2 \frac{\theta}{2} e^{-2i\phi}\sqrt{2\cdot 3 - 1\cdot 2} Y_2^2 - \sin^2 \frac{\theta}{2}\sqrt{2\cdot 3 - 1\cdot 2} Y_2^0 - e^{-i\phi} \sin \theta \cdot 1 \cdot Y_2^1$  を比べると

$$\begin{aligned} \Leftrightarrow \quad \text{左辺} &= \frac{1}{2}(\cos^2 \frac{\theta}{2} \sin^2 \theta - 2 \sin^2 \frac{\theta}{2} \cos \theta + \sin^2 \frac{\theta}{2} \sin \theta + \sin^2 \theta \cos \theta) \\ &= \frac{1 + \cos \theta - 2 \cos^2 \theta}{2} \\ &= \text{右辺} \quad \text{が実際確かめられる。} \end{aligned}$$

これは (71)、(125)、(126)、(127) 式を用いて、それぞれの座標系での昇降演算子を作用させた

$$\hat{J}_{\theta+\Delta\theta, \phi+\Delta\phi} Y_l^m(\theta + \Delta\theta, \phi + \Delta\phi) = \hat{D}^\dagger(\Delta\theta, \Delta\phi) \hat{J}_{\theta, \phi} \hat{D}(\Delta\theta, \Delta\phi) \sum_{m'} \mathcal{D}_{m', m}^l(\Delta\theta, \Delta\phi) Y_l^m(\theta, \phi) \quad (128)$$

と球面調和関数の係数を比較することにより得られる次の関係式から明らかである。

$$\begin{aligned} &\sqrt{l(l+1) - m(m+1)} \mathcal{D}_{m', m+1}^l = \\ &\cos^2 \frac{\theta}{2} e^{-2i\phi} \sqrt{l(l+1) - m'(m'-1)} \mathcal{D}_{m'-1, m}^l - \sin^2 \frac{\theta}{2} \sqrt{l(l+1) - m'(m'+1)} \mathcal{D}_{m'+1, m}^l - \sin \theta e^{-i\phi} m' \mathcal{D}_{m', m}^l \\ &\sqrt{l(l+1) - m(m+1)} \mathcal{D}_{m', m-1}^l = \\ &-\sin^2 \frac{\theta}{2} \sqrt{l(l+1) - m'(m'-1)} \mathcal{D}_{m'-1, m}^l + \cos^2 \frac{\theta}{2} e^{2i\phi} \sqrt{l(l+1) - m'(m'+1)} \mathcal{D}_{m'+1, m}^l - \sin \theta e^{i\phi} m' \mathcal{D}_{m', m}^l \\ &(m - m' \cos \theta) \mathcal{D}_{m', m}^l \frac{1}{2} \sin \theta e^{-i\phi} \sqrt{l(l+1) - m'(m'-1)} \mathcal{D}_{m'-1, m}^l + \frac{1}{2} \sin \theta e^{i\phi} \sqrt{l(l+1) - m'(m'+1)} \mathcal{D}_{m'+1, m}^l \end{aligned}$$

この関係式を用いると球面調和関数の加法定理との関連

$\mathcal{D}_{m0}^l(\theta, \phi) = \overline{Y_l^m}(\theta, \phi) / Y_l^0(0, 0)$  と合わせて逐次的に  $\hat{D}^n$  を構成することもできる。

ちなみに一般的な演算子  $\hat{\mathcal{O}}$  をこのボソン演算子で表すと  $|jm\rangle$  が完全系

$$\begin{aligned} \sum_m |jm\rangle \langle jm| &= \hat{I}_{2j+1} \text{ を成していることを用いて次のように表せる。} \\ \left( |jm\rangle = \hat{c}_{jm}^\dagger |\psi_0\rangle \text{ と書く生成消滅演算子を用いれば } \sum_m \hat{c}_{jm}^\dagger \hat{c}_{jm} = \hat{I}_{2j+1} \right) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{O}} &= \sum_{m, m'} |jm\rangle \langle jm| \hat{\mathcal{O}} |jm'\rangle \langle jm'| \\ &= \sum_{m, m'} \frac{\langle jm| \hat{\mathcal{O}} |jm'\rangle}{\sqrt{(j+m)!(j-m)!(j+m')!(j-m')}} (\hat{b}_+^\dagger)^{j+m} (\hat{b}_-^\dagger)^{j-m} (\hat{b}_-)^{j-m'} (\hat{b}_+)^{j+m'} \end{aligned} \quad (129)$$

ボソン  $\hat{b}_+, \hat{b}_-$  の交換関係  $[\hat{b}, \hat{b}^\dagger] = 1$  を用いると

$$\begin{aligned} [\hat{j}_+, \hat{b}_+] &= [\hat{b}_+^\dagger \hat{b}_-, \hat{b}_+] = [\hat{b}_+^\dagger, \hat{b}_+] \hat{b}_- + \hat{b}_+^\dagger [\hat{b}_-, \hat{b}_+] = 0, & [\hat{j}_-, \hat{b}_+] &= [\hat{b}_-^\dagger \hat{b}_+, \hat{b}_+] = [\hat{b}_-^\dagger, \hat{b}_+] \hat{b}_+ + \hat{b}_-^\dagger [\hat{b}_+, \hat{b}_+] = \hat{b}_-^\dagger \\ [\hat{j}_+, \hat{b}_-] &= [\hat{b}_+^\dagger \hat{b}_-, \hat{b}_-] = [\hat{b}_+^\dagger, \hat{b}_-] \hat{b}_- + \hat{b}_+^\dagger [\hat{b}_-, \hat{b}_-] = \hat{b}_+^\dagger, & [\hat{j}_-, \hat{b}_-] &= [\hat{b}_-^\dagger \hat{b}_+, \hat{b}_-] = [\hat{b}_-^\dagger, \hat{b}_-] \hat{b}_+ + \hat{b}_-^\dagger [\hat{b}_+, \hat{b}_-] = 0 \end{aligned}$$

いま  $A^\dagger(\eta) = -A(\eta)$  となる恣意的なパラメータ  $A(\eta) \equiv \eta \hat{j}_+ - \eta^* \hat{j}_-$  を考えると

$$[A(\eta), \hat{b}_+] = -\eta^* \hat{b}_-, \quad [A(\eta), \hat{b}_-] = \eta \hat{b}_+$$

だから

$$\begin{aligned} e^{A \hat{b}_+^\dagger} e^{-A} &= \hat{b}_+^\dagger + [A, \hat{b}_+^\dagger] + \frac{1}{2} [A, [A, \hat{b}_+^\dagger]] + \cdots + \frac{1}{n!} [A, [A, \cdots [A, [A, \hat{b}_+^\dagger] \cdots]] + \cdots \\ &= \hat{b}_+^\dagger - \eta^* \hat{b}_- + \frac{1}{2} (-\eta^*) \eta \hat{b}_+^\dagger + \cdots \\ &= \left(1 - \frac{1}{2} |\eta|^2 + \frac{1}{4} |\eta|^4 + \cdots\right) \hat{b}_+^\dagger - \left(\eta^* - \frac{1}{3!} \eta^* |\eta|^2 + \cdots\right) \hat{b}_- \\ &= \cos |\eta| \hat{b}_+^\dagger - \frac{\eta^*}{|\eta|} \sin |\eta| \hat{b}_- \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} e^{A \hat{b}_-^\dagger} e^{-A} &= \hat{b}_-^\dagger + [A, \hat{b}_-^\dagger] + \frac{1}{2} [A, [A, \hat{b}_-^\dagger]] + \cdots + \frac{1}{n!} [A, [A, \cdots [A, [A, \hat{b}_-^\dagger] \cdots]] + \cdots \\ &= \hat{b}_-^\dagger + \eta \hat{b}_+ + \frac{1}{2} \eta (-\eta^* \hat{b}_-^\dagger) + \cdots \\ &= \left(1 - \frac{1}{2} |\eta|^2 + \frac{1}{4} |\eta|^4 + \cdots\right) \hat{b}_-^\dagger + \left(\eta - \frac{1}{3!} \eta |\eta|^2 + \cdots\right) \hat{b}_+ \\ &= \cos |\eta| \hat{b}_-^\dagger + \frac{\eta}{|\eta|} \sin |\eta| \hat{b}_+ \end{aligned}$$

$e^{-i\theta \hat{j}_y} = \exp -\frac{\theta}{2} (\hat{j}_+ - \hat{j}_-)$  だから、この関係式で  $\eta = -\theta/2$  と置換して

$d_{m'm}^l$  を計算すると一般的な行列要素は次のように得られる。



$$\begin{aligned}
& d_{m'm}^l(\theta) \\
&= \langle jm' | e^{-i\theta \hat{j}_y} | jm \rangle \\
&= \frac{1}{\sqrt{(j+m)!(j-m)!}} \langle jm' | \exp -\frac{\theta}{2}(\hat{j}_+ - \hat{j}_-)(\hat{b}_+^\dagger)^{j+m}(\hat{b}_-^\dagger)^{j-m} | \psi_0 \rangle \\
&= \frac{1}{\sqrt{(j+m)!(j-m)!}} \langle jm' | (\cos \frac{\theta}{2} \hat{b}_+^\dagger + \sin \frac{\theta}{2} \hat{b}_-^\dagger)^{j+m} (\cos \frac{\theta}{2} \hat{b}_-^\dagger - \sin \frac{\theta}{2} \hat{b}_+^\dagger)^{j-m} | \psi_0 \rangle \\
&= \frac{1}{\sqrt{(j+m)!(j-m)!}} \langle jm' | (\sum_k {}_{j+m}C_k (\cos \frac{\theta}{2} \hat{b}_+^\dagger)^{j+m-k} (\sin \frac{\theta}{2} \hat{b}_-^\dagger)^k) (\sum_{k'} {}_{j-m}C_{k'} (\cos \frac{\theta}{2} \hat{b}_-^\dagger)^{j-m-k'} (-\sin \frac{\theta}{2} \hat{b}_+^\dagger)^{k'}) | \psi_0 \rangle \\
&= \sqrt{\frac{(j+m)!(j-m)!}{(j+m-k)!k!(j-m'-k)!(k-m+m')!}} \sum_k \frac{(j+m)!}{(j+m-k)!k!} \cdot \frac{(j-m)!(-1)^{k-m+m'}}{(j-m'-k)!(k-m+m')!} \left(\cos \frac{\theta}{2}\right)^{2j+m-m'-2k} \left(\sin \frac{\theta}{2}\right)^{2k-m+m'} \\
&= \sum_k \frac{\sqrt{(j+m)!(j-m)!(j+m)!(j-m')}}{(j+m-k)!k!(j-m'-k)!(k-m+m')!} (-1)^{k-m+m'} \left(\cos \frac{\theta}{2}\right)^{2j+m-m'-2k} \left(\sin \frac{\theta}{2}\right)^{2k-m+m'} \quad (130)
\end{aligned}$$

Ref.: [http://www.th.phys.titech.ac.jp/~oka/lectures/Other\\_lectures/Rotational\\_group](http://www.th.phys.titech.ac.jp/~oka/lectures/Other_lectures/Rotational_group)

Wigner-Eckart の定理で保証されるように任意のベクトル演算子を角運動量演算子と同様のボソン演算子で (同じ群の要素である限りは同じ係数を用いて) 構成することができるはずである。実際、双極子演算子と球面調和関数の関係から  $1/\sqrt{(2j+1)(2j+3)} = \chi_1$  と置くと次のように定義した演算子

$${}_1\hat{r}_+ = \chi_1 (i\hat{b}_+^\dagger)^2, \quad {}_1\hat{r}_- = \chi_1 (\hat{b}_-^\dagger)^2, \quad {}_1\hat{r}_z = \chi_1 \hat{b}_+^\dagger \hat{b}_-^\dagger \quad (131)$$

は (57) 式によってそれぞれ関係式

$$\begin{aligned}
\langle j+1 \ m+1 | {}_1\hat{r}_+ | jm \rangle &= \langle j+1 \ m+1 | \hat{x} + i\hat{y} | jm \rangle \\
\langle j+1 \ m-1 | {}_1\hat{r}_- | jm \rangle &= \langle j+1 \ m-1 | \hat{x} - i\hat{y} | jm \rangle \\
\langle j+1 \ m | {}_1\hat{r}_z | jm \rangle &= \langle j+1 \ m | \hat{z} | jm \rangle
\end{aligned}$$

を満たす。角運動量演算子を用いた等価演算子は偶数次しか適用できないが奇数次をボーズ演算子で書き下しておくとも便利である。一般的な多重極子放射の強度計算や結晶場はボーズ演算子の代数的な処理に帰着され  $(\hat{b}_-^\dagger)^a (\hat{b}_+^\dagger)^b (\hat{b}_+^\dagger)^c (\hat{b}_-^\dagger)^d$  の値を求めればよいことになる。特に結晶場においては  $f$  電子系の 6 次の項が 1 番次数が高く、数値解析などで積分計算の計算コストを下げる場合に便利になるため積分の一覧を求めておく。

計算例として等価演算子が使えない 5 次について代数的に積分値を求めたものを載せておく。

煩雑なのでこの節ではこれ以降演算子の”^”は省略する。  
 改めて、(57),(58) 式に現れる  $b_+, b_-$  は次の交換関係を満たす。

$$[b_+, b_+^\dagger] = 1 \quad , \quad [b_-, b_-^\dagger] = 1 \quad , \quad \text{その他は可換}$$

また数演算子  $b^\dagger b$  との整合性から vacuum-state  $|\psi_0\rangle$  に対して消滅演算子は

$$b_+|0\rangle = b_-|0\rangle = 0 \tag{132}$$

いま交換関係を用いて消滅演算子がすべて作用した後、生成演算子が作用するような形に書き直す操作を  $\mathcal{N}$ 、単純に可換として同様の形に書き直す操作を  $:$  で表すとす。例えば

$$(bb^\dagger)^2 = bb^\dagger bb^\dagger$$

という演算子に関してこのふたつの操作は

$$\begin{aligned} \mathcal{N}[bb^\dagger bb^\dagger] &= b^\dagger b^\dagger bb + 3b^\dagger b + 1 \\ :bb^\dagger bb^\dagger: &= b^\dagger b^\dagger bb \end{aligned}$$

であり、演算子の積  $f(b)$  に関して一般には  $\mathcal{N}[f(b)] \neq :f(b):$  となる。

ボソン演算子の計算は  $\mathcal{N}$  を求める問題である。以下この操作をここでは正規化と呼ぶことにする。

具体的に  $bb^\dagger bb^\dagger$  を計算してみると

$$\begin{aligned} &\mathcal{N}[bb^\dagger bb^\dagger] \\ &= :bb^\dagger b^\dagger: + :bb^\dagger b^\dagger: + :bb^\dagger b^\dagger: + :bb^\dagger b^\dagger: \\ &+ :bb^\dagger b^\dagger: + :bb^\dagger b^\dagger: + :bb^\dagger b^\dagger: \\ &= (b^\dagger)^2 b^2 + 4b^\dagger b + 2 \end{aligned}$$

一般的な演算子をこのように逐一展開するのは現実的ではない。

次のような特殊な場合は展開した係数は Stirling 数そのものであることが知られている。

$$\mathcal{N}[(b^\dagger b)^n]$$

は次のように定義される Stirling 数

$$S(n+1, k) = kS(n, k) + S(n, k-1) \quad , \quad S(n, 0) = \delta_{n0} \quad , \quad S(n, k) = 0 \quad (k > n) \quad (133)$$

によって

$$\mathcal{N}[(b^\dagger b)^n] = \sum_{k=1}^n S(n, k) b^k (b^\dagger)^k \quad (134)$$

まず  $\mathcal{N}[b(b^\dagger)^k] \equiv \mathcal{F}(k)$  を考えると、これは

$$\mathcal{F}(k+1) = \mathcal{N}[(b^\dagger)^k + b^\dagger b (b^\dagger)^k] = (b^\dagger)^k + b^\dagger \mathcal{F}(k) \quad (135)$$

だから形式的に  $b^\dagger$  を数として扱えば

$$\frac{\mathcal{F}(k)}{(b^\dagger)^k} = \frac{1}{b^\dagger} + \frac{\mathcal{F}(k-1)}{(b^\dagger)^{k-1}} = \frac{2}{b^\dagger} + \frac{\mathcal{F}(k-2)}{(b^\dagger)^{k-2}} = \dots = \frac{k-1}{b^\dagger} + \frac{\mathcal{F}(1)}{b^\dagger} = \frac{k-1}{b^\dagger} + \frac{1+b^\dagger b}{b^\dagger} \quad (136)$$

$$\Leftrightarrow \mathcal{F}(k) = k(b^\dagger)^{k-1} + (b^\dagger)^k b \quad (137)$$

この結果を用いて

$$\begin{aligned} \mathcal{N}[(b^\dagger b)^{n+1}] &= \sum_{k=1}^{n+1} S(n+1, k) (b^\dagger)^k (b)^k \\ &= \sum_{k=1}^n S(n, k) b^\dagger b (b^\dagger)^k (b)^k \\ &= \sum_{k=1}^n S(n, k) b^\dagger (k(b^\dagger)^{k-1} + (b^\dagger)^k b) (b)^k \\ &= \sum_{k=1}^n k S(n, k) (b^\dagger)^k b^k + \sum_{k=2}^{n+1} S(n, k-1) (b^\dagger)^k b^k \\ &= \sum_{k=1}^{n+1} (k S(n, k) + S(n, k-1)) (b^\dagger)^k b^k \end{aligned}$$

これによって展開係数が (133) 式で定められる Stirling 数そのものだとわかる。

また (135)、(136) と同様の手順によって次の関係式も容易に得られる。

$$\mathcal{N}[b^k b^\dagger] = k(b)^{k-1} + b^\dagger(b)^k \quad (138)$$

$$\mathcal{F}(l, k) \equiv \mathcal{N}[(b)^l (b^\dagger)^k] \quad (139)$$

とおくと

$$\mathcal{F}(l, k) = \sum_{i=0}^l \binom{l-1}{i} \frac{k!}{(k-i)!} \mathcal{F}(k-i) b^{l-i-1} \quad (140)$$

実際、 $\mathcal{N}[b^2 (b^\dagger)^k] = k\mathcal{F}(k-1) + \mathcal{F}(k)b$  であることと合わせて二項係数の恒等式を用いると

$$\begin{aligned} b \mathcal{F}(l, k) &= \sum_{i=0}^l \binom{l-1}{i} \frac{k!}{(k-i)!} b \mathcal{F}(k-i) b^{l-i-1} \\ &= \sum_{i=0}^l \binom{l-1}{i} \frac{k!}{(k-i)!} \{(k-i)\mathcal{F}(k-i-1) + \mathcal{F}(k-i)b\} b^{l-i-1} \\ &= \sum_{i=1}^l \binom{l-1}{i-1} \frac{k!}{(k-i)!} \mathcal{F}(k-i) b^{l-i} + \sum_{i=0}^{l-1} \binom{l-1}{i} \frac{k!}{(k-i)!} \mathcal{F}(k-i) b^{l-i} \\ &= \sum_{i=0}^l \binom{l}{i} \frac{k!}{(k-i)!} \mathcal{F}(k-i) b^{l-i} \\ &= \mathcal{F}(l+1, k) \end{aligned}$$

より正確には  $\mathcal{F}(k-i) = (k-i)(b^\dagger)^{k-i-1} + (b^\dagger)^{k-i}b$  を代入した次の形で表す。

$$\mathcal{F}(l, k) = \sum_{i=0}^l \binom{l}{i} \frac{k!}{(k-i)!} (b^\dagger)^{k-i} b^{l-i} \quad (141)$$

ある演算子  $\mathcal{A}$  がボソン演算子で書き下せたとするとその期待値  $\langle \mathcal{A} \rangle$  は

$$\langle \mathcal{A} \rangle = \langle j' m' | \sum_i c_i f_i(b, b^\dagger) | j m \rangle = \sum_i c_i \langle \psi_0 | (b_-)^{j'-m'} (b_+)^{j'+m'} f_i(b, b^\dagger) (b_+^\dagger)^{j+m} (b_-^\dagger)^{j-m} | \psi_0 \rangle$$

これを見てわかるように期待値（つまり積分値）が非自明に有限の値をもつ  $jj'mm'$  の組み合わせはボソン演算子の形によって判定されることになる。

次のようにボソン演算子を置換することで Stirling 数の幾つかの性質を導出する際に有用である。

$$b^\dagger = x \equiv X \quad (142)$$

$$b = \frac{d}{dx} \equiv D \quad (143)$$

これを (134) 式に代入して右辺から  $x^m$  を作用させると

$$m^n = \sum_{k=1}^n S(n, k) \frac{m!}{(m-k)!} \quad (144)$$

これにより直ちに  $S(n, n) = 1$  などがわかる。 $x^m$  の代わりに  $e^x$  を作用させた関係式

$$\left(x \frac{d}{dx}\right)^n \sum_{k=0}^{\infty} \frac{x^k}{k!} = \sum_{k=0}^{\infty} k^n \frac{x^k}{k!} = e^x \sum_{k=1}^n S(n, k) x^n$$

によってベル多項式  $B(n, k)$ 、ベル数  $B(n)$  は次のように書かれる。

$$B(n, x) = \sum_{k=1}^n S(n, k) x^k = e^{-x} \sum_{k=0}^{\infty} k^n \frac{x^k}{k!}, \quad B(n) = \frac{1}{e} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{k^n}{k!} \quad (145)$$

また Cauchy product rule

$$F(x) \cdot G(x) = \sum_{n=0}^{\infty} f_n \frac{x^n}{n!} \cdot \sum_{n=0}^{\infty} g_n \frac{x^n}{n!} = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{k=0}^n \binom{n}{k} f_n g_{n-k} \frac{x^n}{n!} \quad (146)$$

を用いると (145) 式から

$$\sum_{k=1}^n S(n, k) x^k = \sum_{k=0}^{\infty} k^n \frac{x^k}{k!} \cdot \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-x)^k}{k!} = \sum_{k=1}^n \sum_{j=1}^k \binom{k}{j} (-1)^{k-j} \frac{x^k}{k!} \quad (147)$$

となり係数を比較すると次の表式が得られる。

$$S(n, k) = \frac{1}{k!} \sum_{j=1}^k \binom{k}{j} (-1)^{k-j} j^n \quad (148)$$

それぞれ指数型母関数表示を与えると

$$\sum_{n=0}^{\infty} B(n, x) \frac{\lambda^n}{n!} = e^{-x} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{k=0}^{\infty} k^n \frac{x^k}{k!} \frac{\lambda^n}{n!} = e^{-x} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{x^k}{k!} \sum_{n=0}^{\infty} k^n \frac{\lambda^n}{n!} = e^{-x} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{x^k}{k!} e^{k\lambda} = e^{(e^\lambda - 1)x} \quad (149)$$

$$e^{x(e^\lambda - 1)} = 1 + \sum_{n=0}^{\infty} \left( \sum_{k=1}^n S(n, k) x^k \right) \frac{\lambda^n}{n!} = 1 + \sum_{k=1}^{\infty} \left( \sum_{n=k}^{\infty} S(n, k) \frac{\lambda^n}{n!} \right) x^k$$

指数部分の展開係数と比較して

$$\sum_{n=k}^{\infty} S(n, k) \frac{\lambda^n}{n!} = \frac{(e^\lambda - 1)^k}{k!} \quad (150)$$

ベル多項式の性質を幾つか挙げると、再び (146) 式を用いて

$$\begin{aligned} \sum_{n=0}^{\infty} B(n, x+y) \frac{\lambda^n}{n!} &= e^{x(e^\lambda - 1)} e^{y(e^\lambda - 1)} \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} B(n, x) \frac{\lambda^n}{n!} \sum_{n=0}^{\infty} B(n, y) \frac{\lambda^n}{n!} \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \left( \sum_{k=0}^n \binom{n}{k} B(k, y) B(n-k, x) \right) \frac{\lambda^n}{n!} \end{aligned}$$

これより次の関係式を得る。

$$B(n, x+y) = \sum_{k=0}^n \binom{n}{k} B(k, y) B(n-k, x) \quad (151)$$

同様にして

$$\begin{aligned}
\sum_{n=0}^{\infty} B(n+1, x) \frac{\lambda^n}{n!} &= \frac{\partial}{\partial \lambda} G(\lambda, x) \\
&= \sum_{n=0}^{\infty} B(n, x) \frac{\lambda^n}{n!} e^\lambda \\
&= \sum_{n=0}^{\infty} B(n, x) \frac{\lambda^n}{n!} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\lambda^n}{n!} \\
&= \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{k=0}^n \binom{n}{k} B(k, x) \frac{\lambda^n}{n!}
\end{aligned}$$

$$\rightarrow \quad B(n+1, x) = \sum_{k=0}^n \binom{n}{k} B(k, x) \quad (152)$$

次のような演算子の正規化によって拡張した Stirling 数  $S_{\mathbf{r}, \mathbf{s}}(k)$  を以下のように定義する。

$$\mathcal{H}_{\mathbf{r}, \mathbf{s}} = (b^\dagger)^{r_m} b^{s_m} (b^\dagger)^{r_{m-1}} b^{s_{m-1}} \dots (b^\dagger)^{r_1} b^{s_1} \quad (153)$$

$$\mathcal{N}[\mathcal{H}_{\mathbf{r}, \mathbf{s}}] = (b^\dagger)^{d_m} \sum_{k=s_1}^{s_1+s_2+\dots+s_m} S_{\mathbf{r}, \mathbf{s}}(k) (b^\dagger)^k b^k \quad \left( d_m = \sum_{i=1}^m (r_i - s_i) > 0 \right) \quad (154)$$

この  $S_{\mathbf{r}, \mathbf{s}}(k)$  は  $S_{\mathbf{r}, \mathbf{s}}(k) = 0$  ( $k < s_1$ ,  $s_1 + \dots + s_m < k$ ) を満たす。

拡張したベル多項式  $B_{\mathbf{r}, \mathbf{s}}(x)$  は次のように定義する。

$$B_{\mathbf{r}, \mathbf{s}}(x) = \sum_{k=s_1}^{s_1+s_2+\dots+s_m} S_{\mathbf{r}, \mathbf{s}}(k) x^k \quad (155)$$

$\mathbf{r} \uplus r_{m+1} = (r_1, r_2, \dots, r_m, r_{m+1})$ 、 $\mathbf{s} \uplus s_{m+1} = (s_1, s_2, \dots, s_m, s_{m+1})$   
と表すと  $S_{\mathbf{r}, \mathbf{s}}(k)$  に関して (141) 式の結果を用いれば

$$\begin{aligned}
& (b^\dagger)^{d_{m+1}} \sum_{k=s_1}^{s_1+\dots+s_{m+1}} S_{\mathbf{r}\uplus r_{m+1}, \mathbf{s}\uplus s_{m+1}}(k) (b^\dagger)^k b^k \\
&= \mathcal{N}[\mathcal{H}_{\mathbf{r}\uplus r_{m+1}, \mathbf{s}\uplus s_{m+1}}] \\
&= (b^\dagger)^{r_{m+1}} b^{s_{m+1}} (b^\dagger)^{d_m} \sum_{k=s_1}^{s_1+\dots+s_m} S_{\mathbf{r}, \mathbf{s}}(k) (b^\dagger)^k b^k \\
&= (b^\dagger)^{r_{m+1}} \sum_{k=s_1}^{s_1+\dots+s_m} S_{\mathbf{r}, \mathbf{s}}(k) b^{s_{m+1}} (b^\dagger)^{d_m+k} b^k \\
&= (b^\dagger)^{r_{m+1}} \sum_{k=s_1}^{s_1+\dots+s_m} S_{\mathbf{r}, \mathbf{s}}(k) \sum_{j=0}^{s_{m+1}} \binom{s_{m+1}}{j} \frac{(d_m+k)!}{(d_m+k-j)!} (b^\dagger)^{d_m+k-j} b^{s_{m+1}+k-j} \\
&= (b^\dagger)^{d_{m+1}} \sum_{j=0}^{s_{m+1}} \binom{s_{m+1}}{j} \sum_{k=s_1}^{s_1+\dots+s_m} S_{\mathbf{r}, \mathbf{s}}(k) \frac{(d_m+k)!}{(d_m+k-j)!} (b^\dagger)^{s_{m+1}+k-j} b^{s_{m+1}+k-j} \\
&= (b^\dagger)^{d_{m+1}} \sum_{j=0}^{s_{m+1}} \binom{s_{m+1}}{j} \sum_{k=s_1+s_{m+1}-j}^{s_1+\dots+s_{m+1}-j} S_{\mathbf{r}, \mathbf{s}}(k-s_{m+1}+j) \frac{(d_m+k-s_{m+1}+j)!}{(d_m+k-s_{m+1})!} (b^\dagger)^k b^k \\
&= (b^\dagger)^{d_{m+1}} \sum_{j=0}^{s_{m+1}} \binom{s_{m+1}}{j} \sum_{k=s_1}^{s_1+\dots+s_m} S_{\mathbf{r}, \mathbf{s}}(k-j) \frac{(d_m+k-j)!}{(d_m+k-s_{m+1})!} (b^\dagger)^k b^k \\
&= (b^\dagger)^{d_{m+1}} \sum_{k=s_1}^{s_1+\dots+s_m} \sum_{j=0}^{s_{m+1}} \binom{s_{m+1}}{j} S_{\mathbf{r}, \mathbf{s}}(k-j) \frac{(d_m+k-j)!}{(d_m+k-s_{m+1})!} (b^\dagger)^k b^k
\end{aligned}$$

となり次の漸化式が導かれる。

$$S_{\mathbf{r}\uplus r_{m+1}, \mathbf{s}\uplus s_{m+1}}(k) = \sum_{j=0}^{s_{m+1}} \binom{s_{m+1}}{j} S_{\mathbf{r}, \mathbf{s}}(k-j) \frac{(d_m+k-j)!}{(d_m+k-s_{m+1})!} \quad (156)$$

再び (142)、(143) 式で置き換えた (154) 式に  $x^j$  を作用させることで

$$\prod_{i=1}^m \frac{(d_{i-1}+j)!}{(d_{i-1}+j-s_i)!} = \sum_{k=s_1}^{s_1+\dots+s_m} S_{\mathbf{r}, \mathbf{s}}(k) \frac{j!}{(j-k)!} \quad (157)$$



が得られる。つまり  $S_{\mathbf{r},\mathbf{s}}(k)$  は多項式  $\prod_{i=0}^m (d_{i-1} + x)! / (d_{i-1} + x - s_i)!$  を基底  $x, x(x-1), x(x-1)(x-2), \dots$  で展開した係数を意味する。同様に  $e^x$  を作用させると

$$\begin{aligned}
x^{d_m} e^x \sum_{k=s_1}^{s_1+\dots+s_m} S_{\mathbf{r},\mathbf{s}}(k) x^k &= \mathcal{N}[\mathcal{H}_{\mathbf{r},\mathbf{s}}] e^x \\
&= x^{r_m} \left(\frac{d}{dx}\right)^{s_m} \dots x^{r_2} \left(\frac{d}{dx}\right)^{s_2} x^{r_1} \left(\frac{d}{dx}\right)^{s_1} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{x^n}{n!} \\
&= \sum_{n=s_1}^{\infty} \frac{n!}{(n-s_1)!} \frac{(n+r_1-s_1)!}{(n+r_1-s_1-s_2)!} \dots \frac{(n+d_{m-1})!}{(n+d_{m-1}-s_m)!} x^{n+d_m} \frac{1}{n!} \\
&= x^{d_m} \sum_{n=s_1}^{\infty} \left( \prod_{i=1}^m \frac{(n+d_{i-1})!}{(n+d_{i-1}-s_i)!} \right) \frac{x^n}{n!}
\end{aligned}$$

(155) 式に関して次の表式を得る。

$$B_{\mathbf{r},\mathbf{s}}(x) = e^{-x} \sum_{n=s_1}^{\infty} \left( \prod_{i=1}^m \frac{(n+d_{i-1})!}{(n+d_{i-1}-s_i)!} \right) \frac{x^n}{n!} \quad (158)$$

これは (146) 式から直ちに

$$\begin{aligned}
\sum_{n=s_1}^{s_1+\dots+s_m} S_{\mathbf{r},\mathbf{s}}(n) x^n &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-x)^n}{n!} \sum_{n=s_1}^{\infty} \left( \prod_{i=1}^m \frac{(n+d_{i-1})!}{(n+d_{i-1}-s_i)!} \right) \frac{x^n}{n!} \\
&= \sum_{n=s_1}^{s_1+\dots+s_m} \sum_{k=0}^n \binom{n}{k} \prod_{i=1}^m \frac{(n+d_{i-1})!}{(n+d_{i-1}-s_i)!} \frac{(-1)^{n-k}}{n!} x^n
\end{aligned}$$

がわかるので係数を比較して次の表式を得る。

$$S_{\mathbf{r},\mathbf{s}}(n) = \frac{1}{n!} \sum_{k=0}^n \binom{n}{k} (-1)^{n-k} \prod_{i=1}^m \frac{(n+d_{i-1})!}{(n+d_{i-1}-s_i)!} \quad (159)$$

(154) 式の  $d_m < 0$  の場合も議論はほとんど変わらない。正規化によって次の形に書かれるとする。

$$\mathcal{N}[\mathcal{H}_{\mathbf{r},\mathbf{s}}] = \sum_{k=r_m}^{r_1+r_2+\dots+r_m} S_{\mathbf{r},\mathbf{s}}(k)(b^\dagger)^k b^{k-d_m} \quad (160)$$

$\bar{\mathbf{r}} = (r_m, \dots, r_2, r_1)$ 、 $\bar{\mathbf{s}} = (s_m, \dots, s_2, s_1)$  を導入すると

$$\begin{aligned} \sum_{k=r_m}^{r_1+r_2+\dots+r_m} S_{\mathbf{r},\mathbf{s}}(k)(b^\dagger)^k b^{k-d_m} &= \left( ((b^\dagger)^{r_m} b^{s_m} (b^\dagger)^{r_{m-1}} b^{s_{m-1}} \dots (b^\dagger)^{r_1} b^{s_1})^\dagger \right)^\dagger \\ &= ((b^\dagger)^{r_1} b^{s_1} (b^\dagger)^{r_2} b^{s_2} \dots (b^\dagger)^{r_m} b^{s_m})^\dagger \\ &= \left( (b^\dagger)^{-d_m} \sum_{k=r_m}^{r_1+r_2+\dots+r_m} S_{\bar{\mathbf{s}},\bar{\mathbf{r}}}(k)(b^\dagger)^k b^k \right)^\dagger \\ &= \sum_{k=r_m}^{r_1+r_2+\dots+r_m} S_{\bar{\mathbf{s}},\bar{\mathbf{r}}}(k)(b^\dagger)^k b^{k-d_m} \end{aligned}$$

となり  $S_{\mathbf{r},\mathbf{s}}(k) = S_{\bar{\mathbf{s}},\bar{\mathbf{r}}}(k)$  が成立する。

またベル多項式に関しても  $\mathbf{r} \rightarrow \bar{\mathbf{s}}$ 、 $\mathbf{s} \rightarrow \bar{\mathbf{r}}$  として同様に  $\bar{d}_m = -d_m > 0$  の場合に帰着される。

次のような演算子の正規化をもって一般化された Stirling 数  $S_{r,s}(n, k)$  とベル多項式  $B_{r,s}(n, x)$  を与える。

$$\mathcal{N}[\mathcal{H}_{r,s}^n] = \mathcal{N}[(b^\dagger)^r b^s]^n = (b^\dagger)^{n(r-s)} \sum_{k=s}^{ns} S_{r,s}(n, k)(b^\dagger)^k b^k \quad (161)$$

$$B_{r,s}(n, x) = \sum_{k=s}^{ns} S_{r,s}(n, k)x^k \quad (162)$$

これらは明らかに次の関係を満たす。

$$S_{r,s}(0, 0) = 1 \quad (163)$$

$$S_{r,s}(n, k) = 0 \quad (k < s, ns < k) \quad (164)$$

$$B_{r,s}(0, x) = 1 \quad (165)$$

これは  $r_i = r$ 、 $s_i = s$ 、 $m = n$  の場合だから前述の結果から以下の関係式を得る。

$$S_{r,s}(n+1, k) = \sum_{j=0}^s \binom{s}{j} S_{r,s}(n, k-j) \frac{(n(r-s) + k - j)!}{(n(r-s) + k - s)!} \quad (166)$$

$$\prod_{i=0}^{n-1} \frac{(i(r-s) + j)!}{(i(r-s) + j - s)!} = \sum_{k=s}^{ns} S_{r,s}(n, k) \frac{j!}{(j-k)!} \quad (167)$$

$$B_{r,s}(n, x) = e^{-x} \sum_{k=s}^{\infty} \left( \prod_{i=0}^{n-1} \frac{(k + i(r-s))!}{(k + i(r-s) - s)!} \right) \frac{x^k}{k!} \quad (168)$$

$$S_{r,s}(n, k) = \frac{1}{k!} \sum_{j=0}^k \binom{k}{j} (-1)^{k-j} \prod_{i=0}^{n-1} \frac{(k + i(r-s))!}{(k + i(r-s) - s)!} \quad (169)$$

厳密には次のような演算子によって  
定義する数  ${}_{t,u}S_{r,s}(n, k)$  と多項式  ${}_{t,u}B_{r,s}(n, x)$  によって実用的な表現を得る。

$$\mathcal{N}[{}_{t,u}\mathcal{H}_{r,s}^n] = \mathcal{N}[b^t ((b^\dagger)^r b^s)^n (b^\dagger)^u] = (b^\dagger)^{n(r-s)-t+u} \sum_{k=s+t}^{ns+t} {}_{t,u}S_{r,s}(n, k) (b^\dagger)^k b^k \quad (170)$$

$${}_{t,u}B_{r,s}(n, x) = \sum_{k=s+t}^{ns+t} {}_{t,u}S_{r,s}(n, k) x^k \quad (171)$$

前述の方法と同様に (142)、(143) 式の関係を用いて  $e^x$  を作用させて次の結果を得る。

$$\begin{aligned} & x^{n(r-s)-t+u} e^x \sum_{k=s+t}^{ns+t} {}_{t,u}S_{r,s}(n, k) x^k \\ &= \left[ \left( \frac{d}{dx} \right)^t (x^r \frac{d}{dx^s})^n x^u \right] \sum_{k=0}^{\infty} \frac{x^k}{k!} \\ &= x^{n(r-s)-t+u} \sum_{k=0}^{\infty} \left( \prod_{i=0}^n \frac{(u+k+i(r-s))!}{(u+k+i(r-s)-s)!} \right) \frac{(u+k+n(r-s)-s)!}{(u+k+n(r-s)-t)!} \frac{x^k}{k!} \end{aligned}$$

$${}_{t,u}B_{r,s}(n, x) = e^{-x} \sum_{k=0}^{\infty} \left( \prod_{i=0}^n \frac{(u+k+i(r-s))!}{(u+k+i(r-s)-s)!} \right) \frac{(u+k+n(r-s)-s)!}{(u+k+n(r-s)-t)!} \frac{x^k}{k!} \quad (172)$$

$${}_{t,u}S_{r,s}(n, k) = \frac{1}{k!} \sum_{j=0}^k \binom{k}{j} (-1)^{k-j} \left( \prod_{i=0}^n \frac{(u+k+i(r-s))!}{(u+k+i(r-s)-s)!} \right) \frac{(u+k+n(r-s)-s)!}{(u+k+n(r-s)-t)!} \quad (173)$$

これらは一般化された Stirling 数、ベル多項式と類似して次の性質をもつ。

$${}_{t,u}S_{r,s}(n, k) = {}_{u,t}S_{s,r}(n, k) \quad , \quad {}_{t,u}B_{r,s}(n, x) = {}_{u,t}B_{s,r}(n, x) \quad (174)$$

これによって

$$\langle j'm' | \left( (b_+^\dagger)^{r^+} (b_+)^{s^+} \right)^{n^+} \left( (b_-^\dagger)^{r^-} (b_-)^{s^-} \right)^{n^-} | jm \rangle = \frac{j'+m', j+m S_{r^+,s^+}(n^+, 0) \cdot j'-m', j-m S_{r^-,s^-}(n^-, 0)}{\sqrt{(j+m)!(j-m)!(j'+m')!(j'-m')!}} \quad (175)$$

を得る。(173) 式とこの表式から明らかに  $n(r-s) - t + u = 0$  となる  $n, r, s, t, u$  の組が積分値を与える。すなわち

$$2(j-j') + n^+(r^+ - s^+) + n^-(r^- - s^-) = 0 \quad (176)$$

$$2(m-m') + n^+(r^+ - s^+) - n^-(r^- - s^-) = 0 \quad (177)$$

となる  $jj'mm'$  の組だけを考えれば十分であることが示される。この条件は重要なので別の形で後述する。またこの結果は  $n$  次の対称な演算子の期待値は  $m = m'$ 、 $n$  次の反対称な演算子の期待値は  $j = j'$  以外の積分値を持たないことを意味する。(57) 式で表わされるように角運動量演算子は 1 次のボソン演算子を用いた最も単純な反対称演算子である。

(前述の例は  $r^+ = r^- = s^+ = s^-$  なら  $j' + m' = j + m$  かつ  $j' - m' = j - m$  である。)

(173)、(174) 式を使って最終的な表式は次のようになる。

$$\begin{aligned}
& \langle j' m' | \left( (b_+^\dagger)^{r^+} (b_+)^{s^+} \right)^{n^+} \left( (b_-^\dagger)^{r^-} (b_-)^{s^-} \right)^{n^-} | j m \rangle \\
&= \left( \prod_{i^+=0}^{n^+-1} \prod_{i^-=0}^{n^--1} \frac{(j+m+i^+(r^+-s^+))!}{(j+m+i^+(r^+-s^+)-s^+)!} \frac{(j-m+i^-(r^- -s^-))!}{(j-m+i^-(r^- -s^-)-s^-)!} \right) \\
&\times \sqrt{\frac{(j+m+n^+(r^+-s^+))!(j-m+n^-(r^- -s^-))!}{(j+m)!(j-m)!}} \delta_{j', j+\frac{1}{2}(n^+(r^+-s^+)+n^-(r^- -s^-))} \delta_{m', m+\frac{1}{2}(n^+(r^+-s^+)-n^-(r^- -s^-))} \\
& \tag{178}
\end{aligned}$$

単純な例では、 $r^+ = s^+$ 、 $r^- = s^-$  なら  $n$  によらず  $j = j'$ 、 $m = m'$  だから  $n^+ = k$ 、 $n^- = n - k$  として

$$\begin{aligned}
& \langle j' m' | \left( (b_+^\dagger)^{s^+} (b_+)^{s^+} \right)^k \left( (b_-^\dagger)^{s^-} (b_-)^{s^-} \right)^{n-k} | j m \rangle = \left( \frac{(j+m)!}{(j+m-s^+)!} \right)^k \left( \frac{(j-m)!}{(j-m-s^-)!} \right)^{n-k} \\
&\rightarrow \langle j' m' | \left( \frac{1}{2} (b_+^\dagger)^{s^+} (b_+)^{s^+} \pm \frac{1}{2} (b_-^\dagger)^{s^-} (b_-)^{s^-} \right)^n | j m \rangle \\
&= \frac{1}{2^n} \sum_{k=0}^n \binom{n}{k} (\pm 1)^{n-k} \langle j' m' | \left( (b_+^\dagger)^{s^+} (b_+)^{s^+} \right)^k \left( (b_-^\dagger)^{s^-} (b_-)^{s^-} \right)^{n-k} | j m \rangle \\
&= \frac{1}{2^n} \sum_{k=0}^n \binom{n}{k} \left( \frac{(j+m)!}{(j+m-s^+)!} \right)^k \left( \pm \frac{(j-m)!}{(j-m-s^-)!} \right)^{n-k} \\
&= \left( \frac{1}{2} \frac{(j+m)!}{(j+m-s^+)!} \pm \frac{1}{2} \frac{(j-m)!}{(j-m-s^-)!} \right)^n
\end{aligned}$$

$s^+ = s^- = n = 1$  は (57) 式の結果そのものである。

例えば  $n^+ = n^- = n$ 、 $r^+ = s^- = \omega + d$ 、 $r^- = s^+ = \omega$  の場合

$$\begin{aligned}
& \langle j' m' | \left( (b_+^\dagger)^{\omega+d} (b_+)^{\omega} (b_-^\dagger)^{\omega} (b_-)^{\omega+d} \right)^n | j m \rangle \\
&= \left( \prod_{i=0}^{n-1} \frac{(j+m+id)!(j-m-id)!}{(j+m+id-\omega)!(j-m-(i+1)d-\omega)!} \right) \sqrt{\frac{(j+m+nd)!(j-m-nd)!}{(j+m)!(j-m)!}} \\
& \tag{179}
\end{aligned}$$

$\omega = d = 1$  なら

$$\langle j'm' | \left( (b_+^\dagger)^2 b_+ b_-^\dagger (b_-)^2 \right)^n | jm \rangle = \frac{(j+m+n-1)!(j-m-1)!}{(j-m-n-1)!(j+m-1)!} \sqrt{\frac{(j+m+n)!(j-m)!}{(j+m)!(j-m-n)!}}$$

さらに  $n = 1$  なら

$$\langle j'm' | (b_+^\dagger)^2 b_+ b_-^\dagger (b_-)^2 | jm \rangle = (j+m)(j-m-1) \sqrt{(j+m+1)(j-m)}$$

これは確かに  $(b_+^\dagger)^2 b_+ b_-^\dagger (b_-)^2 = -2b_+^\dagger b_+ j_+ + (j_+)^2 j_-$  の結果と一致している。

当然だが  $n = 1$ 、 $\omega = 0$ 、 $d = 1$  としたものと、 $n^+ \leftrightarrow n^-$ 、 $r^+ \leftrightarrow r^-$ 、 $s^+ \leftrightarrow s^-$  と置換した結果は  $j+m \leftrightarrow j-m$  と置き換えたものになるから (179) 式は

$$\langle j'm' | b_+^\dagger b_- | jm \rangle = \sqrt{(j+m+1)(j-m)} = \langle j'm' | j_+ | jm \rangle$$

$$\langle j'm' | b_-^\dagger b_+ | jm \rangle = \sqrt{(j-m+1)(j+m)} = \langle j'm' | j_- | jm \rangle$$

となり (57) 式の結果と一致する。

等価演算子に関して、いくつか具体的に比例係数を見てみる。  
ルジャンドル陪多項式  $P_l^m$  と球面調和関数  $Y_l^m$  の関係はここでは次のように書く。

$$Y_l^m(\theta, \phi) = (-1)^{\frac{m+|m|}{2}} \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}} P_l^{|m|}(\cos\theta) e^{im\phi} \quad (180)$$

$$\equiv K_{l,m} P_l^{|m|} e^{im\phi} \quad (181)$$

$$\begin{cases} (2l+1) \cos \theta P_l^m = (l-m+1)P_{l+1}^m + (l+m)P_{l-1}^m \\ (2l+1) \sin \theta P_l^{m-1} = P_{l+1}^m - P_{l-1}^m \\ (l-m) \cos \theta P_l^m + \sin \theta P_l^{m+1} = (l+m)P_{l-1}^m \end{cases}$$

$$\Rightarrow \begin{cases} (2l+1) z \frac{Y_l^m}{K_{l,m}} = (l-|m|+1) \frac{Y_{l+1}^m}{K_{l+1,m}} + (l+|m|) \frac{Y_{l-1}^m}{K_{l-1,m}} \\ (2l+1)(x+iy) \frac{Y_l^{m-1}}{K_{l,m-1}} = \frac{Y_{l+1}^m}{K_{l+1,m}} - \frac{Y_{l-1}^m}{K_{l-1,m}} \\ (l-|m|) z \frac{Y_l^m}{K_{l,m}} + (x-iy) \frac{Y_l^{m+1}}{K_{l,m+1}} = (l+|m|) \frac{Y_{l-1}^m}{K_{l-1,m}} \end{cases}$$

$\langle j'm'|r_z^2|jm\rangle$  をルジャンドル陪多項式の漸化式から直接計算すると

$$z^2 P_j^m = \frac{(j-m+1)(j-m+2)}{(2j+1)(2j+3)} P_{j+2}^m + \left( \frac{(j-m+1)(j+m+1)}{(2j+1)(2j+3)} + \frac{(j-m)(j+m)}{(2j-1)(2j+1)} \right) P_j^m + \frac{(j+m)(j+m-1)}{(2j-1)(2j+1)} P_{j-2}^m \quad (182)$$

だから

$$\langle j'm'|r_z^2|jm\rangle = \frac{(j-m+1)(j+m+1)}{(2j+1)(2j+3)} + \frac{(j-m)(j+m)}{(2j-1)(2j+1)} \quad (183)$$

これは演算子で書き下せば

$${}_j r_z^2 = \frac{(b_+^\dagger b_+ b_-^\dagger b_-)^\dagger}{(2j+1)(2j+3)} + \frac{b_+^\dagger b_+ b_-^\dagger b_-}{(2j-1)(2j+1)} \quad (184)$$

$z^2$  に関して次の結果を得る。(同じ基底の期待値ではない)

$$\langle z^2 \rangle - \langle z \rangle^2 = \frac{(j+m)(j-m)}{(2j+1)(2j-1)} \quad (185)$$

$$\langle 3z^2 - r^2 \rangle = \frac{-2}{(2j-1)(2j+3)} (3m^2 - j(j+1)) \quad (186)$$

これによって結晶場  $V_2^0$  一電子等価演算子の比例係数  $\frac{-2}{(2j-1)(2j+3)}$  を得る。

$\langle {}_j r_z^4 \rangle$  に関しては (182) 式の関係を再び用いて積分値が残る部分だけ抜き出すと

$$\begin{aligned} & z^4 P_j^m \\ \rightarrow & \left( \frac{(j-m+1)(j+m+1)}{(2j+1)(2j+3)} + \frac{(j-m)(j+m)}{(2j-1)(2j+1)} \right)^2 P_j^m \\ & + \frac{(j+m+1)(j+m+2)(j-m+2)(j-m+1)}{(2j+1)(2j+3)^2(2j+5)} P_j^m + \frac{(j+m-1)(j+m)(j-m)(j-m-1)}{(2j+1)(2j-1)^2(2j-3)} P_j^m \end{aligned} \quad (187)$$

同様に演算子で書くと

$$\begin{aligned} {}_j r_z^4 = & \left( \frac{\overline{b_+^\dagger b_+ b_-^\dagger b_-}}{(2j+1)(2j+3)} + \frac{b_+^\dagger b_+ b_-^\dagger b_-}{(2j-1)(2j+1)} \right)^2 \\ & + \frac{\overline{(b_+^\dagger)^2 b_+^2 (b_-^\dagger)^2 b_-^2}}{(2j+1)(2j+3)^2(2j+5)} + \frac{(b_+^\dagger)^2 b_+^2 (b_-^\dagger)^2 b_-^2}{(2j+1)(2j-1)^2(2j-3)} \end{aligned} \quad (188)$$

$z^2$  に関して

$$\langle z^4 \rangle - \langle z^2 \rangle^2 = \frac{(j+m+1)(j+m+2)(j-m+2)(j-m+1)}{(2j+1)(2j+3)^2(2j+5)} + \frac{(j+m-1)(j+m)(j-m)(j-m-1)}{(2j+1)(2j-1)^2(2j-3)} \quad (189)$$



$n > 1$  に関しては帰納的に

$$\begin{aligned}
{}_j r_z^{2n} &= ((b_+^\dagger)^n b_+^n (b_-^\dagger)^n b_-^n)^\dagger \frac{(2j-1)!!}{(2j+1+2n)!!} \frac{(2j+1)!!}{(2j+3+2n)!!} \\
&\quad + (b_+^\dagger)^n b_+^n (b_-^\dagger)^n b_-^n \frac{(2j+1-2n)!!}{(2j-1)!!} \frac{(2j-1-2n)!!}{(2j+1)!!} + \sum_{k=1}^{n-1} {}_j r_z^{2(n-k)} {}_j r_z^{2k} \quad (190)
\end{aligned}$$

である。

$$\begin{aligned}
\langle 1 - z^2 \rangle &= 1 - \frac{(j-m+1)(j+m-1)}{(2j+1)(2j+3)} - \frac{(j-m)(j+m)}{(2j-1)(2j+1)} \\
&= \frac{(j-m+1)(j-m+2)}{(2j+3)(2j+1)} - \frac{(j+m)(j+m+1)}{(2j-1)(2j+1)} \\
&= \langle x^2 + y^2 \rangle
\end{aligned}$$

また積分値が存在するなら（次の式において  $n = 2\tilde{n}$  の場合）

$$\begin{aligned}
&\int F(\theta) \cos^n \phi \overline{Y_j^{m'}} Y_j^m d\theta d\phi \\
&= \int \int_{\frac{3}{2}\pi}^{-\frac{\pi}{2}} F(\theta) \cos^n \left(\frac{\pi}{2} - \phi\right) \overline{K_{j,m'} P_j^{m'} e^{im'(\frac{\pi}{2}-\phi)}} K_{j,m} P_j^m e^{im(\frac{\pi}{2}-\phi)} d\theta d\left(\frac{\pi}{2} - \phi\right) \\
&= (-1)^{m-m'} \int \int_{-\frac{1}{2}\pi}^{\pi} F(\theta) \sin^n(\phi) Y_j^m \overline{Y_j^{m'}} d\theta d\phi + (-1)^{m-m'} \int \int_{\pi}^{\frac{3}{2}\pi} F(\theta) \sin^n(\phi) Y_j^m \overline{Y_j^{m'}} d\theta d\phi \\
&= (-1)^{m-m'} \int \int_{-\frac{1}{2}\pi}^{\pi} F(\theta) \sin^n(\phi) Y_j^m \overline{Y_j^{m'}} d\theta d\phi \\
&\quad + (-1)^{m-m'} \int \int_{-\pi}^{-\frac{1}{2}\pi} F(\theta) \sin^n(\phi) K_{j,m} P_j^m e^{im(\phi-2\pi)} \overline{K_{j,m'} P_j^{m'} e^{im'(\phi-2\pi)}} d\theta d\phi \\
&= (-1)^{m-m'} \int F(\theta) \sin^n \phi Y_j^m \overline{Y_j^{m'}} d\theta d\phi \quad (191)
\end{aligned}$$

この結果により直ちに

$${}_{j,m,m}r_x^2 = {}_{j,m,m}r_y^2 = \frac{(j-m+1)(j-m+2)}{2(2j+3)(2j+1)} - \frac{(j+m)(j+m+1)}{2(2j-1)(2j+1)} \quad (192)$$

$$\int \sin^2 \theta (\cos \phi + i \sin \phi)^2 \overline{Y_j^{m'}} Y_j^m d\theta d\phi = 2(-1)^{m-m'} \langle x^2 \rangle + 2i \langle xy \rangle \quad (193)$$

再び漸化式を用いて  $(x-iy)^2$  の期待値に関して

$$(x-iy)^2 \frac{Y_j^{m+1}}{K_{j,m+1}} \rightarrow - \left( \frac{1}{(2j-1)(2j+1)} + \frac{1}{(2j+1)(2j+3)} \right) (j+m)(j-m)(j+m+1)(j-m+1) \frac{Y_j^{m-1}}{K_{j,m-1}} \quad (194)$$

複素共役をとって直接係数を得る。

$${}_{j,m+1,m-1}r_+^2 = {}_{j,m-1,m+1}r_-^2 = - \frac{2}{(2j-1)(2j+3)} j_+^2 = - \frac{2}{(2j-1)(2j+3)} (j_-^\dagger)^2 \quad (195)$$

ボソン演算子の係数は等価演算子の比例係数そのものだから結晶場  $V_4^m$  においては結果に

$$\frac{6}{(2j-3)(2j-1)(2j+3)(2j+5)} \quad (196)$$

をかければよい。同様の手順で結果だけ書く（後述の一覧参照）と  $V_6^m$  の係数は

$$\frac{20}{(2j-5)(2j-3)(2j-1)(2j+3)(2j+5)(2j+7)} \quad (197)$$

漸化式を用いると次の有用な関係が容易に導かれる。

$$\langle {}_{j,m}r_z^{2n} \rangle = \sum_{j'} \langle {}_{j',m}r_z^n \rangle^2 \quad (198)$$

また、ほぼ自明な結果として次のように書くことができる。

$${}_{j+n,m}r_z^n = \sqrt{\frac{(2j-1)!!(2j+1)!!}{(2j+2n-1)!!(2j+2n+1)!!}} (b_+^\dagger b_-^\dagger)^n \quad (199)$$

$z^{2n}$ の係数は結晶場  $V_{2n}^0$  の等価演算子の比例係数  $a_{2n}^0$  そのものである。等価演算子で置換できる場合は計算の詳細を簡略化して  $z^{2n}$  比例係数の一般的な表式を求めることができる。具体的にはボーズ演算子を1として係数を決定すればよい。 ${}_{j,m}z^n$  を Schwinger 表示をしたときの係数の和を  $a_n^k$  と表すと  ${}_{z\chi_i}^{-1} \equiv \sqrt{(2j-1+2i)(2j+1+2i)}$  ( $i = j - j'$ ,  $i = -n$  を  $k = 0$  とする) とした係数により

$$a_{n+1}^k = a_n^{k-1} z\chi_{-(n+1)+2k} + a_n^k z\chi_{-n+2k} \quad (200)$$

$$a_1^0 = z\chi_0 = \frac{1}{\sqrt{(2j-1)(2j+1)}} \quad (201)$$

$$a_1^1 = z\chi_1 = \frac{1}{\sqrt{(2j+1)(2j+3)}} \quad (202)$$

$$a_n^0 = \prod_{i=-n+1}^0 z\chi_i = \sqrt{\frac{(2j-2n-1)!!(2j-2n+1)!!}{(2j-1)!!(2j+1)!!}} \quad (203)$$

$$a_n^n = \prod_{i=1}^n z\chi_i = \sqrt{\frac{(2j-1)!!(2j+1)!!}{(2j+2n-1)!!(2j+2n+1)!!}} \quad (204)$$

を満たす。次の恒等式

$$\begin{aligned} & \frac{\binom{n}{k-1}}{2j+2k-1-2n} + \frac{\binom{n}{k}}{2j+2k+1} \\ = & \frac{n!}{k!(n-k+1)!} \frac{k(2j+2k+1) + (n-k+1)(2j+2k-1-2n)}{(2j+2k-1-2n)(2j+2k+1)} \\ = & \binom{n+1}{k} \frac{2j+4k-1-2n}{(2j+2k-1-2n)(2j+2k+1)} \end{aligned} \quad (205)$$

を解の一部として次のように  $a_n^k$  を再定義する。

$$a_n^k = \binom{n}{k} \frac{\tilde{a}_n^k}{(2j+2k+1)(2j+2k+1-2n)} \quad (206)$$

少々強引ではあるが解は比較的簡単に推測できる。計算過程でこの恒等式が成立するためには

$$\begin{aligned} \frac{\tilde{a}_n^k}{(2j+2k+1-2n)} z^{\lambda-n+2k} &= \frac{\tilde{a}_n^{k-1}}{(2j+2k-1)} z^{\lambda-(n+1)+2k} \\ \Leftrightarrow \frac{\tilde{a}_n^k}{\tilde{a}_n^{k-1}} &= \frac{2j+2k+1-2n}{2j+2k-1} \sqrt{\frac{2j-2n+4k+1}{2j-2n+4k-3}} \end{aligned} \quad (207)$$

となることが必要である。これを用いて

$$\frac{\tilde{a}_n^k}{\tilde{a}_n^0} = \frac{\tilde{a}_n^k}{\tilde{a}_n^{k-1}} \frac{\tilde{a}_n^{k-1}}{\tilde{a}_n^{k-2}} \cdots \frac{\tilde{a}_n^1}{\tilde{a}_n^0} = \frac{(2j+2k+1-2n)!!(2j-1)!!}{(2j-2n+1)!!(2j+2k-1)!!} \sqrt{\frac{2j-2n+4k+1}{2j-2n+1}} \quad (208)$$

$\tilde{a}_n^0 = (2j+1)(2j+1-2n)a_n^0$  だから解は次の形をしていなければならない。

$$\begin{aligned} &a_n^k \\ &= \binom{n}{k} \frac{(2j+1)(2j+1-2n)}{(2j+2k+1)(2j+2k+1-2n)} \frac{(2j+2k+1-2n)!!(2j-1)!!}{(2j-2n+1)!!(2j+2k-1)!!} \\ &\quad \times \sqrt{\frac{2j-2n+4k+1}{2j-2n+1} \frac{(2j-2n-1)!!(2j-2n+1)!!}{(2j-1)!!(2j+1)!!}} \\ &= \binom{n}{k} \frac{(2j-2n+2k-1)!!}{(2j+2k+1)!!} \sqrt{(2j+1)(2j-2n+4k+1)} \end{aligned} \quad (209)$$

実際これが求めるものである。特に等価演算子が成立する  $n = 2\tilde{n}$  のとき

$$a_{2\tilde{n}}^{\tilde{n}} = \frac{(2\tilde{n})! (2j - 2\tilde{n} - 1)!!}{(\tilde{n}!)^2 (2j + 2\tilde{n} + 1)!!} (2j + 1) \quad (210)$$

は結晶場  $V_{2n}^0$  の比例係数  $(-1)^{\tilde{n}} \alpha_{2\tilde{n}}$  そのものであり、いわゆる Stevens 係数の一般的な表示である。

繰り返すが等価演算子に不要でも奇数次の演算子を書き下すことは有用である。ボーズ演算子を用いて  ${}_z\chi_i \rightarrow {}_z\hat{\chi}_i^+ = \frac{b_+^\dagger b_-^\dagger}{\sqrt{(2j-1+2i)(2j+1+2i)}}$ 、 ${}_z\hat{\chi}_i^- = \frac{b_+ b_-}{\sqrt{(2j-1+2i)(2j+1+2i)}}$  と定義し直すと

$$\mathcal{A}_{n+1,k}^z = \mathcal{A}_{n,k-1}^z {}_z\hat{\chi}_{-(n+1)+2k}^- + \mathcal{A}_{n,k}^z {}_z\hat{\chi}_{-n+2k}^- \quad (211)$$

$$\mathcal{A}_{1,0}^z = {}_z\hat{\chi}_0^- = \frac{b_+ b_-}{\sqrt{(2j-1)(2j+1)}} \quad (212)$$

$$\mathcal{A}_{1,1}^z = {}_z\hat{\chi}_1^+ = \frac{b_+^\dagger b_-^\dagger}{\sqrt{(2j+1)(2j+3)}} \quad (213)$$

$$\mathcal{A}_{n,0}^z = \prod_{i=-n+1}^0 {}_z\hat{\chi}_i^- = \sqrt{\frac{(2j-2n-1)!!(2j-2n+1)!!}{(2j-1)!!(2j+1)!!}} (b_+ b_-)^n \quad (214)$$

$$\mathcal{A}_{n,n}^z = \prod_{i=1}^n {}_z\hat{\chi}_i^+ = \sqrt{\frac{(2j-1)!!(2j+1)!!}{(2j+2n-1)!!(2j+2n+1)!!}} (b_+^\dagger b_-^\dagger)^n \quad (215)$$

$${}_j\mathcal{A}_{n,k}^z = ({}_{j-n+2k}\mathcal{A}_{n,n-k}^z)^\dagger \quad (216)$$

$\langle {}_j\mathcal{A}_{n,k}^z \rangle = \langle j-n+2k m | r_z^n | j m \rangle$  だから前述した  ${}_{j',m}r_z^3$  の表現は次のようにして得られる。

$$\begin{aligned}
\mathcal{A}_{3,1}^z &= \hat{\chi}_{-1}^+ \hat{\chi}_{-1}^- \hat{\chi}_0^- + \hat{\chi}_0^- \hat{\chi}_0^+ \hat{\chi}_0^- + \hat{\chi}_0^- \hat{\chi}_1^- \hat{\chi}_1^+ \\
&= \frac{1}{\sqrt{(2j-1)(2j+1)}} \left( \frac{b_+^\dagger b_+^2 b_-^\dagger b_-^2}{(2j-3)(2j-1)} + \frac{b_+ b_+^\dagger b_+ b_- b_-^\dagger b_-}{(2j-1)(2j+1)} + \frac{b_+^2 b_+^\dagger b_-^2 b_-^\dagger}{(2j+1)(2j+3)} \right)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\mathcal{A}_{3,2}^z &= \hat{\chi}_2^- \hat{\chi}_2^+ \hat{\chi}_1^+ + \hat{\chi}_1^+ \hat{\chi}_1^- \hat{\chi}_1^+ + \hat{\chi}_1^- \hat{\chi}_0^+ \hat{\chi}_0^+ \\
&= \frac{1}{\sqrt{(2j+1)(2j+3)}} \left( \frac{(b_+^\dagger)^2 b_+ (b_-^\dagger)^2 b_-}{(2j-1)(2j+1)} + \frac{b_+^\dagger b_+ b_+^\dagger b_-^\dagger b_- b_-^\dagger}{(2j+1)(2j+3)} + \frac{b_+ (b_+^\dagger)^2 b_-^2 (b_-^\dagger)^2}{(2j+3)(2j+5)} \right)
\end{aligned}$$

例えば5次の表現  $j', m r_z^5$  は

$$\begin{aligned}
\mathcal{A}_{5,3}^z &= \hat{\chi}_2^- \hat{\chi}_3^- \hat{\chi}_3^+ \hat{\chi}_2^+ \hat{\chi}_1^+ + \hat{\chi}_2^- \hat{\chi}_2^+ \hat{\chi}_2^- \hat{\chi}_2^+ \hat{\chi}_1^+ + \hat{\chi}_1^+ \hat{\chi}_1^- \hat{\chi}_2^- \hat{\chi}_2^+ \hat{\chi}_1^+ + \hat{\chi}_2^- \hat{\chi}_2^+ \hat{\chi}_1^+ \hat{\chi}_1^- \hat{\chi}_1^+ + \hat{\chi}_1^+ \hat{\chi}_1^- \hat{\chi}_1^+ \hat{\chi}_1^- \hat{\chi}_1^+ \\
&\quad + \hat{\chi}_1^+ \hat{\chi}_0^+ \hat{\chi}_0^- \hat{\chi}_1^- \hat{\chi}_1^+ + \hat{\chi}_2^- \hat{\chi}_2^+ \hat{\chi}_1^+ \hat{\chi}_0^+ \hat{\chi}_0^- + \hat{\chi}_1^+ \hat{\chi}_1^- \hat{\chi}_1^+ \hat{\chi}_0^+ \hat{\chi}_0^- + \hat{\chi}_1^+ \hat{\chi}_0^+ \hat{\chi}_0^- \hat{\chi}_0^+ \hat{\chi}_0^- + \hat{\chi}_1^+ \hat{\chi}_0^+ \hat{\chi}_1^- \hat{\chi}_1^- \hat{\chi}_0^-
\end{aligned}$$

で得られる。(70)、(71)式を用いて漸化式を次のように変形すると

$$\begin{aligned}
& z \frac{(\hat{b}_+^\dagger)^{j+m} (\hat{b}_-^\dagger)^{j-m}}{\sqrt{(j+m)!(j-m)!}} |\psi_0\rangle \\
&= \frac{j-m+1}{2j+1} \frac{K_{j,m}}{K_{j+1,m}} \frac{(\hat{b}_+^\dagger)^{j+m+1} (\hat{b}_-^\dagger)^{j-m+1}}{\sqrt{(j+m+1)!(j-m+1)!}} |\psi_0\rangle + \frac{j+m}{2j+1} \frac{K_{j,m}}{K_{j-1,m}} \frac{(\hat{b}_+^\dagger)^{j+m-1} (\hat{b}_-^\dagger)^{j-m-1}}{\sqrt{(j+m-1)!(j-m-1)!}} |\psi_0\rangle \\
&\Leftrightarrow z b_+^\dagger b_-^\dagger |j-1, m\rangle = \frac{(b_+^\dagger)^2 (b_-^\dagger)^2}{\sqrt{(2j+1)(2j+3)}} |j-1, m\rangle + \frac{(j-1+1)^2 - m^2}{\sqrt{(2j-1)(2j+1)}} |j-1, m\rangle \\
&\Leftrightarrow z b_+^\dagger b_-^\dagger |j-1, m\rangle = \frac{b_+^\dagger b_+^\dagger b_+^\dagger b_-^\dagger}{\sqrt{(2j+1)(2j+3)}} |j-1, m\rangle + \frac{b_+ b_- b_+^\dagger b_-^\dagger}{\sqrt{(2j-1)(2j+1)}} |j-1, m\rangle
\end{aligned}$$

係数を比較して演算子の関係式  $z \rightarrow {}_z\hat{\chi}_1^+ + {}_z\hat{\chi}_0^-$  が求まる。

$r_+^n$  に関しても同様の方法で演算子に書き直すと

$$\begin{aligned}
& (x + iy) \frac{(\hat{b}_+^\dagger)^{j+m-1} (\hat{b}_-^\dagger)^{j-m-1}}{\sqrt{(j+m-1)!(j-m-1)!}} |\psi_0\rangle \\
= & \frac{1}{2j+1} \frac{K_{j,m-1}}{K_{j+1,m}} \frac{(\hat{b}_+^\dagger)^{j+m+1} (\hat{b}_-^\dagger)^{j-m+1}}{\sqrt{(j+m+1)!(j-m+1)!}} |\psi_0\rangle - \frac{1}{2j+1} \frac{K_{j,m-1}}{K_{j-1,m}} \frac{(\hat{b}_+^\dagger)^{j+m-1} (\hat{b}_-^\dagger)^{j-m-1}}{\sqrt{(j+m-1)!(j-m-1)!}} |\psi_0\rangle \\
\rightleftharpoons & (x + iy) (b_+^\dagger)^2 \sqrt{(j-1-m+2)(j-1-m+1)} |j-1 m\rangle = \\
& \frac{(b_+^\dagger)^2 (b_-^\dagger)^2 \sqrt{(j-1+m+1)(j-1+m+2)}}{\sqrt{(2j+1)(2j+3)}} |j-1 m\rangle \\
& - \frac{(j-1-m+1)(j-1-m+2) \sqrt{(j-1+m+1)(j-1+m+2)}}{\sqrt{(2j-1)(2j+1)}} |j-1 m\rangle \\
\rightleftharpoons & (x + iy) (b_+^\dagger)^2 (b_-^\dagger)^2 |j-1 m\rangle = \frac{(b_+^\dagger)^2 (b_-^\dagger)^2 (b_+^\dagger)^2}{\sqrt{(2j+1)(2j+3)}} |j-1 m\rangle - \frac{(b_+^\dagger)^2 b_-^2 (b_-^\dagger)^2}{\sqrt{(2j-1)(2j+1)}} |j-1 m\rangle
\end{aligned}$$

$\langle j, m | \mathcal{A}_{n,k}^+ \rangle = \langle j-n+2k m+n |_{j', m'} r_+^n | j m \rangle$  と表すとこれは

$$\mathcal{A}_{1,0}^+ = \frac{b_-^2}{\sqrt{(2j-1)(2j+1)}} \quad (217)$$

$$\mathcal{A}_{1,1}^+ = -\frac{(b_+^\dagger)^2}{\sqrt{(2j+1)(2j+3)}} \quad (218)$$

これより次のように係数  ${}_+\chi_i^\pm$  を定義すると

$$+\hat{\chi}_i^+ = -\frac{(b_+^\dagger)^2}{\sqrt{(2j-1+2i)(2j+1+2i)}} \quad , \quad +\hat{\chi}_i^- = \frac{b_-^2}{\sqrt{(2j-1+2i)(2j+1+2i)}} \quad (219)$$

${}_{j,m}\mathcal{A}_{n,k}^+$  に関する演算子の漸化式などは

$$\mathcal{A}_{n+1,k}^+ = \mathcal{A}_{n,k-1}^+ + \hat{\chi}_{-(n+1)+2k}^+ + \mathcal{A}_{n,k}^+ + \hat{\chi}_{-n+2k}^- \quad (220)$$

$$\mathcal{A}_{n,0}^+ = \prod_{i=-n+1}^0 +\hat{\chi}_i^- = \sqrt{\frac{(2j-2n-1)!!(2j-2n+1)!!}{(2j-1)!!(2j+1)!!}} (b_-)^{2n} \quad (221)$$

$$\mathcal{A}_{n,n}^+ = \prod_{i=1}^n +\hat{\chi}_i^+ = (-1)^n \sqrt{\frac{(2j-1)!!(2j+1)!!}{(2j+2n-1)!!(2j+2n+1)!!}} (b_+^\dagger)^{2n} \quad (222)$$

$${}_j\mathcal{A}_{n,k}^+ = ({}_{j-n+2k}\mathcal{A}_{n,n-k}^+)^{\dagger} \quad (223)$$

$b_+$  と  $b_-$  は可換だから  $z^n$  のときより簡単に結果が求まり、一般的な表示は

$$\begin{aligned} \mathcal{A}_{n,k}^+ &= (-1)^k a_n^k b_-^{2n-2k} (b_+^\dagger)^{2k} \\ &= (-1)^k \binom{n}{k} \frac{(2j-2n+2k-1)!!}{(2j+2k+1)!!} \sqrt{(2j+1)(2j-2n+4k+1)} b_-^{2n-2k} (b_+^\dagger)^{2k} \end{aligned} \quad (224)$$

$$\begin{aligned} &\langle {}_{j,m}\mathcal{A}_{n,k}^+ \rangle \\ &= (-1)^k \binom{n}{k} \frac{(2j-2n+2k-1)!!}{(2j+2k+1)!!} \sqrt{\frac{(j-m)!(j+m+2k)}{(j+m)!(j-m-2n+2k)!}} \sqrt{(2j+1)(2j-2n+4k+1)} \end{aligned} \quad (225)$$

$r_-^n$  に関しても同様にして



$$\begin{aligned}
& (x - iy) \frac{(\hat{b}_+^\dagger)^{j+m+1}(\hat{b}_-^\dagger)^{j-m-1}}{\sqrt{(j+m+1)!(j-m-1)!}} |\psi_0\rangle \\
&= \frac{(j+m)(j+m+1)}{2j+1} \frac{K_{j,m+1}}{K_{j-1,m}} \frac{(\hat{b}_+^\dagger)^{j+m-1}(\hat{b}_-^\dagger)^{j-m-1}}{\sqrt{(j+m-1)!(j-m-1)!}} |\psi_0\rangle \\
&\quad - \frac{(j-m)(j-m+1)}{2j+1} \frac{K_{j,m+1}}{K_{j+1,m}} \frac{(\hat{b}_+^\dagger)^{j+m+1}(\hat{b}_-^\dagger)^{j-m+1}}{\sqrt{(j+m+1)!(j-m+1)!}} |\psi_0\rangle \\
&\Leftrightarrow (x - iy) (b_+^\dagger)^2 |j-1, m\rangle = \frac{(j+m)(j+m+1)}{\sqrt{(2j-1)(2j+1)}} |j-1, m\rangle - \frac{(b_+^\dagger)^2 (b_-^\dagger)^2}{\sqrt{(2j+1)(2j+3)}} |j-1, m\rangle \\
&\Leftrightarrow (x - iy) (b_+^\dagger)^2 |j-1, m\rangle = \frac{b_+^2 (b_+^\dagger)^2}{\sqrt{(2j-1)(2j+1)}} |j-1, m\rangle - \frac{(b_+^\dagger)^2 (b_-^\dagger)^2}{\sqrt{(2j+1)(2j+3)}} |j-1, m\rangle
\end{aligned}$$

$\langle j, m | \mathcal{A}_{n,k}^- \rangle = \langle j-n+2k, m-n | j', m', r_-^n | j, m \rangle$  と表すとこれは

$$\mathcal{A}_{1,0}^- = -\frac{b_+^2}{\sqrt{(2j-1)(2j+1)}} \quad (226)$$

$$\mathcal{A}_{1,1}^- = \frac{(b_-^\dagger)^2}{\sqrt{(2j+1)(2j+3)}} \quad (227)$$

これより次のように係数  $-\hat{\chi}_i^\pm$  を定義すると

$$-\hat{\chi}_i^+ = \frac{(b_-^\dagger)^2}{\sqrt{(2j-1+2i)(2j+1+2i)}} \quad , \quad -\hat{\chi}_i^- = -\frac{b_+^2}{\sqrt{(2j-1+2i)(2j+1+2i)}} \quad (228)$$

${}_{j,m} \mathcal{A}_{n,k}^-$  に関する演算子の漸化式などは

$$\mathcal{A}_{n+1,k}^- = \mathcal{A}_{n,k-1}^- - \hat{\chi}_{-(n+1)+2k}^+ + \mathcal{A}_{n,k}^- - \hat{\chi}_{-n+2k}^- \quad (229)$$

$$\mathcal{A}_{n,0}^- = \prod_{i=-n+1}^0 -\hat{\chi}_i^- = (-1)^n \sqrt{\frac{(2j-2n-1)!!(2j-2n+1)!!}{(2j-1)!!(2j+1)!!}} (b_+)^{2n} \quad (230)$$

$$\mathcal{A}_{n,n}^- = \prod_{i=1}^n -\hat{\chi}_i^+ = \sqrt{\frac{(2j-1)!!(2j+1)!!}{(2j+2n-1)!!(2j+2n+1)!!}} (b_-^\dagger)^{2n} \quad (231)$$

$${}_j\mathcal{A}_{n,k}^- = ({}_{j-n+2k}\mathcal{A}_{n,n-k}^-)^\dagger \quad (232)$$

このときも演算子の計算は簡単になって

$$\begin{aligned} \mathcal{A}_{n,k}^- &= (-1)^{n-k} a_n^k b_+^{2n-2k} (b_-^\dagger)^{2k} \\ &= (-1)^{n-k} \binom{n}{k} \frac{(2j-2n+2k-1)!!}{(2j+2k+1)!!} \sqrt{(2j+1)(2j-2n+4k+1)} b_+^{2n-2k} (b_-^\dagger)^{2k} \end{aligned} \quad (233)$$

$$\begin{aligned} &\langle j,m|\mathcal{A}_{n,k}^- \rangle \\ &= (-1)^{n-k} \binom{n}{k} \frac{(2j-2n+2k-1)!!}{(2j+2k+1)!!} \sqrt{\frac{(j+m)!(j-m+2k)}{(j-m)!(j+m-2n+2k)!}} \sqrt{(2j+1)(2j-2n+4k+1)} \end{aligned} \quad (234)$$

$n = 2\tilde{n}$  のとき明らかに演算子の係数は等価演算子の比例係数そのものである。  
すなわち  $(-1)^{\tilde{n}} \langle jm \pm n | \sin^{2\tilde{n}} \theta e^{\pm 2\tilde{n}i\phi} | jm \rangle / \langle jm \pm n | (j_\pm)^{2\tilde{n}} | jm \rangle$  で求めるのが簡単である。

((68) 式の補足)  $n^+ = n^- = 1$  の場合、 $b_+^\dagger \rightleftharpoons b_+$ 、 $b_-^\dagger \rightleftharpoons b_-$  と演算子を入れ替えた期待値は (68) 式と美しい関連性があるので示しておく。次の Vandermonde の恒等式

$$\sum_{k=0}^n \binom{p}{k} \binom{q}{n-k} = \binom{p+q}{n} \quad (235)$$

(  $(1+x)^p(1+x)^q = \sum_{k'=1}^p \binom{p}{k'} x^{k'} \sum_{k''=1}^q \binom{q}{k''} x^{k''}$  と  $(1+x)^{p+q} = \sum_{k=1}^{p+q} \binom{p+q}{k} x^k$  の係数を比較 )

を用いると前述の式 (141) で得たとおり  $b^s(b^\dagger)^r = \sum_{i=0}^s \binom{s}{i} \frac{r!}{(r-i)!} (b^\dagger)^{r-i} b^{s-i}$  だから (178) 式の結果から

$$\begin{aligned}
& \langle j'm' | (b_+)^{s^+} (b_+^\dagger)^{r^+} (b_-)^{s^-} (b_-^\dagger)^{r^-} | jm \rangle \\
&= \sum_{i=0}^{s^+} \binom{s^+}{i} \frac{r^+!}{(r^+-i)!} \sum_{i'=0}^{s^-} \binom{s^-}{i'} \frac{r^-!}{(r^--i')!} \langle j'm' | (b_+^\dagger)^{r^+-i} (b_+)^{s^+-i} (b_-^\dagger)^{r^--i'} (b_-)^{s^--i'} | jm \rangle \\
&= \sum_{i=0}^{s^+} \binom{s^+}{i} \frac{r^+!}{(r^+-i)!} \sum_{i'=0}^{s^-} \binom{s^-}{i'} \frac{r^-!}{(r^--i')!} \cdot \frac{(j+m)!}{(j+m-s^++i)!} \frac{(j-m)!}{(j-m-s^-+i')!} \\
&\quad \times \sqrt{\frac{(j+m+r^+-s^+)!(j-m+r^--s^-)!}{(j+m)!(j-m)!}} \delta_{j', j+\frac{1}{2}(n^+(r^+-s^+)+n^-(r^--s^-))} \delta_{m', m+\frac{1}{2}(n^+(r^+-s^+)-n^-(r^--s^-))} \\
&= (s^+!) \sum_{i=0}^{s^+} \binom{r^+}{i} \binom{j+m}{s^+-i} (s^-!) \sum_{i'=0}^{s^-} \binom{r^-}{i'} \binom{j-m}{s^--i'} \\
&\quad \times \sqrt{\frac{(j+m+r^+-s^+)!(j-m+r^--s^-)!}{(j+m)!(j-m)!}} \delta_{j', j+\frac{1}{2}(n^+(r^+-s^+)+n^-(r^--s^-))} \delta_{m', m+\frac{1}{2}(n^+(r^+-s^+)-n^-(r^--s^-))} \\
&= \frac{(j+m+r^+)!}{(j+m+r^+-s^+)!} \frac{(j-m+r^-)!}{(j-m+r^--s^-)!} \sqrt{\frac{(j+m+r^+-s^+)!(j-m+r^--s^-)!}{(j+m)!(j-m)!}} \\
&\quad \times \delta_{j', j+\frac{1}{2}(n^+(r^+-s^+)+n^-(r^--s^-))} \delta_{m', m+\frac{1}{2}(n^+(r^+-s^+)-n^-(r^--s^-))} \tag{236}
\end{aligned}$$

また  $r < s$  となるケースは次の結果を代わりに用いる。

$$\begin{aligned}
& \langle j'm' | \left( (b_+^\dagger)^{r^+} (b_+)^{s^+} \right)^{n^+} \left( (b_-^\dagger)^{r^-} (b_-)^{s^-} \right)^{n^-} | jm \rangle \\
&= \left( \langle j'm' | \left( (b_+^\dagger)^{r^+} (b_+)^{s^+} \right)^{n^+} \left( (b_-^\dagger)^{r^-} (b_-)^{s^-} \right)^{n^-} | jm \rangle \right)^\dagger \\
&= \langle jm | \left( (b_+^\dagger)^{s^+} (b_+)^{r^+} \right)^{n^+} \left( (b_-^\dagger)^{s^-} (b_-)^{r^-} \right)^{n^-} | j'm' \rangle
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \left( \prod_{i^+=0}^{n^+-1} \prod_{i^-=0}^{n^--1} \frac{(j' + m' + i^+(s^+ - r^+))!}{(j' + m' + i^+(s^+ - r^+) - r^+)!} \frac{(j' - m' + i^-(s^- - r^-))!}{(j' - m' + i^-(s^- - r^-) - r^-)!} \right) \\
&\times \sqrt{\frac{(j' + m' + n^+(s^+ - r^+))!(j' - m' + n^-(s^- - r^-))!}{(j' + m')!(j' - m')!}} \delta_{j', j + \frac{1}{2}(n^+(r^+ - s^+) + n^-(r^- - s^-))} \delta_{m', m + \frac{1}{2}(n^+(r^+ - s^+) - n^-(r^- - s^-))} \\
&= \left( \prod_{i^+=1}^{n^+} \prod_{i^-=1}^{n^-} \frac{(j + m + i^+(r^+ - s^+))!}{(j + m + i^+(r^+ - s^+) - r^+)!} \frac{(j - m + i^-(r^- - s^-))!}{(j - m + i^-(r^- - s^-) - r^-)!} \right) \\
&\times \sqrt{\frac{(j + m)!(j - m)!}{(j + m - n^+(s^+ - r^+))!(j - m - n^-(s^- - r^-))!}} \delta_{j', j + \frac{1}{2}(n^+(r^+ - s^+) + n^-(r^- - s^-))} \delta_{m', m + \frac{1}{2}(n^+(r^+ - s^+) - n^-(r^- - s^-))} \\
\end{aligned} \tag{237}$$

これらの変形は (176)、(177) 式を満たす限り  $b_+$  と  $b_-$  の部分で個別に処理して問題ない。例えば  $n^+ = n^- = 1$ 、 $b_+^\dagger \Leftrightarrow b_+$  と演算子を入れ替え  $r^+ < s^+$  かつ  $r^- > s^-$  の場合は以下ようになる。

$$\begin{aligned}
&\langle j' m' | (b_+)^{s^+} (b_+^\dagger)^{r^+} (b_-^\dagger)^{r^-} (b_-)^{s^-} | j m \rangle \\
&= \sum_{i=0}^{s^+} \binom{s^+}{i} \frac{r^+!}{(r^+ - i)!} \langle j' m' | (b_+^\dagger)^{r^+ - i} (b_+)^{s^+ - i} (b_-^\dagger)^{r^-} (b_-)^{s^-} | j m \rangle \\
&= \sum_{i=0}^{s^+} \binom{s^+}{i} \frac{r^+!}{(r^+ - i)!} \frac{(j + m + r^+ - s^+)!}{(j + m - s^+ + i)!} \frac{(j - m)!}{(j - m - s^-)!} \\
&\times \sqrt{\frac{(j + m)!(j - m + r^- - s^-)!}{(j + m + r^+ - s^+)!(j - m)!}} \delta_{j', j + \frac{1}{2}(n^+(r^+ - s^+) + n^-(r^- - s^-))} \delta_{m', m + \frac{1}{2}(n^+(r^+ - s^+) - n^-(r^- - s^-))} \\
&= (r^!) \sum_{i=0}^{s^+} \binom{s^+}{i} \binom{j + m + r^+ - s^+}{r^+ - i} \frac{(j - m)!}{(j - m - s^-)!} \sqrt{\frac{(j + m)!(j - m + r^- - s^-)!}{(j + m - (s^+ - r^+))!(j - m)!}} \\
&\quad \times \delta_{j', j + \frac{1}{2}(n^+(r^+ - s^+) + n^-(r^- - s^-))} \delta_{m', m + \frac{1}{2}(n^+(r^+ - s^+) - n^-(r^- - s^-))}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{(j+m+r^+)!}{(j+m)!} \sqrt{\frac{(j+m)!}{(j+m+r^+-s^+)!}} \frac{(j-m)!}{(j-m-s^-)!} \sqrt{\frac{(j-m+r^- - s^-)!}{(j-m)!}} \\
&\quad \times \delta_{j', j+\frac{1}{2}(n^+(r^+-s^+)+n^-(r^- - s^-))} \delta_{m', m+\frac{1}{2}(n^+(r^+-s^+)-n^-(r^- - s^-))}
\end{aligned} \tag{238}$$

注意として  $\langle z(x-iy) \rangle$  を求める際は、 $z(x-iy) \rightarrow \hat{r}_z \hat{r}_-$  と置換するだけでよい。後述する図(6.2)での  $\mathcal{A}_{n,k}$  の計算において赤線で示されるような経路を網羅する限り演算子の並びは  $z, +, -$  で任意である。  
すなわち

$$\langle z\chi_0^+ - \chi_0^- + z\chi_1^- - \chi_1^+ \rangle = \langle -\chi_0^+ z\chi_0^- + -\chi_1^- z\chi_1^+ \rangle = \langle z(x-iy) \rangle$$

例えば  $\langle xyz \rangle = \langle j'm' | \hat{x} \hat{y} \hat{z} | jm \rangle = -\frac{i}{4} \langle j'm' | r_+^2 r_z - r_-^2 r_z | jm \rangle \equiv \mathcal{A}_{3k}^{xyz}$  は次のように計算される。

$$4i\mathcal{A}_{30}^{xyz} = +\chi_{-2}^- + \chi_{-1}^- z\chi_0^- - -\chi_{-2}^- - \chi_{-1}^- z\chi_0^-$$

$$4i\mathcal{A}_{31}^{xyz} = +\chi_{-1}^+ + \chi_{-1}^- z\chi_0^- + +\chi_0^- + \chi_0^+ z\chi_0^- + +\chi_0^- + \chi_1^- z\chi_1^+ - (-\chi_{-1}^+ - \chi_{-1}^- z\chi_0^- + -\chi_0^- - \chi_0^+ z\chi_0^- + -\chi_0^- - \chi_1^- z\chi_1^+)$$

$$4i\mathcal{A}_{32}^{xyz} = +\chi_2^- + \chi_2^+ z\chi_1^+ + +\chi_1^+ + \chi_1^- z\chi_1^+ + +\chi_1^+ + \chi_0^+ z\chi_0^- - (-\chi_2^- - \chi_2^+ z\chi_1^+ + -\chi_1^+ - \chi_1^- z\chi_1^+ + -\chi_1^+ - \chi_0^+ z\chi_0^-)$$

$$4i\mathcal{A}_{33}^{xyz} = +\chi_3^+ + \chi_2^+ z\chi_1^+ - -\chi_3^+ - \chi_2^+ z\chi_1^+$$

左端の項を見てみると

	$r^+$	$s^+$	$r^-$	$s^-$	$j'$	$m'$
$b_+ b_-^5$	0	1	0	5	$j-3$	$m+2$
$(b_+^\dagger)^2 b_+ (b_-^\dagger)^2 b_-$	2	1	0	3	$j-1$	$m+2$
$(b_+^\dagger)^4 b_+ b_-$	4	1	0	1	$j+1$	$m+2$
$(b_+^\dagger)^5 b_-^\dagger$	5	0	1	0	$j+3$	$m+2$

$r_-^2 r_z$  に対応する項はそれぞれの  $j'$  に対して  $m' = m-2$  であり、これ以外  $\hat{x} \hat{y} \hat{z}$  の行列要素は0である。

ほぼ自明だが一応  $\hat{x}^a \hat{y}^b \hat{z}^c$  の行列要素に関して0でない  $j', m'$  を与えておく。

まず  $r_+^a r_-^b r_z^c$  を考えると、Schwinger 表示で表した場合この順番に作用させたとすると  
 $0 \leq k_N \leq N$  となる任意の整数  $k_N$  を用いれば

$$r^+ = 2a - 2k_a + c - k_c, \quad s^+ = 2b - 2k_b + k_c, \quad r^- = 2k_b + c - k_c, \quad s^- = 2k_a + k_c$$

だから有限の行列要素が現れるのは

$$j' = j + a - b + c - 2(k_a - k_b + k_c) \quad (239)$$

$$m' = m + a - b \quad (240)$$

$j'$  に関して異なる積分値は  $j' = j + a + b + c, j + a + b + c - 2, \dots, j - a - b - c$  の  
 高々  $a + b + c + 1$  個である。よって

$$\hat{x}^a \hat{y}^b \hat{z}^c \propto (r_+ + r_-)^a (r_+ - r_-)^b r_z^c = \sum_{k, k'} \binom{a}{k} \binom{b}{k'} r_+^{a+b-(k+k')} r_-^{k+k'} r_z^c$$

有限の行列要素が現れるのは

$$j' = j + a + b + c - 2(k + k' + k_{a+b-k-k'} + k_{k+k'} + k_c) \quad (241)$$

$$m' = m + a + b - 2(k + k') \quad (242)$$

つまり  $\hat{x}^a \hat{y}^b \hat{z}^c$  は高々  $(a + b + c + 1)(a + b + 1)$  個の行列要素を計算すれば十分である。

これらの結果を使った例として  $2z^3 - 3z(x^2 + y^2) \propto Y_3^0$  の積分結果は次のように導かれる。

$$\langle r_+ r_- r_z \rangle = \mathcal{A}_{3k}^{+ - z} \text{ として}$$

$$\begin{aligned} \mathcal{A}_{30}^{+ - z} &= +\chi_{-2}^- \chi_{-1}^- \chi_0^- \\ &= \frac{b_-^2}{\sqrt{(2j-5)(2j-3)}} \frac{-b_+^2}{\sqrt{(2j-3)(2j-1)}} \frac{b_+ b_-}{\sqrt{(2j-1)(2j+1)}} \\ &= -\frac{b_+^3 b_-^3}{(2j-3)(2j-1)\sqrt{(2j-5)(2j+1)}} \end{aligned}$$

$$\rightarrow \langle j-3 \ m | r_+ r_- r_z | j \ m \rangle = -\frac{\sqrt{(j^2 - m^2)((j-1)^2 - m^2)((j-2)^2 - m^2)}}{(2j-3)(2j-1)\sqrt{(2j-5)(2j+1)}} \quad (243)$$

$$\begin{aligned}
\mathcal{A}_{31}^{\dagger-z} &= +\chi_{-1}^{\dagger} z \chi_{-1}^{-} - \chi_0^{-} + +\chi_0^{-} z \chi_0^{\dagger} - \chi_0^{-} + +\chi_0^{-} z \chi_1^{-} - \chi_1^{\dagger} \\
&= \frac{-(b_+^{\dagger})^2}{\sqrt{(2j-3)(2j-1)}} \frac{b_+ b_-}{\sqrt{(2j-3)(2j-1)}} \frac{-(b_+)^2}{\sqrt{(2j+1)(2j+3)}} \\
&\quad + \frac{b_-^2}{\sqrt{(2j-1)(2j+1)}} \frac{b_+^{\dagger} b_-^{\dagger}}{\sqrt{(2j-1)(2j+1)}} \frac{-(b_+)^2}{\sqrt{(2j-1)(2j+1)}} \\
&\quad + \frac{b_-^2}{\sqrt{(2j-1)(2j+1)}} \frac{b_+ b_-}{\sqrt{(2j+1)(2j+3)}} \frac{(b_-^{\dagger})^2}{\sqrt{(2j+1)(2j+3)}} \\
&= \frac{(b_+^{\dagger})^2 b_+^3 b_-}{(2j-3)(2j-1)\sqrt{(2j-1)(2j+1)}} \\
&\quad - \frac{b_+^{\dagger} b_+^2 b_-^2 b_-^{\dagger}}{(2j-1)(2j+1)\sqrt{(2j-1)(2j+1)}} + \frac{b_+ b_-^3 (b_-^{\dagger})^2}{(2j+1)(2j+3)\sqrt{(2j-1)(2j+1)}} \\
\rightarrow \langle j-1 \ m | r_+ r_- r_z | j m \rangle &= \frac{(j+m-1)(j+m-2)\sqrt{(j+m)(j-m)}}{(2j-3)(2j-1)\sqrt{(2j-1)(2j+1)}} \\
&\quad - \frac{(j+m-1)(j-m+1)\sqrt{(j+m)(j-m)}}{(2j-1)(2j+1)\sqrt{(2j-1)(2j+1)}} + \frac{(j-m+2)(j-m+1)\sqrt{(j+m)(j-m)}}{(2j+1)(2j+3)\sqrt{(2j-1)(2j+1)}} \\
&= \frac{(j^2+3m^2-3)\sqrt{(j^2-m^2)}}{(2j-3)(2j+3)\sqrt{(2j-1)(2j+1)}} \tag{244}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\mathcal{A}_{32}^{\dagger-z} &= +\chi_2^{-} z \chi_2^{\dagger} - \chi_1^{\dagger} + +\chi_1^{\dagger} z \chi_1^{-} - \chi_1^{\dagger} + +\chi_1^{\dagger} z \chi_0^{\dagger} - \chi_0^{-} \\
&= \frac{b_-^2}{\sqrt{(2j+3)(2j+5)}} \frac{b_+^{\dagger} b_-^{\dagger}}{\sqrt{(2j+3)(2j+5)}} \frac{(b_-^{\dagger})^2}{\sqrt{(2j+1)(2j+3)}} \\
&\quad + \frac{-(b_+^{\dagger})^2}{\sqrt{(2j+1)(2j+3)}} \frac{b_+ b_-}{\sqrt{(2j+1)(2j+3)}} \frac{(b_-^{\dagger})^2}{\sqrt{(2j+1)(2j+3)}} \\
&\quad + \frac{-(b_+^{\dagger})^2}{\sqrt{(2j+1)(2j+3)}} \frac{b_+^{\dagger} b_-^{\dagger}}{\sqrt{(2j-1)(2j+1)}} \frac{-(b_+)^2}{\sqrt{(2j-1)(2j+1)}} \\
&= \frac{b_+^{\dagger} b_-^2 (b_-^{\dagger})^3}{(2j+3)(2j+5)\sqrt{(2j+1)(2j+3)}} \\
&\quad - \frac{(b_+^{\dagger})^2 b_+ b_- (b_-^{\dagger})^2}{(2j+1)(2j+3)\sqrt{(2j+1)(2j+3)}} + \frac{(b_+^{\dagger})^3 (b_-)^2 b_-^{\dagger}}{(2j-1)(2j+1)\sqrt{(2j+1)(2j+3)}}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\rightarrow \langle j+1 \ m | r_+ r_- r_z | jm \rangle &= \frac{(j-m+3)(j-m+2)\sqrt{(j+m+1)(j-m+1)}}{(2j+3)(2j+5)\sqrt{(2j+1)(2j+3)}} \\
&- \frac{(j+m)(j-m+2)\sqrt{(j+m+1)(j-m+1)}}{(2j+1)(2j+3)\sqrt{(2j+1)(2j+3)}} + \frac{(j+m)(j+m-1)\sqrt{(j+m+1)(j-m+1)}}{(2j-1)(2j+1)\sqrt{(2j+1)(2j+3)}} \\
&= \frac{((j+1)^2 + 3m^2 - 3)\sqrt{((j+1)^2 - m^2)}}{(2j-1)(2j+5)\sqrt{(2j+1)(2j+3)}} \tag{245}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\mathcal{A}_{33}^{+-z} &= +\chi_3^+ - \chi_2^+ z \chi_1^+ - \\
&= \frac{-(b_+^\dagger)^2}{\sqrt{(2j+5)(2j+7)}} \frac{b_+^\dagger b_-^\dagger}{\sqrt{(2j+3)(2j+5)}} \frac{(b_-^\dagger)^2}{\sqrt{(2j+1)(2j+3)}} \\
&= -\frac{(b_+^\dagger)^3 (b_-^\dagger)^3}{(2j+3)(2j+5)\sqrt{(2j+1)(2j+7)}} \\
\rightarrow \langle j+3 \ m | r_+ r_- r_z | jm \rangle &= -\frac{\sqrt{((j+3)^2 - m^2)((j+2)^2 - m^2)((j+1)^2 - m^2)}}{(2j+3)(2j+5)\sqrt{(2j+1)(2j+7)}} \tag{246}
\end{aligned}$$

改めて  $\mathcal{A}_{3k}^z$  を計算すると

$$\begin{aligned}
\mathcal{A}_{30}^z &= z\chi_{-2}^- z\chi_{-1}^- z\chi_0^- \\
&= \frac{b_+^3 b_-^3}{(2j-3)(2j-1)\sqrt{(2j-5)(2j+1)}} \\
\rightarrow \langle j-3 \ m | r_z^3 | jm \rangle &= \frac{\sqrt{(j^2 - m^2)((j-1)^2 - m^2)((j-2)^2 - m^2)}}{(2j-3)(2j-1)\sqrt{(2j-5)(2j+1)}} \tag{247}
\end{aligned}$$

$$\mathcal{A}_{31}^{+-z} = z\chi_{-1}^+ z\chi_{-1}^- z\chi_0^- + z\chi_0^- z\chi_0^+ z\chi_0^- + z\chi_0^- z\chi_1^- z\chi_1^+$$



$$\begin{aligned}
&= \frac{b_+^\dagger b_-^\dagger}{\sqrt{(2j-3)(2j-1)}} \frac{b_+ b_-}{\sqrt{(2j-3)(2j-1)}} \frac{b_+ b_-}{\sqrt{(2j+1)(2j+3)}} \\
&+ \frac{b_+ b_-}{\sqrt{(2j-1)(2j+1)}} \frac{b_+^\dagger b_-^\dagger}{\sqrt{(2j-1)(2j+1)}} \frac{b_+ b_-}{\sqrt{(2j-1)(2j+1)}} \\
&+ \frac{b_+ b_-}{\sqrt{(2j-1)(2j+1)}} \frac{b_+ b_-}{\sqrt{(2j+1)(2j+3)}} \frac{b_+^\dagger b_-^\dagger}{\sqrt{(2j+1)(2j+3)}} \\
&= \frac{b_+^\dagger b_+^2 b_-^\dagger b_-^2}{(2j-3)(2j-1)\sqrt{(2j-1)(2j+1)}} \\
&+ \frac{b_+^\dagger b_+^2 b_-^\dagger b_-^2 + b_+ b_+^\dagger b_-^2 + b_+^\dagger b_+^2 b_- + b_+ b_-}{(2j-1)(2j+1)\sqrt{(2j-1)(2j+1)}} + \frac{b_+^2 b_+^\dagger b_-^2 b_-^\dagger}{(2j+1)(2j+3)\sqrt{(2j-1)(2j+1)}} \\
\rightarrow \langle j-1 \ m | r_z^3 | jm \rangle &= \frac{(j+m-1)(j-m-1)\sqrt{j^2-m^2}}{(2j-3)(2j-1)\sqrt{(2j-1)(2j+1)}} + \frac{(j+m+1)(j-m+1)\sqrt{j^2-m^2}}{(2j+1)(2j+3)\sqrt{(2j-1)(2j+1)}} \\
&+ \frac{(j+m-1)(j-m-1) + (j-m-1) + (j+m-1) + 1}{(2j-1)(2j+1)\sqrt{(2j-1)(2j+1)}} \sqrt{j^2-m^2} \\
&= \frac{3(j^2-m^2-2)\sqrt{j^2-m^2}}{(2j-3)(2j+3)\sqrt{(2j-1)(2j+1)}} \tag{248}
\end{aligned}$$

$$\langle j-3 \ m | 2z^3 - 3x^2z - 3y^2z | jm \rangle = \frac{5\sqrt{(j^2-m^2)((j-1)^2-m^2)((j-2)^2-m^2)}}{(2j-3)(2j-1)\sqrt{(2j-5)(2j+1)}} \tag{249}$$

$$\langle j-1 \ m | 2z^3 - 3x^2z - 3y^2z | jm \rangle = \frac{3(j^2-5m^2-1)\sqrt{j^2-m^2}}{(2j-3)(2j+3)\sqrt{(2j-1)(2j+1)}} \tag{250}$$

$$\begin{aligned}
\langle j+1 \ m | 2z^3 - 3x^2z - 3y^2z | jm \rangle &= \langle jm | 2z^3 - 3x^2z - 3y^2z | j+1 \ m \rangle \\
&= \frac{3((j+1)^2-5m^2-1)\sqrt{(j+1)^2-m^2}}{(2j-1)(2j+5)\sqrt{(2j+1)(2j+3)}} \tag{251}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\langle j+3 \ m | 2z^3 - 3x^2z - 3y^2z | jm \rangle &= \langle jm | 2z^3 - 3x^2z - 3y^2z | j+3 \ m \rangle \\
&= \frac{5\sqrt{((j+3)^2-m^2)((j+2)^2-m^2)((j+1)^2-m^2)}}{(2j+3)(2j+5)\sqrt{(2j+1)(2j+7)}} \tag{252}
\end{aligned}$$

$\langle r_z^{2n+1} \rangle$  及び高次の  $z^n$  が現れる場合、これまでの関係式だけでは一般の表式は導出は出来ず、次のような演算子を考えなければならない。拡張した Stirling 数  $S_{\mathbf{r},\mathbf{s}}(k)$  を参考にして

$${}_{t,u}\mathcal{H}_{\mathbf{r},\mathbf{s}} = b^t (b^\dagger)^{r_w} b^{s_w} (b^\dagger)^{r_{w-1}} b^{s_{w-1}} \dots (b^\dagger)^{r_1} b^{s_1} (b^\dagger)^u \quad (253)$$

$$\mathcal{N}[{}_{t,u}\mathcal{H}_{\mathbf{r},\mathbf{s}}] = (b^\dagger)^{d_w - t + u} \sum_{k=0}^{s_1 + s_2 + \dots + s_w + t} {}_{t,u}S_{\mathbf{r},\mathbf{s}}(k) (b^\dagger)^k b^k \quad \left( d_w = \sum_{i=1}^w (r_i - s_i) > 0 \right) \quad (254)$$

拡張したベル多項式  ${}_{t,u}B_{\mathbf{r},\mathbf{s}}(x)$  に対応するものも以下のように定義する。

$${}_{t,u}B_{\mathbf{r},\mathbf{s}}(x) = \sum_{k=s_1}^{s_1 + s_2 + \dots + s_w + t} {}_{t,u}S_{\mathbf{r},\mathbf{s}}(k) x^k \quad (255)$$

同様の手順によって

$${}_{t,u}B_{\mathbf{r},\mathbf{s}}(x) = e^{-x} \sum_{n=0}^{\infty} \left( \prod_{i=1}^w \frac{(n+u+d_{i-1})!}{(n+u+d_{i-1}-s_i)!} \right) \frac{(n+u+d_w)!}{(n+u-t+d_w)!} \frac{x^n}{n!} \quad (256)$$

$${}_{t,u}S_{\mathbf{r},\mathbf{s}}(k) = \frac{1}{k!} \sum_{j=0}^k \binom{k}{j} (-1)^{k-j} \left( \prod_{i=1}^w \frac{(k+u+d_{i-1})!}{(k+u+d_{i-1}-s_i)!} \right) \frac{(k+u+d_w)!}{(k+u-t+d_w)!} \quad (257)$$

$d_w - (j' \pm m') + (j \pm m) = 0 \Leftrightarrow j' = j + d_w, m = m'$  のとき次の結果を得る。

$$\begin{aligned} & \langle j' m' | (b_+^\dagger b_-^\dagger)^{r_w} (b_+ b_-)^{s_w} (b_+^\dagger b_-^\dagger)^{r_{w-1}} (b_+ b_-)^{s_{w-1}} \dots (b_+^\dagger b_-^\dagger)^{r_1} (b_+ b_-)^{s_1} | j m \rangle \\ &= \frac{{}_{j'+m', j+m}S_{\mathbf{r},\mathbf{s}}(0) \cdot {}_{j'-m', j-m}S_{\mathbf{r},\mathbf{s}}(0)}{\sqrt{(j+m)!(j-m)!(j'+m')!(j'-m)!}} \\ &= \left( \prod_{i=1}^w \frac{(j+m+d_{i-1})!}{(j+m+d_{i-1}-s_i)!} \frac{(j-m+d_{i-1})!}{(j-m+d_{i-1}-s_i)!} \right) \sqrt{\frac{(j+m+d_w)!(j-m+d_w)!}{(j+m)!(j-m)!}} \quad (258) \end{aligned}$$

$\tilde{d}_i = -d_w + d_{w-i}$  を導入すると  $d_w < 0$  の場合は次の結果になる。

$$\begin{aligned}
& \langle j'm' | (b_+^\dagger b_-^\dagger)^{r_w} (b_+ b_-)^{s_w} (b_+^\dagger b_-^\dagger)^{r_{w-1}} (b_+ b_-)^{s_{w-1}} \cdots (b_+^\dagger b_-^\dagger)^{r_1} (b_+ b_-)^{s_1} | jm \rangle \\
&= \left( \langle j'm' | (b_+^\dagger b_-^\dagger)^{r_w} (b_+ b_-)^{s_w} (b_+^\dagger b_-^\dagger)^{r_{w-1}} (b_+ b_-)^{s_{w-1}} \cdots (b_+^\dagger b_-^\dagger)^{r_1} (b_+ b_-)^{s_1} | jm \rangle \right)^\dagger \\
&= \langle jm | (b_+^\dagger b_-^\dagger)^{s_1} (b_+ b_-)^{r_1} \cdots (b_+^\dagger b_-^\dagger)^{s_{w-1}} (b_+ b_-)^{r_{w-1}} (b_+^\dagger b_-^\dagger)^{s_w} (b_+ b_-)^{r_w} | j'm' \rangle \\
&= \prod_{i=1}^w \frac{(j' + m' + \tilde{d}_{i-1})!}{(j' + m' + \tilde{d}_{i-1} - r_{w-i+1})!} \frac{(j' - m' + \tilde{d}_{i-1})!}{(j' - m' + \tilde{d}_{i-1} - r_{w-i+1})!} \sqrt{\frac{(j' + m' + \tilde{d}_w)!(j' - m' + \tilde{d}_w)!}{(j' + m')!(j' - m')!}} \\
&= \prod_{i=1}^w \frac{(j + m + d_i)!}{(j + m + d_i - r_i)!} \frac{(j - m + d_i)!}{(j - m + d_i - r_i)!} \sqrt{\frac{(j + m)!(j - m)!}{(j + m + d_w)!(j - m + d_w)!}} \tag{259}
\end{aligned}$$

$r_w = 0$ 、 $s_1 = 0$  の場合も  $d_w$  の正負だけを考えればよい。  
この結果によって  $\mathcal{A}_{nk}$  の二乗根の部分は積分値の因数だとわかる。  
(259) 式を用いて実際の積分計算は次のように行う。

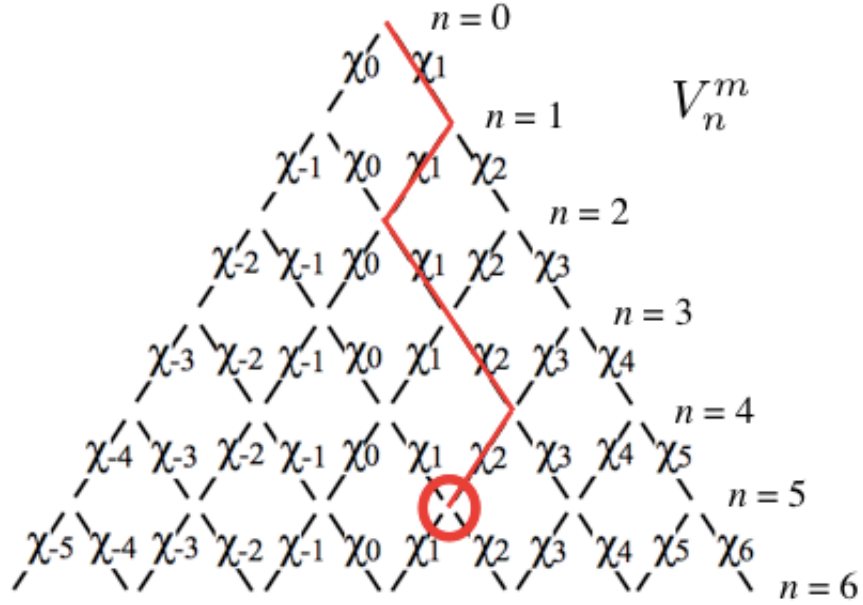


図 47:  $\mathcal{A}_{53}$  の要素  $\hat{\chi}_2^- \hat{\chi}_2^+ \hat{\chi}_1^+ \hat{\chi}_1^- \hat{\chi}_1^+$  にあたる経路

改めて  $z$ 、 $x + iy$ 、 $x - iy$  で用いる  $\hat{\chi}$  を書くと

$${}_z\hat{\chi}_i^+ = \frac{b_+^\dagger b_-^\dagger}{\sqrt{(2j-1+2i)(2j+1+2i)}} \quad , \quad {}_z\hat{\chi}_i^- = \frac{b_+ b_-}{\sqrt{(2j-1+2i)(2j+1+2i)}} \quad (260)$$

$$+{}_z\hat{\chi}_i^+ = -\frac{(b_+^\dagger)^2}{\sqrt{(2j-1+2i)(2j+1+2i)}} \quad , \quad +{}_z\hat{\chi}_i^- = \frac{b_-^2}{\sqrt{(2j-1+2i)(2j+1+2i)}} \quad (261)$$

$$-{}_z\hat{\chi}_i^+ = \frac{(b_-^\dagger)^2}{\sqrt{(2j-1+2i)(2j+1+2i)}} \quad , \quad -{}_z\hat{\chi}_i^- = -\frac{b_+^2}{\sqrt{(2j-1+2i)(2j+1+2i)}} \quad (262)$$

例えば、 $V_5^0 = 8z^5 - 40z^3(x^2 + y^2) + 15z(x^2 + y^2)^2$  を計算してみると

$$\begin{aligned} \mathcal{A}_{53}^z = & \hat{\chi}_2^- \hat{\chi}_3^- \hat{\chi}_3^+ \hat{\chi}_2^+ \hat{\chi}_1^+ + \hat{\chi}_2^- \hat{\chi}_2^+ \hat{\chi}_2^- \hat{\chi}_2^+ \hat{\chi}_1^+ + \hat{\chi}_1^+ \hat{\chi}_1^- \hat{\chi}_2^- \hat{\chi}_2^+ \hat{\chi}_1^+ + \hat{\chi}_2^- \hat{\chi}_2^+ \hat{\chi}_1^+ \hat{\chi}_1^- \hat{\chi}_1^+ + \hat{\chi}_1^+ \hat{\chi}_1^- \hat{\chi}_1^+ \hat{\chi}_1^- \hat{\chi}_1^+ \\ & + \hat{\chi}_1^+ \hat{\chi}_0^+ \hat{\chi}_0^- \hat{\chi}_1^- \hat{\chi}_1^+ + \hat{\chi}_2^- \hat{\chi}_2^+ \hat{\chi}_1^+ \hat{\chi}_0^+ \hat{\chi}_0^- + \hat{\chi}_1^+ \hat{\chi}_1^- \hat{\chi}_1^+ \hat{\chi}_0^+ \hat{\chi}_0^- + \hat{\chi}_1^+ \hat{\chi}_0^+ \hat{\chi}_0^- \hat{\chi}_0^+ \hat{\chi}_0^- + \hat{\chi}_1^+ \hat{\chi}_0^+ \hat{\chi}_1^- \hat{\chi}_1^- \hat{\chi}_0^- \end{aligned}$$

$$\sqrt{\frac{(2j+1)(2j+3)}{(j+m+1)(j-m+1)}} \times \langle j+1m|z^5|jm\rangle$$

$$= \frac{((j+3)^2 - m^2)((j+2)^2 - m^2)}{(2j+3)(2j+5)^2(2j+7)} + \frac{((j+2)^2 - m^2)^2}{(2j+3)^2(2j+5)^2} + \frac{((j+2)^2 - m^2)((j+1)^2 - m^2)}{(2j+1)(2j+3)^2(2j+5)}$$

$$+ \frac{((j+2)^2 - m^2)((j+1)^2 - m^2)}{(2j+1)(2j+3)^2(2j+5)} + \frac{((j+1)^2 - m^2)^2}{(2j+1)^2(2j+3)^2} + \frac{((j+1)^2 - m^2)(j^2 - m^2)}{(2j-1)(2j+1)^2(2j+3)}$$

$$+ \frac{((j+2)^2 - m^2)(j^2 - m^2)}{(2j-1)(2j+1)(2j+3)(2j+5)} + \frac{((j+1)^2 - m^2)(j^2 - m^2)}{(2j-1)(2j+1)^2(2j+3)}$$

$$+ \frac{(j^2 - m^2)^2}{(2j-1)^2(2j+1)^2} + \frac{(j^2 - m^2)((j-1)^2 - m^2)}{(2j-3)(2j-1)^2(2j+1)}$$

$\times \sqrt{(2j+1)(2j+3)}$	$r_3$	$s_3$	$r_2$	$s_2$	$r_1$	$s_1$	$d_3$	$d_2$	$d_1$
$\hat{\chi}_2^- \hat{\chi}_3^- \hat{\chi}_3^+ \hat{\chi}_2^+ \hat{\chi}_1^+ \rightarrow \frac{b_+^2 (b_+^\dagger) b_-^2 (b_-^\dagger)^3}{(2j+3)(2j+5)^2(2j+7)}$			0	2	3	0		1	3
$\hat{\chi}_2^- \hat{\chi}_2^+ \hat{\chi}_2^- \hat{\chi}_2^+ \hat{\chi}_1^+ \rightarrow \frac{b_+ b_+^\dagger b_+ (b_+^\dagger)^2 b_- b_-^\dagger b_- (b_-^\dagger)^2}{(2j+3)^2(2j+5)^2}$	0	1	1	1	2	0	1	2	2
$\hat{\chi}_1^+ \hat{\chi}_1^- \hat{\chi}_2^- \hat{\chi}_2^+ \hat{\chi}_1^+ \rightarrow \frac{b_+^\dagger b_+^2 (b_+^\dagger)^2 b_- b_-^\dagger (b_-^\dagger)^2}{(2j+1)(2j+3)^2(2j+5)}$			1	2	2	0		1	2
$\hat{\chi}_2^- \hat{\chi}_2^+ \hat{\chi}_1^+ \hat{\chi}_1^- \hat{\chi}_1^+ \rightarrow \frac{b_+ (b_+^\dagger)^2 b_+ b_+^\dagger b_- (b_-^\dagger)^2 b_- b_-^\dagger}{(2j+1)(2j+3)^2(2j+5)}$	0	1	2	1	1	0	1	2	1
$\hat{\chi}_1^+ \hat{\chi}_1^- \hat{\chi}_1^+ \hat{\chi}_1^- \hat{\chi}_1^+ \rightarrow \frac{b_+ (b_+^\dagger)^2 b_+ b_+^\dagger b_- (b_-^\dagger)^2 b_- b_-^\dagger}{(2j+1)^2(2j+3)^2}$	1	1	1	1	1	0	1	1	1
$\hat{\chi}_1^+ \hat{\chi}_0^+ \hat{\chi}_0^- \hat{\chi}_1^- \hat{\chi}_1^+ \rightarrow \frac{(b_+^\dagger)^2 b_+^2 b_+^\dagger (b_-^\dagger)^2 b_-^2 b_-^\dagger}{(2j-1)(2j+1)^2(2j+3)}$			2	2	1	0		1	1
$\hat{\chi}_2^- \hat{\chi}_2^+ \hat{\chi}_1^+ \hat{\chi}_0^+ \hat{\chi}_0^- \rightarrow \frac{b_+ (b_+^\dagger)^3 b_+ b_- (b_-^\dagger)^3 b_-}{(2j-1)(2j+1)(2j+3)(2j+5)}$			0	1	3	1		1	2
$\hat{\chi}_1^+ \hat{\chi}_1^- \hat{\chi}_1^+ \hat{\chi}_0^+ \hat{\chi}_0^- \rightarrow \frac{b_+^\dagger b_+ (b_+^\dagger)^2 b_+ b_+^\dagger b_- (b_-^\dagger)^2 b_-}{(2j-1)(2j+1)^2(2j+3)}$			1	1	2	1		1	1
$\hat{\chi}_1^+ \hat{\chi}_0^+ \hat{\chi}_0^- \hat{\chi}_0^+ \hat{\chi}_0^- \rightarrow \frac{(b_+^\dagger)^2 b_+ b_+^\dagger b_+ (b_-^\dagger)^2 b_- b_-^\dagger b_-}{(2j-1)^2(2j+1)^2}$			2	1	1	1		1	0
$\hat{\chi}_1^+ \hat{\chi}_0^+ \hat{\chi}_{-1}^+ \hat{\chi}_{-1}^- \hat{\chi}_0^- \rightarrow \frac{(b_+^\dagger)^3 b_+^2 (b_-^\dagger)^3 b_-^2}{(2j-3)(2j-1)^2(2j+1)}$					3	2			1

$$\langle j+1 \ m | z^5 | j \ m \rangle = 5 \cdot \frac{2j^4 + 8j^3 - 4(m^2 + 1)j^2 - 8(m^2 + 3)j + 2m^4 + 16m^2 + 9}{(2j-3)(2j-1)(2j+5)(2j+7)} \sqrt{\frac{(j+m+1)(j-m+1)}{(2j+1)(2j+3)}} \quad (263)$$

$\mathcal{A}_{54}^z$  ( $d_w = 3$ ) に関しては

$$\mathcal{A}_{54}^z = \hat{\chi}_4^- \hat{\chi}_4^+ \hat{\chi}_3^+ \hat{\chi}_2^+ \hat{\chi}_1^+ + \hat{\chi}_3^+ \hat{\chi}_3^- \hat{\chi}_3^+ \hat{\chi}_2^+ \hat{\chi}_1^+ + \hat{\chi}_3^+ \hat{\chi}_2^+ \hat{\chi}_2^- \hat{\chi}_2^+ \hat{\chi}_1^+ + \hat{\chi}_3^+ \hat{\chi}_2^+ \hat{\chi}_1^+ \hat{\chi}_1^- \hat{\chi}_1^+ + \hat{\chi}_3^+ \hat{\chi}_2^+ \hat{\chi}_1^+ \hat{\chi}_0^+ \hat{\chi}_0^-$$

$\times(2j+3)(2j+5)\sqrt{(2j+1)(2j+7)}$	$r_2$	$s_2$	$r_1$	$s_1$	$d_2$	$d_1$
$\hat{\chi}_4^- \hat{\chi}_4^+ \hat{\chi}_3^+ \hat{\chi}_2^+ \hat{\chi}_1^+ \rightarrow \frac{b_+(b_+^\dagger)^4 b_-(b_-^\dagger)^4}{(2j+7)(2j+9)}$	0	1	4	0	3	4
$\hat{\chi}_3^+ \hat{\chi}_3^- \hat{\chi}_3^+ \hat{\chi}_2^+ \hat{\chi}_1^+ \rightarrow \frac{b_+^\dagger b_+(b_+^\dagger)^3 b_-^\dagger b_-(b_-^\dagger)^3}{(2j+5)(2j+7)}$	1	1	3	0	3	3
$\hat{\chi}_3^+ \hat{\chi}_2^+ \hat{\chi}_2^- \hat{\chi}_2^+ \hat{\chi}_1^+ \rightarrow \frac{(b_+^\dagger)^2 b_+(b_+^\dagger)^2 (b_-^\dagger)^2 b_-(b_-^\dagger)^2}{(2j+3)(2j+5)}$	2	1	2	0	3	2
$\hat{\chi}_3^+ \hat{\chi}_2^+ \hat{\chi}_1^+ \hat{\chi}_1^- \hat{\chi}_1^+ \rightarrow \frac{(b_+^\dagger)^3 b_+ b_+^\dagger (b_-^\dagger)^3 b_- b_-^\dagger}{(2j+1)(2j+3)}$	3	1	1	0	3	1
$\hat{\chi}_3^+ \hat{\chi}_2^+ \hat{\chi}_1^+ \hat{\chi}_0^+ \hat{\chi}_0^- \rightarrow \frac{(b_+^\dagger)^4 b_+(b_-^\dagger)^4 b_-}{(2j-1)(2j+1)}$			4	1		3

$$\begin{aligned} & \frac{(2j+3)(2j+5)\sqrt{(2j+1)(2j+7)}}{\sqrt{((j+3)^2-m^2)((j+2)^2-m^2)((j+1)^2-m^2)}} \times \langle j+3 \ m | z^5 | jm \rangle \\ &= \frac{(j+4)^2-m^2}{(2j+7)(2j+9)} + \frac{(j+3)^2-m^2}{(2j+5)(2j+7)} + \frac{(j+2)^2-m^2}{(2j+3)(2j+5)} + \frac{(j+1)^2-m^2}{(2j+1)(2j+3)} + \frac{j^2-m^2}{(2j-1)(2j+1)} \\ &\Leftrightarrow \langle j+3 \ m | z^5 | jm \rangle = \frac{5(j^2+2j-m^2-4)\sqrt{((j+3)^2-m^2)((j+2)^2-m^2)((j+1)^2-m^2)}}{(2j-1)(2j+3)(2j+5)(2j+9)\sqrt{(2j+1)(2j+7)}} \quad (264) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\mathcal{A}_{55}^z &= \hat{\chi}_5^+ \hat{\chi}_4^+ \hat{\chi}_3^+ \hat{\chi}_2^+ \hat{\chi}_1^+ \\
&= \frac{(b_+^\dagger)^5 (b_-^\dagger)^5}{(2j+9)(2j+7)(2j+5)(2j+3)\sqrt{(2j+11)(2j+1)}} \\
&= \frac{\sqrt{((j+5)^2 - m^2)((j+4)^2 - m^2)((j+3)^2 - m^2)((j+2)^2 - m^2)((j+1)^2 - m^2)}}{(2j+9)(2j+7)(2j+5)(2j+3)\sqrt{(2j+11)(2j+1)}} \quad (265)
\end{aligned}$$

$$\langle r_z^3 r_+^2 \rangle \equiv \mathcal{A}_{nk}^{z^3+^2}$$

$$\begin{aligned}
&\mathcal{A}_{53}^{z^3+^2} \\
&= {}_z\hat{\chi}_2^- {}_z\hat{\chi}_3^- {}_z\hat{\chi}_3^+ + {}_z\hat{\chi}_2^- {}_z\hat{\chi}_2^+ {}_z\hat{\chi}_2^- + {}_z\hat{\chi}_2^- {}_z\hat{\chi}_2^+ {}_z\hat{\chi}_2^+ + {}_z\hat{\chi}_1^+ {}_z\hat{\chi}_1^- {}_z\hat{\chi}_2^- + {}_z\hat{\chi}_2^- {}_z\hat{\chi}_2^+ {}_z\hat{\chi}_1^+ + {}_z\hat{\chi}_2^- {}_z\hat{\chi}_2^+ {}_z\hat{\chi}_1^+ + {}_z\hat{\chi}_1^+ {}_z\hat{\chi}_1^- {}_z\hat{\chi}_1^+ + {}_z\hat{\chi}_1^+ {}_z\hat{\chi}_0^+ {}_z\hat{\chi}_0^- + {}_z\hat{\chi}_1^+ {}_z\hat{\chi}_0^+ {}_z\hat{\chi}_0^+ + {}_z\hat{\chi}_2^- {}_z\hat{\chi}_2^+ {}_z\hat{\chi}_1^+ + {}_z\hat{\chi}_2^- {}_z\hat{\chi}_2^+ {}_z\hat{\chi}_0^+ + {}_z\hat{\chi}_1^+ {}_z\hat{\chi}_1^- {}_z\hat{\chi}_1^+ + {}_z\hat{\chi}_1^+ {}_z\hat{\chi}_0^+ {}_z\hat{\chi}_0^+ + {}_z\hat{\chi}_1^+ {}_z\hat{\chi}_0^+ {}_z\hat{\chi}_0^- + {}_z\hat{\chi}_1^+ {}_z\hat{\chi}_0^+ {}_z\hat{\chi}_0^+ + {}_z\hat{\chi}_1^+ {}_z\hat{\chi}_0^+ {}_z\hat{\chi}_0^- + {}_z\hat{\chi}_1^+ {}_z\hat{\chi}_0^+ {}_z\hat{\chi}_0^+ + {}_z\hat{\chi}_1^+ {}_z\hat{\chi}_0^+ {}_z\hat{\chi}_0^- \\
&\frac{\sqrt{(2j+1)(2j+3)}}{\sqrt{(j+m+3)(j+m+2)(j+m+1)(j-m)}} \times \langle j+1 \ m+2 | z^3 (x+iy)^2 | jm \rangle \\
&= \frac{(j+m+5)(j+m+4)(j-m+1)}{(2j+3)(2j+5)^2(2j+7)} + \frac{(j+m+4)^2(j-m)}{(2j+3)^2(2j+5)^2} + \frac{(j+m+4)(j+m+3)(j-m-1)}{(2j+1)(2j+3)^2(2j+5)} \\
&\quad - \frac{(j+m+4)(j-m)(j-m-1)}{(2j+1)(2j+3)^2(2j+5)} - \frac{(j+m+3)(j-m-1)^2}{(2j+1)^2(2j+3)^2} - \frac{(j+m+2)(j-m-1)(j-m-2)}{(2j-1)(2j+1)^2(2j+3)} \\
&\quad - \frac{(j+m+4)(j-m)(j-m-1)}{(2j-1)(2j+1)(2j+3)(2j+5)} - \frac{(j+m+3)(j-m-1)^2}{(2j-1)(2j+1)^2(2j+3)} \\
&\quad - \frac{(j+m+2)(j-m-1)(j-m-2)}{(2j-1)^2(2j+1)^2} + \frac{(j-m-1)(j-m-2)(j-m-3)}{(2j-3)(2j-1)^2(2j+1)} \\
&= -\frac{2j^3 - 6mj^2 - (6m^2 + 24m + 23)j + 10m^3 + 24m^2 + 47m + 24}{(2j-3)(2j-1)(2j+5)(2j+7)} \quad (266)
\end{aligned}$$

$\times \sqrt{(2j+1)(2j+3)}$	$r_3^+ s_3^+ r_2^+ s_2^+ r_1^+ s_1^+$	$r_2^- s_2^- r_1^- s_1^-$
$z\hat{\chi}_2^- z\hat{\chi}_3^- z\hat{\chi}_3^+ + \hat{\chi}_2^+ + \hat{\chi}_1^+ \rightarrow \frac{b_+^2 (b_+^\dagger)^5 b_-^2 b_-^\dagger}{(2j+3)(2j+5)^2(2j+7)}$	0 2 5 0	0 2 1 0
$z\hat{\chi}_2^- z\hat{\chi}_2^+ z\hat{\chi}_2^- + \hat{\chi}_2^+ + \hat{\chi}_1^+ \rightarrow \frac{b_+ b_+^\dagger b_+ (b_+^\dagger)^4 b_- b_-^\dagger b_-}{(2j+3)^2(2j+5)^2}$	0 1 1 1 4 0	0 1 1 1
$z\hat{\chi}_1^+ z\hat{\chi}_1^- z\hat{\chi}_2^- + \hat{\chi}_2^+ + \hat{\chi}_1^+ \rightarrow \frac{b_+^\dagger b_+^2 (b_+^\dagger)^4 b_-^\dagger b_-^2}{(2j+1)(2j+3)^2(2j+5)}$	1 2 4 0	1 2
$z\hat{\chi}_2^- z\hat{\chi}_2^+ z\hat{\chi}_1^+ + \hat{\chi}_1^- + \hat{\chi}_1^+ \rightarrow -\frac{b_+ (b_+^\dagger)^4 b_- (b_-^\dagger)^2 b_-^2}{(2j+1)(2j+3)^2(2j+5)}$	0 1 4 0	0 1 2 2
$z\hat{\chi}_1^+ z\hat{\chi}_1^- z\hat{\chi}_1^+ + \hat{\chi}_1^- + \hat{\chi}_1^+ \rightarrow -\frac{b_+^\dagger b_+ (b_+^\dagger)^3 b_-^\dagger b_- b_-^2}{(2j+1)^2(2j+3)^2}$	1 1 3 0	1 1 1 2
$z\hat{\chi}_1^+ z\hat{\chi}_0^+ z\hat{\chi}_0^- + \hat{\chi}_1^- + \hat{\chi}_1^+ \rightarrow -\frac{(b_+^\dagger)^2 b_+ (b_+^\dagger)^2 (b_-^\dagger)^2 b_-^3}{(2j-1)(2j+1)^2(2j+3)}$	2 1 2 0	2 3
$z\hat{\chi}_2^- z\hat{\chi}_2^+ z\hat{\chi}_1^+ + \hat{\chi}_0^+ + \hat{\chi}_0^- \rightarrow -\frac{b_+ (b_+^\dagger)^4 b_- (b_-^\dagger)^2 b_-^2}{(2j-1)(2j+1)(2j+3)(2j+5)}$	0 1 4 0	0 1 2 2
$z\hat{\chi}_1^+ z\hat{\chi}_1^- z\hat{\chi}_1^+ + \hat{\chi}_0^+ + \hat{\chi}_0^- \rightarrow -\frac{b_+^\dagger b_+ (b_+^\dagger)^3 b_-^\dagger b_- b_-^2}{(2j-1)(2j+1)^2(2j+3)}$	1 1 3 0	1 1 1 2
$z\hat{\chi}_1^+ z\hat{\chi}_0^+ z\hat{\chi}_0^- + \hat{\chi}_0^+ + \hat{\chi}_0^- \rightarrow -\frac{(b_+^\dagger)^2 b_+ (b_+^\dagger)^2 (b_-^\dagger)^2 b_-^3}{(2j-1)^2(2j+1)^2}$	2 1 2 0	2 3
$z\hat{\chi}_1^+ z\hat{\chi}_0^+ z\hat{\chi}_{-1}^- + \hat{\chi}_{-1}^- + \hat{\chi}_0^- \rightarrow \frac{(b_+^\dagger)^3 (b_-^\dagger)^3 b_-^4}{(2j-3)(2j-1)^2(2j+1)}$	0 3	3 4

$$\begin{aligned} \mathcal{A}_{54}^{z^3+2} = & z\hat{\chi}_4^- z\hat{\chi}_4^+ z\hat{\chi}_3^+ + \hat{\chi}_2^+ + \hat{\chi}_1^+ + z\hat{\chi}_3^+ z\hat{\chi}_3^- z\hat{\chi}_3^+ + \hat{\chi}_2^+ + \hat{\chi}_1^+ + z\hat{\chi}_3^+ z\hat{\chi}_2^+ z\hat{\chi}_2^- + \hat{\chi}_2^+ + \hat{\chi}_1^+ \\ & + z\hat{\chi}_3^+ z\hat{\chi}_2^+ z\hat{\chi}_1^+ + \hat{\chi}_1^- + \hat{\chi}_1^+ + z\hat{\chi}_3^+ z\hat{\chi}_2^+ z\hat{\chi}_1^+ + \hat{\chi}_0^+ + \hat{\chi}_0^- \end{aligned}$$



$\times(2j+3)(2j+5)\sqrt{(2j+1)(2j+7)}$	$r_2^+ \ s_2^+ \ r_1^+ \ s_1^+$	$r_2^- \ s_2^- \ r_1^- \ s_1^-$
$z\hat{\chi}_4^- z\hat{\chi}_4^+ z\hat{\chi}_3^+ + \hat{\chi}_2^+ + \hat{\chi}_1^+ \rightarrow \frac{b_+(b_+^\dagger)^6 b_-(b_-^\dagger)^2}{(2j+7)(2j+9)}$	0 1 6 0	0 1 2 0
$z\hat{\chi}_3^+ z\hat{\chi}_3^- z\hat{\chi}_3^+ + \hat{\chi}_2^+ + \hat{\chi}_1^+ \rightarrow \frac{b_+^\dagger b_+(b_+^\dagger)^5 b_-^\dagger b_- b_-^\dagger}{(2j+5)(2j+7)}$	1 1 5 0	1 1 1 0
$z\hat{\chi}_3^+ z\hat{\chi}_2^+ z\hat{\chi}_2^- + \hat{\chi}_2^+ + \hat{\chi}_1^+ \rightarrow \frac{(b_+^\dagger)^2 b_+(b_+^\dagger)^4 (b_-^\dagger)^2 b_-}{(2j+3)(2j+5)}$	2 1 4 0	2 1
$z\hat{\chi}_3^+ z\hat{\chi}_2^+ z\hat{\chi}_1^+ + \hat{\chi}_1^- + \hat{\chi}_1^+ \rightarrow -\frac{(b_+^\dagger)^5 (b_-^\dagger)^3 b_-^2}{(2j+1)(2j+3)}$	5 0	3 2
$z\hat{\chi}_3^+ z\hat{\chi}_2^+ z\hat{\chi}_1^+ + \hat{\chi}_0^+ + \hat{\chi}_0^- \rightarrow -\frac{(b_+^\dagger)^5 (b_-^\dagger)^3 b_-^2}{(2j-1)(2j+1)}$	5 0	3 2

$$\begin{aligned}
& \frac{(2j+3)(2j+5)\sqrt{(2j+1)(2j+7)}}{\sqrt{(j+m+5)(j+m+4)(j+m+3)(j+m+2)((j+1)^2-m^2)}} \times \langle j+3 \ m+2 | z^3 (x+iy)^2 | jm \rangle \\
= & \frac{(j+m+6)(j-m+2)}{(2j+7)(2j+9)} + \frac{(j+m+5)(j-m+1)}{(2j+5)(2j+7)} + \frac{(j+m+4)(j-m)}{(2j+3)(2j+5)} \\
& - \frac{(j-m)(j-m-1)}{(2j+1)(2j+3)} - \frac{(j-m)(j-m-1)}{(2j-1)(2j+1)}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \langle j+3 \ m+2 | z^3 (x+iy)^2 | jm \rangle \\
= & \frac{(j^2+4j(m+2)-5m^2-2m-3)\sqrt{(j+m+5)(j+m+4)(j+m+3)(j+m+2)((j+1)^2-m^2)}}{(2j-1)(2j+3)(2j+5)(2j+9)\sqrt{(2j+1)(2j+7)}}
\end{aligned} \tag{267}$$

$$\begin{aligned}
\mathcal{A}_{55}^{z^3+2} &= z\hat{\chi}_5^+ z\hat{\chi}_4^+ z\hat{\chi}_3^+ + \hat{\chi}_2^+ + \hat{\chi}_1^+ \\
&= \frac{(b_+^\dagger)^7 (b_-^\dagger)^3}{(2j+9)(2j+7)(2j+5)(2j+3)\sqrt{(2j+11)(2j+1)}}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&\langle j+5 \ m+2 | z^3(x+iy)^2 | jm \rangle \\
&= \frac{\sqrt{(j+m+7)(j+m+6)(j+m+5)(j+m+4)((j+3)^2-m^2)((j+2)^2-m^2)((j+1)^2-m^2)}}{(2j+9)(2j+7)(2j+5)(2j+3)\sqrt{(2j+1)(2j+11)}}
\end{aligned} \tag{268}$$

先に  $\langle r_+ r_z^3 r_- \rangle \equiv \mathcal{A}_{nk}^{+z^3-}$  を計算 ( 言うまでもないが  $\langle z^3(x^2+y^2) \rangle \neq \langle z^3x^2 \rangle + \langle z^3y^2 \rangle$  )

$$\begin{aligned}
&\mathcal{A}_{53}^{+z^3-} \\
&= +\hat{\chi}_2^- z\hat{\chi}_3^- z\hat{\chi}_3^+ z\hat{\chi}_2^+ - \hat{\chi}_1^+ + +\hat{\chi}_2^- z\hat{\chi}_2^+ z\hat{\chi}_2^- z\hat{\chi}_2^+ - \hat{\chi}_1^+ + +\hat{\chi}_1^+ z\hat{\chi}_1^- z\hat{\chi}_2^- z\hat{\chi}_2^+ - \hat{\chi}_1^+ + +\hat{\chi}_2^- z\hat{\chi}_2^+ z\hat{\chi}_1^+ z\hat{\chi}_1^- - \hat{\chi}_1^+ \\
&\quad + +\hat{\chi}_1^+ z\hat{\chi}_1^- z\hat{\chi}_1^+ z\hat{\chi}_1^- - \hat{\chi}_1^+ + +\hat{\chi}_1^+ z\hat{\chi}_0^+ z\hat{\chi}_0^- z\hat{\chi}_1^- - \hat{\chi}_1^+ + +\hat{\chi}_2^- z\hat{\chi}_2^+ z\hat{\chi}_1^+ z\hat{\chi}_0^- - \hat{\chi}_0^- + +\hat{\chi}_1^+ z\hat{\chi}_1^- z\hat{\chi}_1^+ z\hat{\chi}_0^+ - \hat{\chi}_0^- \\
&\quad + +\hat{\chi}_1^+ z\hat{\chi}_0^+ z\hat{\chi}_0^- z\hat{\chi}_0^+ - \hat{\chi}_0^- + +\hat{\chi}_1^+ z\hat{\chi}_0^+ z\hat{\chi}_{-1}^+ z\hat{\chi}_{-1}^- - \hat{\chi}_0^- \\
&\sqrt{\frac{(2j+1)(2j+3)}{(j+1)^2-m^2}} \times \langle j+1 \ m | z^3(x^2+y^2) | jm \rangle \\
&= \frac{((j+2)^2-m^2)(j-m+4)(j-m+3)}{(2j+3)(2j+5)^2(2j+7)} + \frac{(j+m+1)(j-m+3)^2(j-m+2)}{(2j+3)^2(2j+5)^2} \\
&\quad - \frac{(j+m)(j+m+1)(j-m+3)(j-m+2)}{(2j+1)(2j+3)^2(2j+5)} + \frac{(j+m)(j+m+3)(j-m+2)^2}{(2j+1)(2j+3)^2(2j+5)} \\
&\quad - \frac{(j+m)^2(j-m+2)^2}{(2j+1)^2(2j+3)^2} - \frac{(j+m)(j^2-(m-1)^2)(j-m+2)}{(2j-1)(2j+1)^2(2j+3)} \\
&\quad - \frac{(j+m)(j+m-1)(j-m+3)(j-m+2)}{(2j-1)(2j+1)(2j+3)(2j+5)} + \frac{(j+m)^2(j+m-1)(j-m+2)}{(2j-1)(2j+1)^2(2j+3)} \\
&\quad + \frac{(j+m)(j+m-1)^2(j-m+1)}{(2j-1)^2(2j+1)^2} + \frac{(j+m)(j+m-1)(j+m-2)(j-m)}{(2j-3)(2j-1)^2(2j+1)}
\end{aligned} \tag{269}$$

$\times \sqrt{(2j+1)(2j+3)}$	$r_2^+ s_2^+ r_1^+ s_1^+$	$r_3^- s_3^- r_2^- s_2^- r_1^- s_1^-$
$+\hat{\chi}_2^- z \hat{\chi}_3^- z \hat{\chi}_3^+ z \hat{\chi}_2^+ - \hat{\chi}_1^+ \rightarrow \frac{b_+(b_+^\dagger)^2 b_-^3 (b_-^\dagger)^4}{(2j+3)(2j+5)^2(2j+7)}$	0 1 2 0	0 3 4 0
$+\hat{\chi}_2^- z \hat{\chi}_2^+ z \hat{\chi}_2^- z \hat{\chi}_2^+ - \hat{\chi}_1^+ \rightarrow \frac{b_+^\dagger b_+ b_+^\dagger b_-^2 b_-^\dagger b_- (b_-^\dagger)^3}{(2j+3)^2(2j+5)^2}$	1 1 1 0	0 2 1 1 3 0
$+\hat{\chi}_1^+ z \hat{\chi}_1^- z \hat{\chi}_2^- z \hat{\chi}_2^+ - \hat{\chi}_1^+ \rightarrow -\frac{(b_+^\dagger)^2 b_+^2 b_+^\dagger b_-^2 (b_-^\dagger)^3}{(2j+1)(2j+3)^2(2j+5)}$	2 2 1 0	0 2 3 0
$+\hat{\chi}_2^- z \hat{\chi}_2^+ z \hat{\chi}_1^+ z \hat{\chi}_1^- - \hat{\chi}_1^+ \rightarrow \frac{(b_+^\dagger)^2 b_+ b_-^2 (b_-^\dagger)^2 b_- (b_-^\dagger)^2}{(2j+1)(2j+3)^2(2j+5)}$	2 1	0 2 2 1 2 0
$+\hat{\chi}_1^+ z \hat{\chi}_1^- z \hat{\chi}_1^+ z \hat{\chi}_1^- - \hat{\chi}_1^+ \rightarrow -\frac{(b_+^\dagger)^2 b_+ b_+^\dagger b_+ b_- b_-^\dagger b_- (b_-^\dagger)^2}{(2j+1)^2(2j+3)^2}$	2 1 1 1	0 1 1 1 2 0
$+\hat{\chi}_1^+ z \hat{\chi}_0^+ z \hat{\chi}_0^- z \hat{\chi}_1^- - \hat{\chi}_1^+ \rightarrow -\frac{(b_+^\dagger)^3 b_+^2 b_+^\dagger b_-^2 (b_-^\dagger)^2}{(2j-1)(2j+1)^2(2j+3)}$	3 2	1 2 2 0
$+\hat{\chi}_2^- z \hat{\chi}_2^+ z \hat{\chi}_1^+ z \hat{\chi}_0^+ - \hat{\chi}_0^- \rightarrow -\frac{(b_+^\dagger)^3 b_+^2 b_-^2 (b_-^\dagger)^3}{(2j-1)(2j+1)(2j+3)(2j+5)}$	3 2	0 2 3 0
$+\hat{\chi}_1^+ z \hat{\chi}_1^- z \hat{\chi}_1^+ z \hat{\chi}_0^+ - \hat{\chi}_0^- \rightarrow \frac{(b_+^\dagger)^2 b_+ (b_+^\dagger)^2 b_+^2 b_- (b_-^\dagger)^2}{(2j-1)(2j+1)^2(2j+3)}$	2 1 2 2	0 1 2 0
$+\hat{\chi}_1^+ z \hat{\chi}_0^+ z \hat{\chi}_0^- z \hat{\chi}_0^+ - \hat{\chi}_0^- \rightarrow \frac{(b_+^\dagger)^3 b_+ b_+^\dagger b_+^2 b_-^\dagger b_- b_-^\dagger}{(2j-1)^2(2j+1)^2}$	3 1 1 2	1 1 1 0
$+\hat{\chi}_1^+ z \hat{\chi}_0^+ z \hat{\chi}_{-1}^+ z \hat{\chi}_{-1}^- - \hat{\chi}_0^- \rightarrow \frac{(b_+^\dagger)^4 b_+^3 (b_-^\dagger)^2 b_-}{(2j-3)(2j-1)^2(2j+1)}$	4 3	2 1

$$\begin{aligned}
& \langle j+1 m | z^3 (x^2 + y^2) | j m \rangle \\
&= \frac{2j^4 + 8j^3 + (8m^2 - 7)j^2 + (16m^2 - 30)j - 10m^4 - 17m^2 + 18}{(2j-3)(2j-1)(2j+5)(2j+7)} \sqrt{\frac{(j+1)^2 - m^2}{(2j+1)(2j+3)}} \quad (270)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \mathcal{A}_{54}^{+z^3-} = & +\hat{\chi}_4^- z \hat{\chi}_4^+ z \hat{\chi}_3^+ z \hat{\chi}_2^+ - \hat{\chi}_1^+ + +\hat{\chi}_3^+ z \hat{\chi}_3^- z \hat{\chi}_3^+ z \hat{\chi}_2^+ - \hat{\chi}_1^+ \\ & + +\hat{\chi}_3^+ z \hat{\chi}_2^+ z \hat{\chi}_2^- z \hat{\chi}_2^+ - \hat{\chi}_1^+ + +\hat{\chi}_3^+ z \hat{\chi}_2^+ z \hat{\chi}_1^+ z \hat{\chi}_1^- - \hat{\chi}_1^+ + +\hat{\chi}_3^+ z \hat{\chi}_2^+ z \hat{\chi}_1^+ z \hat{\chi}_0^- - \hat{\chi}_0^- \end{aligned}$$

$\times(2j+3)(2j+5)\sqrt{(2j+1)(2j+7)}$	$r_2^+ \ s_2^+ \ r_1^+ \ s_1^+$	$r_2^- \ s_2^- \ r_1^- \ s_1^-$
$+ \hat{\chi}_4^- z \hat{\chi}_4^+ z \hat{\chi}_3^+ z \hat{\chi}_2^+ - \hat{\chi}_1^+ \rightarrow \frac{(b_+^\dagger)^3 b_-^2 (b_-^\dagger)^5}{(2j+7)(2j+9)}$	3 0	0 2 5 0
$+ \hat{\chi}_3^+ z \hat{\chi}_3^- z \hat{\chi}_3^+ z \hat{\chi}_2^+ - \hat{\chi}_1^+ \rightarrow -\frac{(b_+^\dagger)^2 b_+ (b_+^\dagger)^2 b_- (b_-^\dagger)^4}{(2j+5)(2j+7)}$	2 1 2 0	0 1 4 0
$+ \hat{\chi}_3^+ z \hat{\chi}_2^+ z \hat{\chi}_2^- z \hat{\chi}_2^+ - \hat{\chi}_1^+ \rightarrow -\frac{(b_+^\dagger)^3 b_+ b_+^\dagger b_-^\dagger b_- (b_-^\dagger)^3}{(2j+3)(2j+5)}$	3 1 1 0	1 1 3 0
$+ \hat{\chi}_3^+ z \hat{\chi}_2^+ z \hat{\chi}_1^+ z \hat{\chi}_1^- - \hat{\chi}_1^+ \rightarrow -\frac{(b_+^\dagger)^4 b_+ (b_-^\dagger)^2 b_- (b_-^\dagger)^2}{(2j+1)(2j+3)}$	4 1	2 1 2 0
$+ \hat{\chi}_3^+ z \hat{\chi}_2^+ z \hat{\chi}_1^+ z \hat{\chi}_0^- - \hat{\chi}_0^- \rightarrow \frac{(b_+^\dagger)^5 b_+^2 (b_-^\dagger)^3}{(2j-1)(2j+1)}$	5 2	3 0

$$\begin{aligned} & \frac{(2j+3)(2j+5)\sqrt{(2j+1)(2j+7)}}{\sqrt{((j+3)^2-m^2)((j+2)^2-m^2)((j+1)^2-m^2)}} \times \langle j+3 \ m | z^3(x^2+y^2) | jm \rangle \\ = & \frac{(j-m+5)(j-m+4)}{(2j+7)(2j+9)} - \frac{(j+m+2)(j-m+4)}{(2j+5)(2j+7)} - \frac{(j+m+1)(j-m+3)}{(2j+3)(2j+5)} \\ & - \frac{(j+m)(j-m+2)}{(2j+1)(2j+3)} + \frac{(j+m)(j+m-1)}{(2j-1)(2j+1)} \\ = & -\frac{j^2+4j-5m^2-1}{(2j-1)(2j+9)} \end{aligned} \tag{271}$$

$$\begin{aligned}
\mathcal{A}_{55}^{+z^3-} &= +\hat{\chi}_5^+ z \hat{\chi}_4^+ z \hat{\chi}_3^+ z \hat{\chi}_2^+ - \hat{\chi}_1^+ \\
&= -\frac{(b_+^\dagger)^5 (b_-^\dagger)^5}{(2j+9)(2j+7)(2j+5)(2j+3)\sqrt{(2j+11)(2j+1)}} \\
&= -\frac{\sqrt{((j+5)^2 - m^2)((j+4)^2 - m^2)((j+3)^2 - m^2)((j+2)^2 - m^2)((j+1)^2 - m^2)}}{(2j+9)(2j+7)(2j+5)(2j+3)\sqrt{(2j+11)(2j+1)}}
\end{aligned} \tag{272}$$

$$\langle r_+^2 r_z r_-^2 \rangle \equiv \mathcal{A}_{nk}^{+^2 z^{-2}}$$

$$\begin{aligned}
&\mathcal{A}_{53}^{+^2 z^{-2}} \\
&= +\hat{\chi}_2^- + \hat{\chi}_3^- z \hat{\chi}_3^+ - \hat{\chi}_2^+ - \hat{\chi}_1^+ + +\hat{\chi}_2^- + \hat{\chi}_2^+ z \hat{\chi}_2^- - \hat{\chi}_2^+ - \hat{\chi}_1^+ + +\hat{\chi}_1^+ + \hat{\chi}_1^- z \hat{\chi}_2^- - \hat{\chi}_2^+ - \hat{\chi}_1^+ + +\hat{\chi}_2^- + \hat{\chi}_2^+ z \hat{\chi}_1^+ - \hat{\chi}_1^- - \hat{\chi}_1^+ \\
&\quad + +\hat{\chi}_1^+ + \hat{\chi}_1^- z \hat{\chi}_1^+ - \hat{\chi}_1^- - \hat{\chi}_1^+ + +\hat{\chi}_1^+ + \hat{\chi}_0^+ z \hat{\chi}_0^- - \hat{\chi}_1^- - \hat{\chi}_1^+ + +\hat{\chi}_2^- + \hat{\chi}_2^+ z \hat{\chi}_1^+ - \hat{\chi}_0^- - \hat{\chi}_0^+ + +\hat{\chi}_1^+ + \hat{\chi}_1^- z \hat{\chi}_1^+ - \hat{\chi}_0^+ - \hat{\chi}_0^- \\
&\quad + +\hat{\chi}_1^+ + \hat{\chi}_0^+ z \hat{\chi}_0^- - \hat{\chi}_0^+ - \hat{\chi}_0^- + +\hat{\chi}_1^+ + \hat{\chi}_0^+ z \hat{\chi}_{-1}^+ - \hat{\chi}_{-1}^- - \hat{\chi}_0^- \\
&\sqrt{\frac{(2j+1)(2j+3)}{(j+1)^2 - m^2}} \times \langle j+1 \ m | z(x^2 + y^2)^2 | jm \rangle \\
&= \frac{(j-m+5)(j-m+4)(j-m+3)(j-m+2)}{(2j+3)(2j+5)^2(2j+7)} - \frac{(j+m)(j-m+4)(j-m+3)(j-m+2)}{(2j+3)^2(2j+5)^2} \\
&\quad - \frac{(j+m)(j-m+4)(j-m+3)(j-m+2)}{(2j+1)(2j+3)^2(2j+5)} + \frac{(j+m)(j+m-1)(j-m+3)(j-m+2)}{(2j+1)(2j+3)^2(2j+5)} \\
&\quad + \frac{(j+m)(j+m-1)(j-m+3)(j-m+2)}{(2j+1)^2(2j+3)^2} - \frac{(j+m)(j+m-1)(j+m-2)(j-m+2)}{(2j-1)(2j+1)^2(2j+3)} \\
&\quad + \frac{(j+m)(j+m-1)(j-m+3)(j-m+2)}{(2j-1)(2j+1)(2j+3)(2j+5)} + \frac{(j+m)(j+m-1)(j-m+3)(j-m+2)}{(2j-1)(2j+1)^2(2j+3)} \\
&\quad - \frac{(j+m)(j+m-1)(j+m-2)(j-m+2)}{(2j-1)^2(2j+1)^2} + \frac{(j+m)(j+m-1)(j+m-2)(j+m-3)}{(2j-3)(2j-1)^2(2j+1)} \\
&\langle j+1 \ m | z(x^2 + y^2)^2 | jm \rangle \\
&= \frac{2(j^4 + 4j^3 + (2m^2 - 3)j^2 + (4m^2 - 14)j + 5m^4 - 23m^2 + 12)\sqrt{(j+1)^2 - m^2}}{(2j-3)(2j-1)(2j+5)(2j+7)\sqrt{(2j+1)(2j+3)}}
\end{aligned} \tag{273}$$

$\times \sqrt{(2j+1)(2j+3)}$	$r_1^+ s_1^+$	$r_2^- s_2^- r_1^- s_1^-$
$+\hat{\chi}_2^- + \hat{\chi}_3^- z \hat{\chi}_3^+ - \hat{\chi}_2^+ - \hat{\chi}_1^+ \rightarrow \frac{b_+^\dagger b_-^4 (b_-^\dagger)^5}{(2j+3)(2j+5)^2(2j+7)}$	1 0	0 4 5 0
$+\hat{\chi}_2^- + \hat{\chi}_2^+ z \hat{\chi}_2^- - \hat{\chi}_2^+ - \hat{\chi}_1^+ \rightarrow -\frac{(b_+^\dagger)^2 b_+ b_-^3 (b_-^\dagger)^4}{(2j+3)^2(2j+5)^2}$	2 1	0 3 4 0
$+\hat{\chi}_1^+ + \hat{\chi}_1^- z \hat{\chi}_2^- - \hat{\chi}_2^+ - \hat{\chi}_1^+ \rightarrow -\frac{(b_+^\dagger)^2 b_+ b_-^3 (b_-^\dagger)^4}{(2j+1)(2j+3)^2(2j+5)}$	2 1	0 3 4 0
$+\hat{\chi}_2^- + \hat{\chi}_2^+ z \hat{\chi}_1^+ - \hat{\chi}_1^- - \hat{\chi}_1^+ \rightarrow \frac{(b_+^\dagger)^3 b_+^2 b_-^2 (b_-^\dagger)^3}{(2j+1)(2j+3)^2(2j+5)}$	3 2	0 2 3 0
$+\hat{\chi}_1^+ + \hat{\chi}_1^- z \hat{\chi}_1^+ - \hat{\chi}_1^- - \hat{\chi}_1^+ \rightarrow \frac{(b_+^\dagger)^3 b_+^2 b_-^2 (b_-^\dagger)^3}{(2j+1)^2(2j+3)^2}$	3 2	0 2 3 0
$+\hat{\chi}_1^+ + \hat{\chi}_0^+ z \hat{\chi}_0^- - \hat{\chi}_1^- - \hat{\chi}_1^+ \rightarrow -\frac{(b_+^\dagger)^4 b_+^3 b_- (b_-^\dagger)^2}{(2j-1)(2j+1)^2(2j+3)}$	4 3	0 1 2 0
$+\hat{\chi}_2^- + \hat{\chi}_2^+ z \hat{\chi}_1^+ - \hat{\chi}_0^+ - \hat{\chi}_0^- \rightarrow \frac{(b_+^\dagger)^3 b_+^2 b_-^2 (b_-^\dagger)^3}{(2j-1)(2j+1)(2j+3)(2j+5)}$	3 2	0 2 3 0
$+\hat{\chi}_1^+ + \hat{\chi}_1^- z \hat{\chi}_1^+ - \hat{\chi}_0^+ - \hat{\chi}_0^- \rightarrow \frac{(b_+^\dagger)^3 b_+^2 b_-^2 (b_-^\dagger)^3}{(2j-1)(2j+1)^2(2j+3)}$	3 2	0 2 3 0
$+\hat{\chi}_1^+ + \hat{\chi}_0^+ z \hat{\chi}_0^- - \hat{\chi}_0^+ - \hat{\chi}_0^- \rightarrow -\frac{(b_+^\dagger)^4 b_+^3 b_- (b_-^\dagger)^2}{(2j-1)^2(2j+1)^2}$	4 3	0 1 2 0
$+\hat{\chi}_1^+ + \hat{\chi}_0^+ z \hat{\chi}_{-1}^+ - \hat{\chi}_{-1}^- - \hat{\chi}_0^- \rightarrow \frac{(b_+^\dagger)^5 b_+^4 b_-^\dagger}{(2j-3)(2j-1)^2(2j+1)}$	5 4	1 0

$$\begin{aligned} \mathcal{A}_{54}^{+2z-2} = & +\hat{\chi}_4^- + \hat{\chi}_4^+ z \hat{\chi}_3^+ - \hat{\chi}_2^+ - \hat{\chi}_1^+ + +\hat{\chi}_3^+ + \hat{\chi}_3^- z \hat{\chi}_3^+ - \hat{\chi}_2^+ - \hat{\chi}_1^+ \\ & + +\hat{\chi}_3^+ + \hat{\chi}_2^+ z \hat{\chi}_2^- - \hat{\chi}_2^+ - \hat{\chi}_1^+ + +\hat{\chi}_3^+ + \hat{\chi}_2^+ z \hat{\chi}_1^+ - \hat{\chi}_1^- - \hat{\chi}_1^+ + +\hat{\chi}_3^+ + \hat{\chi}_2^+ z \hat{\chi}_1^+ - \hat{\chi}_0^+ - \hat{\chi}_0^- \end{aligned}$$

$\times(2j+3)(2j+5)\sqrt{(2j+1)(2j+7)}$	$r_1^+ \ s_1^+$	$r_2^- \ s_2^- \ r_1^- \ s_1^-$
$+\hat{\chi}_4^- + \hat{\chi}_4^+ z \hat{\chi}_3^+ - \hat{\chi}_2^+ - \hat{\chi}_1^+ \rightarrow -\frac{(b_+^\dagger)^3 b_-^2 (b_-^\dagger)^5}{(2j+7)(2j+9)}$	3 0	0 2 5 0
$+\hat{\chi}_3^+ + \hat{\chi}_3^- z \hat{\chi}_3^+ - \hat{\chi}_2^+ - \hat{\chi}_1^+ \rightarrow -\frac{(b_+^\dagger)^3 b_-^2 (b_-^\dagger)^5}{(2j+5)(2j+7)}$	3 0	0 2 5 0
$+\hat{\chi}_3^+ + \hat{\chi}_2^+ z \hat{\chi}_2^- - \hat{\chi}_2^+ - \hat{\chi}_1^+ \rightarrow \frac{(b_+^\dagger)^4 b_+ b_- (b_-^\dagger)^4}{(2j+3)(2j+5)}$	4 1	0 1 4 0
$+\hat{\chi}_3^+ + \hat{\chi}_2^+ z \hat{\chi}_1^+ - \hat{\chi}_1^- - \hat{\chi}_1^+ \rightarrow -\frac{(b_+^\dagger)^5 b_+^2 (b_-^\dagger)^3}{(2j+1)(2j+3)}$	5 2	3 0
$+\hat{\chi}_3^+ + \hat{\chi}_2^+ z \hat{\chi}_1^+ - \hat{\chi}_0^+ - \hat{\chi}_0^- \rightarrow -\frac{(b_+^\dagger)^5 b_+^2 (b_-^\dagger)^3}{(2j-1)(2j+1)}$	5 2	3 0

$$\begin{aligned}
& \frac{(2j+3)(2j+5)\sqrt{(2j+1)(2j+7)}}{\sqrt{((j+3)^2-m^2)((j+2)^2-m^2)((j+1)^2-m^2)}} \times \langle j+3 \ m | z(x^2+y^2)^2 | j \ m \rangle \\
&= -\frac{(j-m+5)(j-m+4)}{(2j+7)(2j+9)} - \frac{(j-m+5)(j-m+4)}{(2j+5)(2j+7)} + \frac{(j+m)(j-m+4)}{(2j+3)(2j+5)} \\
&\quad - \frac{(j+m)(j+m-1)}{(2j+1)(2j+3)} - \frac{(j+m)(j+m-1)}{(2j-1)(2j+1)} \\
&= -\frac{3j^2+12j+5m^2-8}{(2j-1)(2j+9)} \tag{274}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\langle \mathcal{A}_{55}^{+z^3-} \rangle &= \langle +\hat{\chi}_5^+ + \hat{\chi}_4^+ z \hat{\chi}_3^+ - \hat{\chi}_2^+ - \hat{\chi}_1^+ \rangle \\
&= \frac{\langle (b_+^\dagger)^5 (b_-^\dagger)^5 \rangle}{(2j+9)(2j+7)(2j+5)(2j+3)\sqrt{(2j+11)(2j+1)}} \\
&= \frac{\sqrt{((j+5)^2-m^2)((j+4)^2-m^2)((j+3)^2-m^2)((j+2)^2-m^2)((j+1)^2-m^2)}}{(2j+9)(2j+7)(2j+5)(2j+3)\sqrt{(2j+11)(2j+1)}} \tag{275}
\end{aligned}$$

これによって  $\langle V_5^0 \rangle = \langle 8z^5 - 40z^3(x^2 + y^2) + 15z(x^2 + y^2)^2 \rangle$  に関して次の積分値を得る。

$$\begin{aligned} \langle j+5 \ m | V_5^0 | jm \rangle &= (-1)^m 16 \sqrt{\frac{\pi}{11}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j+5}^{-m} Y_5^0 Y_j^m \\ &= 63 \cdot \frac{\sqrt{((j+5)^2 - m^2)((j+4)^2 - m^2)((j+3)^2 - m^2)((j+2)^2 - m^2)((j+1)^2 - m^2)}}{(2j+9)(2j+7)(2j+5)(2j+3)\sqrt{(2j+11)(2j+1)}} \end{aligned} \quad (276)$$

$$\begin{aligned} \langle j+3 \ m | V_5^0 | jm \rangle &= (-1)^m 16 \sqrt{\frac{\pi}{11}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j+3}^{-m} Y_5^0 Y_j^m \\ &= \frac{5(7j^2 + 20j - 63m^2 - 16)\sqrt{((j+3)^2 - m^2)((j+2)^2 - m^2)((j+1)^2 - m^2)}}{(2j-1)(2j+3)(2j+5)(2j+9)\sqrt{(2j+7)(2j+1)}} \end{aligned} \quad (277)$$

$$\begin{aligned} \langle j+1 \ m | V_5^0 | jm \rangle &= (-1)^m 16 \sqrt{\frac{\pi}{11}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j+1}^{-m} Y_5^0 Y_j^m \\ &= \frac{30(j^4 + 4j^3 + (-14m^2 + 1)j^2 + (-28m^2 - 6)j + 21m^4 + 21m^2)\sqrt{(j+1)^2 - m^2}}{(2j-3)(2j-1)(2j+5)(2j+7)\sqrt{(2j+1)(2j+3)}} \end{aligned} \quad (278)$$

$$\begin{aligned} \langle j-1 \ m | V_5^0 | jm \rangle &= (-1)^m 16 \sqrt{\frac{\pi}{11}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j-1}^{-m} Y_5^0 Y_j^m \\ &= \frac{30(j^4 + (-14m^2 - 5)j^2 + 21m^4 + 35m^2 + 4)\sqrt{j^2 - m^2}}{(2j-5)(2j-3)(2j+3)(2j+5)\sqrt{(2j-1)(2j+1)}} \end{aligned} \quad (279)$$

$$\begin{aligned} \langle j-3 \ m | V_5^0 | jm \rangle &= (-1)^m 16 \sqrt{\frac{\pi}{11}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j-3}^{-m} Y_5^0 Y_j^m \\ &= \frac{5(7j^2 - 22j - 63m^2 - 13)\sqrt{(j^2 - m^2)((j-1)^2 - m^2)((j-2)^2 - m^2)}}{(2j-7)(2j-3)(2j-1)(2j+3)\sqrt{(2j-5)(2j+1)}} \end{aligned} \quad (280)$$

$$\begin{aligned} \langle j-5 \ m | V_5^0 | jm \rangle &= (-1)^m 16 \sqrt{\frac{\pi}{11}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j-5}^{-m} Y_5^0 Y_j^m \\ &= 63 \cdot \frac{\sqrt{(j^2 - m^2)((j-1)^2 - m^2)((j-2)^2 - m^2)((j-3)^2 - m^2)((j-4)^2 - m^2)}}{(2j-1)(2j-3)(2j-5)(2j-7)\sqrt{(2j+1)(2j-9)}} \end{aligned} \quad (281)$$



$$\mathcal{A}_{53}^{+z^4}$$

$$\begin{aligned}
&= +\hat{\chi}_2^- z \hat{\chi}_3^- z \hat{\chi}_3^+ z \hat{\chi}_2^+ z \hat{\chi}_1^+ + +\hat{\chi}_2^- z \hat{\chi}_2^+ z \hat{\chi}_2^- z \hat{\chi}_2^+ z \hat{\chi}_1^+ + +\hat{\chi}_1^+ z \hat{\chi}_1^- z \hat{\chi}_2^- z \hat{\chi}_2^+ z \hat{\chi}_1^+ + +\hat{\chi}_2^- z \hat{\chi}_2^+ z \hat{\chi}_1^+ z \hat{\chi}_1^- z \hat{\chi}_1^+ \\
&+ +\hat{\chi}_1^+ z \hat{\chi}_1^- z \hat{\chi}_1^+ z \hat{\chi}_1^- z \hat{\chi}_1^+ + +\hat{\chi}_1^+ z \hat{\chi}_0^+ z \hat{\chi}_0^- z \hat{\chi}_1^- z \hat{\chi}_1^+ + +\hat{\chi}_2^- z \hat{\chi}_2^+ z \hat{\chi}_1^+ z \hat{\chi}_0^+ z \hat{\chi}_0^- + +\hat{\chi}_1^+ z \hat{\chi}_1^- z \hat{\chi}_1^+ z \hat{\chi}_0^+ z \hat{\chi}_0^- \\
&+ +\hat{\chi}_1^+ z \hat{\chi}_0^+ z \hat{\chi}_0^- z \hat{\chi}_0^+ z \hat{\chi}_0^- + +\hat{\chi}_1^+ z \hat{\chi}_0^+ z \hat{\chi}_0^- z \hat{\chi}_1^- z \hat{\chi}_1^- z \hat{\chi}_0^-
\end{aligned}$$

$\times \sqrt{(2j+1)(2j+3)}$	$r_3^+ \ s_3^+ \ r_2^+ \ s_2^+ \ r_1^+ \ s_1^+$	$r_3^- \ s_3^- \ r_2^- \ s_2^- \ r_1^- \ s_1^-$
$+ \hat{\chi}_2^- z \hat{\chi}_3^- z \hat{\chi}_3^+ z \hat{\chi}_2^+ z \hat{\chi}_1^+ \rightarrow \frac{b_+(b_+^\dagger)^3 b_-^3 (b_-^\dagger)^3}{(2j+3)(2j+5)^2(2j+7)}$	0 1 3 0	0 3 3 0
$+ \hat{\chi}_2^- z \hat{\chi}_2^+ z \hat{\chi}_2^- z \hat{\chi}_2^+ z \hat{\chi}_1^+ \rightarrow \frac{b_+^\dagger b_+ (b_+^\dagger)^2 b_-^2 b_+^\dagger b_- (b_-^\dagger)^2}{(2j+3)^2(2j+5)^2}$	1 1 2 0	0 2 1 1 2 0
$+ \hat{\chi}_1^+ z \hat{\chi}_1^- z \hat{\chi}_2^- z \hat{\chi}_2^+ z \hat{\chi}_1^+ \rightarrow -\frac{(b_+^\dagger)^2 b_+^2 (b_+^\dagger)^2 b_-^2 (b_-^\dagger)^2}{(2j+1)(2j+3)^2(2j+5)}$	2 2 2 0	0 2 2 0
$+ \hat{\chi}_2^- z \hat{\chi}_2^+ z \hat{\chi}_1^+ z \hat{\chi}_1^- z \hat{\chi}_1^+ \rightarrow \frac{(b_+^\dagger)^2 b_+ b_+^\dagger b_-^2 (b_-^\dagger)^2 b_- b_-^\dagger}{(2j+1)(2j+3)^2(2j+5)}$	2 1 1 0	0 2 2 1 1 0
$+ \hat{\chi}_1^+ z \hat{\chi}_1^- z \hat{\chi}_1^+ z \hat{\chi}_1^- z \hat{\chi}_1^+ \rightarrow -\frac{(b_+^\dagger)^2 b_+ b_+^\dagger b_+ b_+^\dagger b_- b_-^\dagger b_- b_-^\dagger}{(2j+1)^2(2j+3)^2}$	2 1 1 1 1 1	0 1 1 1 1 0
$+ \hat{\chi}_1^+ z \hat{\chi}_0^+ z \hat{\chi}_0^- z \hat{\chi}_1^- z \hat{\chi}_1^+ \rightarrow -\frac{(b_+^\dagger)^3 b_+^2 b_+^\dagger b_+^\dagger b_-^2 b_-^\dagger}{(2j-1)(2j+1)^2(2j+3)}$	3 2 1 0	1 2 1 0
$+ \hat{\chi}_2^- z \hat{\chi}_2^+ z \hat{\chi}_1^+ z \hat{\chi}_0^+ z \hat{\chi}_0^- \rightarrow \frac{(b_+^\dagger)^3 b_+ b_-^2 (b_-^\dagger)^3 b_-}{(2j-1)(2j+1)(2j+3)(2j+5)}$	3 1	0 2 3 1
$+ \hat{\chi}_1^+ z \hat{\chi}_1^- z \hat{\chi}_1^+ z \hat{\chi}_0^+ z \hat{\chi}_0^- \rightarrow -\frac{(b_+^\dagger)^2 b_+ (b_+^\dagger)^2 b_+ b_- (b_-^\dagger)^2 b_-}{(2j-1)(2j+1)^2(2j+3)}$	2 1 2 1	0 1 2 1
$+ \hat{\chi}_1^+ z \hat{\chi}_0^+ z \hat{\chi}_0^- z \hat{\chi}_0^+ z \hat{\chi}_0^- \rightarrow -\frac{(b_+^\dagger)^3 b_+ b_+^\dagger b_+ b_+^\dagger b_- b_-^\dagger b_-}{(2j-1)^2(2j+1)^2}$	3 1 1 1	1 1 1 1
$+ \hat{\chi}_1^+ z \hat{\chi}_0^+ z \hat{\chi}_1^- z \hat{\chi}_1^- z \hat{\chi}_0^- \rightarrow -\frac{(b_+^\dagger)^4 b_+^2 (b_-^\dagger)^2 b_-^2}{(2j-3)(2j-1)^2(2j+1)}$	4 2	2 2

$$\begin{aligned}
& \sqrt{\frac{(2j+1)(2j+3)}{(j+m+2)(j+m+1)}} \times \langle j+1 \ m+1 | z^4(x+iy) | jm \rangle \\
&= \frac{(j+m+3)(j-m+3)(j-m+2)(j-m+1)}{(2j+3)(2j+5)^2(2j+7)} + \frac{(j+m+2)(j-m+2)^2(j-m+1)}{(2j+3)^2(2j+5)^2} \\
&\quad - \frac{(j+m+2)(j+m+1)(j-m+2)(j-m+1)}{(2j+1)(2j+3)^2(2j+5)} + \frac{(j+m+1)(j-m+2)(j-m+1)^2}{(2j+1)(2j+3)^2(2j+5)} \\
&\quad - \frac{(j+m+1)^2(j-m+1)^2}{(2j+1)^2(2j+3)^2} - \frac{(j+m+1)(j+m)(j-m+1)(j-m)}{(2j-1)(2j+1)^2(2j+3)} \\
&\quad + \frac{(j+m)(j-m+2)(j-m+1)(j-m)}{(2j-1)(2j+1)(2j+3)(2j+5)} - \frac{(j+m+1)(j+m)(j-m+1)(j-m)}{(2j-1)(2j+1)^2(2j+3)} \\
&\quad - \frac{(j+m)^2(j-m)^2}{(2j-1)^2(2j+1)^2} - \frac{(j+m)(j+m-1)(j-m)(j-m-1)}{(2j-3)(2j-1)^2(2j+1)} \\
&= -\frac{2j^4 + (8m+12)j^3 + (-12m^2+12m+4)j^2 + (-8m^3-36m^2-48m-42)j + 10m^4+12m^3+56m^2+18m+9}{(2j-3)(2j-1)(2j+5)(2j+7)} \tag{282}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\mathcal{A}_{54}^{+z^4} &= +\hat{\chi}_4^- z \hat{\chi}_4^+ z \hat{\chi}_3^+ z \hat{\chi}_2^+ z \hat{\chi}_1^+ + +\hat{\chi}_3^+ z \hat{\chi}_3^- z \hat{\chi}_3^+ z \hat{\chi}_2^+ z \hat{\chi}_1^+ \\
&\quad + +\hat{\chi}_3^+ z \hat{\chi}_2^+ z \hat{\chi}_2^- z \hat{\chi}_2^+ z \hat{\chi}_1^+ + +\hat{\chi}_3^+ z \hat{\chi}_2^+ z \hat{\chi}_1^+ z \hat{\chi}_1^- z \hat{\chi}_1^+ + +\hat{\chi}_3^+ z \hat{\chi}_2^+ z \hat{\chi}_1^+ z \hat{\chi}_0^+ z \hat{\chi}_0^- \\
&\quad \frac{(2j+3)(2j+5)\sqrt{(2j+1)(2j+7)}}{\sqrt{(j+m+4)(j+m+3)((j+2)^2-m^2)((j+1)^2-m^2)}} \times \langle j+3 \ m+1 | z^4(x+iy) | jm \rangle \\
&= \frac{(j-m+4)(j-m+3)}{(2j+7)(2j+9)} - \frac{(j+m+3)(j-m+3)}{(2j+5)(2j+7)} - \frac{(j+m+2)(j-m+2)}{(2j+3)(2j+5)} \\
&\quad - \frac{(j+m+1)(j-m+1)}{(2j+1)(2j+3)} - \frac{(j+m)(j-m)}{(2j-1)(2j+1)} \\
&= -\frac{3j^2 + (2m+13)j - 5m^2 - m - 6}{(2j-1)(2j+9)} \tag{283}
\end{aligned}$$

$\times(2j+3)(2j+5)\sqrt{(2j+1)(2j+7)}$	$r_2^+ \ s_2^+ \ r_1^+ \ s_1^+$	$r_2^- \ s_2^- \ r_1^- \ s_1^-$
$+ \hat{\chi}_4^- z \hat{\chi}_4^+ z \hat{\chi}_3^+ z \hat{\chi}_2^+ z \hat{\chi}_1^+ \rightarrow \frac{(b_+^\dagger)^4 b_-^2 (b_-^\dagger)^4}{(2j+7)(2j+9)}$	4 0	0 2 4 0
$+ \hat{\chi}_3^+ z \hat{\chi}_3^- z \hat{\chi}_3^+ z \hat{\chi}_2^+ z \hat{\chi}_1^+ \rightarrow -\frac{(b_+^\dagger)^2 b_+ (b_+^\dagger)^3 b_- (b_-^\dagger)^3}{(2j+5)(2j+7)}$	2 1 3 0	0 1 3 0
$+ \hat{\chi}_3^+ z \hat{\chi}_2^+ z \hat{\chi}_2^- z \hat{\chi}_2^+ z \hat{\chi}_1^+ \rightarrow -\frac{(b_+^\dagger)^3 b_+ (b_+^\dagger)^2 b_-^\dagger b_- (b_-^\dagger)^2}{(2j+3)(2j+5)}$	3 1 2 0	1 1 2 0
$+ \hat{\chi}_3^+ z \hat{\chi}_2^+ z \hat{\chi}_1^+ z \hat{\chi}_1^- z \hat{\chi}_1^+ \rightarrow -\frac{(b_+^\dagger)^4 b_+ b_+^\dagger (b_-^\dagger)^2 b_- b_-^\dagger}{(2j+1)(2j+3)}$	4 1 1 0	0 1 1 0
$+ \hat{\chi}_3^+ z \hat{\chi}_2^+ z \hat{\chi}_1^+ z \hat{\chi}_0^+ z \hat{\chi}_0^- \rightarrow -\frac{(b_+^\dagger)^5 b_+ (b_-^\dagger)^3 b_-}{(2j-1)(2j+1)}$	5 1	3 1

$$\mathcal{A}_{55}^{+z^4} = + \hat{\chi}_5^+ z \hat{\chi}_4^+ z \hat{\chi}_3^+ z \hat{\chi}_2^+ z \hat{\chi}_1^+$$

$$= \frac{-(b_+^\dagger)^6 (b_-^\dagger)^4}{(2j+9)(2j+7)(2j+5)(2j+3)\sqrt{(2j+11)(2j+1)}}$$

$$\langle j+5 \ m+1 | z^4 (x+iy) | j \ m \rangle$$

$$= -\frac{\sqrt{(j+m+6)(j+m+5)((j+4)^2-m^2)((j+3)^2-m^2)((j+2)^2-m^2)((j+1)^2-m^2)}}{(2j+9)(2j+7)(2j+5)(2j+3)\sqrt{(2j+11)(2j+1)}}$$

(284)

$$\mathcal{A}_{53}^{+2z^2-}$$

$$= + \hat{\chi}_2^- + \hat{\chi}_3^- z \hat{\chi}_3^+ z \hat{\chi}_2^+ - \hat{\chi}_1^+ + + \hat{\chi}_2^- + \hat{\chi}_2^+ z \hat{\chi}_2^- z \hat{\chi}_2^+ - \hat{\chi}_1^+ + + \hat{\chi}_1^+ + \hat{\chi}_1^- z \hat{\chi}_2^- z \hat{\chi}_2^+ - \hat{\chi}_1^+ + + \hat{\chi}_2^- + \hat{\chi}_2^+ z \hat{\chi}_1^+ z \hat{\chi}_1^- - \hat{\chi}_1^+ \\ + + \hat{\chi}_1^+ + \hat{\chi}_1^- z \hat{\chi}_1^+ z \hat{\chi}_1^- - \hat{\chi}_1^+ + + \hat{\chi}_1^+ + \hat{\chi}_0^+ z \hat{\chi}_0^- z \hat{\chi}_1^- - \hat{\chi}_1^+ + + \hat{\chi}_2^- + \hat{\chi}_2^+ z \hat{\chi}_1^+ z \hat{\chi}_0^- - \hat{\chi}_0^- + + \hat{\chi}_1^+ + \hat{\chi}_1^- z \hat{\chi}_1^+ z \hat{\chi}_0^+ - \hat{\chi}_0^- \\ + + \hat{\chi}_1^+ + \hat{\chi}_0^+ z \hat{\chi}_0^- z \hat{\chi}_0^+ - \hat{\chi}_0^- + + \hat{\chi}_1^+ + \hat{\chi}_0^+ z \hat{\chi}_{-1}^+ z \hat{\chi}_{-1}^- - \hat{\chi}_0^-$$

$\times \sqrt{(2j+1)(2j+3)}$	$r_2^+ s_2^+ r_1^+ s_1^+$	$r_3^- s_3^- r_2^- s_2^- r_1^- s_1^-$
$+\hat{\chi}_2^- + \hat{\chi}_3^- z \hat{\chi}_3^+ z \hat{\chi}_2^+ - \hat{\chi}_1^+ \rightarrow \frac{(b_+^\dagger)^2 b_-^4 (b_-^\dagger)^4}{(2j+3)(2j+5)^2(2j+7)}$	2 0	0 4 4 0
$+\hat{\chi}_2^- + \hat{\chi}_2^+ z \hat{\chi}_2^- z \hat{\chi}_2^+ - \hat{\chi}_1^+ \rightarrow -\frac{(b_+^\dagger)^2 b_+ b_+^\dagger b_-^3 (b_-^\dagger)^3}{(2j+3)^2(2j+5)^2}$	2 1 1 0	0 3 3 0
$+\hat{\chi}_1^+ + \hat{\chi}_1^- z \hat{\chi}_2^- z \hat{\chi}_2^+ - \hat{\chi}_1^+ \rightarrow -\frac{(b_+^\dagger)^2 b_+ b_+^\dagger b_-^3 (b_-^\dagger)^3}{(2j+1)(2j+3)^2(2j+5)}$	2 1 1 0	0 3 3 0
$+\hat{\chi}_2^- + \hat{\chi}_2^+ z \hat{\chi}_1^+ z \hat{\chi}_1^- - \hat{\chi}_1^+ \rightarrow -\frac{(b_+^\dagger)^3 b_+ b_-^2 b_-^\dagger b_- (b_-^\dagger)^2}{(2j+1)(2j+3)^2(2j+5)}$	3 1	0 2 1 1 2 0
$+\hat{\chi}_1^+ + \hat{\chi}_1^- z \hat{\chi}_1^+ z \hat{\chi}_1^- - \hat{\chi}_1^+ \rightarrow -\frac{(b_+^\dagger)^3 b_+ b_-^2 b_-^\dagger b_- (b_-^\dagger)^2}{(2j+1)^2(2j+3)^2}$	3 1	0 2 1 1 2 0
$+\hat{\chi}_1^+ + \hat{\chi}_0^+ z \hat{\chi}_0^- z \hat{\chi}_1^- - \hat{\chi}_1^+ \rightarrow \frac{(b_+^\dagger)^4 b_+^2 b_-^2 (b_-^\dagger)^2}{(2j-1)(2j+1)^2(2j+3)}$	4 2	0 2 2 0
$+\hat{\chi}_2^- + \hat{\chi}_2^+ z \hat{\chi}_1^+ z \hat{\chi}_0^+ - \hat{\chi}_0^- \rightarrow \frac{(b_+^\dagger)^4 b_+^2 b_-^2 (b_-^\dagger)^2}{(2j-1)(2j+1)(2j+3)(2j+5)}$	4 2	0 2 2 0
$+\hat{\chi}_1^+ + \hat{\chi}_1^- z \hat{\chi}_1^+ z \hat{\chi}_0^+ - \hat{\chi}_0^- \rightarrow \frac{(b_+^\dagger)^4 b_+^2 b_-^2 (b_-^\dagger)^2}{(2j-1)(2j+1)^2(2j+3)}$	4 2	0 2 2 0
$+\hat{\chi}_1^+ + \hat{\chi}_0^+ z \hat{\chi}_0^- z \hat{\chi}_0^+ - \hat{\chi}_0^- \rightarrow -\frac{(b_+^\dagger)^4 b_+ b_+^\dagger b_-^2 b_- b_-^\dagger}{(2j-1)^2(2j+1)^2}$	4 1 1 2	0 1 1 0
$+\hat{\chi}_1^+ + \hat{\chi}_0^+ z \hat{\chi}_{-1}^- z \hat{\chi}_{-1}^- - \hat{\chi}_0^- \rightarrow -\frac{(b_+^\dagger)^5 b_+^3 b_-^\dagger b_-}{(2j-3)(2j-1)^2(2j+1)}$	5 3	1 1

$$\begin{aligned}
& \sqrt{\frac{(2j+1)(2j+3)}{(j+m+2)(j+m+1)}} \times \langle j+1 \ m+1 | z^2(x^2+y^2)(x+iy) | jm \rangle \\
&= \frac{(j-m+4)(j-m+3)(j-m+2)(j-m+1)}{(2j+3)(2j+5)^2(2j+7)} - \frac{(j+m+1)(j-m+3)(j-m+2)(j-m+1)}{(2j+3)^2(2j+5)^2} \\
&\quad - \frac{(j+m+1)(j-m+3)(j-m+2)(j-m+1)}{(2j+1)(2j+3)^2(2j+5)} - \frac{(j+m)(j-m+2)^2(j-m+1)}{(2j+1)(2j+3)^2(2j+5)} \\
&\quad - \frac{(j+m)(j-m+2)^2(j-m+1)}{(2j+1)^2(2j+3)^2} + \frac{(j+m)(j+m-1)(j-m+2)(j-m+1)}{(2j-1)(2j+1)^2(2j+3)} \\
&\quad + \frac{(j+m)(j+m-1)(j-m+2)(j-m+1)}{(2j-1)(2j+1)(2j+3)(2j+5)} + \frac{(j+m)(j+m-1)(j-m+2)(j-m+1)}{(2j-1)(2j+1)^2(2j+3)} \\
&\quad - \frac{(j+m)(j+m-1)^2(j-m+1)}{(2j-1)^2(2j+1)^2} - \frac{(j+m)(j+m-1)(j+m-2)(j-m)}{(2j-3)(2j-1)^2(2j+1)} \\
&= -\frac{2j^4+8j^3-5j^2+(8m^3+12m^2-2m-29)j-10m^4-12m^3+7m^2+3m+12}{(2j-3)(2j-1)(2j+5)(2j+7)}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\mathcal{A}_{54}^{+2z^2-} &= +\hat{\chi}_4^- + \hat{\chi}_4^+ z \hat{\chi}_3^+ z \hat{\chi}_2^+ - \hat{\chi}_1^+ + +\hat{\chi}_3^+ + \hat{\chi}_3^- z \hat{\chi}_3^+ z \hat{\chi}_2^+ - \hat{\chi}_1^+ \\
&\quad + +\hat{\chi}_3^+ + \hat{\chi}_2^+ z \hat{\chi}_2^- z \hat{\chi}_2^+ - \hat{\chi}_1^+ + +\hat{\chi}_3^+ + \hat{\chi}_2^+ z \hat{\chi}_1^+ z \hat{\chi}_1^- - \hat{\chi}_1^+ + +\hat{\chi}_3^+ + \hat{\chi}_2^+ z \hat{\chi}_1^+ z \hat{\chi}_0^+ - \hat{\chi}_0^-
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \frac{(2j+3)(2j+5)\sqrt{(2j+1)(2j+7)}}{\sqrt{(j+m+4)(j+m+3)((j+2)^2-m^2)((j+1)^2-m^2)}} \times \langle j+3 \ m+1 | z^2(x^2+y^2)(x+iy) | jm \rangle \\
&= -\frac{(j-m+4)(j-m+3)}{(2j+7)(2j+9)} - \frac{(j-m+4)(j-m+3)}{(2j+5)(2j+7)} + \frac{(j+m+1)(j-m+3)}{(2j+3)(2j+5)} \\
&\quad + \frac{(j+m)(j-m+2)}{(2j+1)(2j+3)} - \frac{(j+m)(j+m-1)}{(2j-1)(2j+1)} \\
&= -\frac{j^2+(-2m+3)j+5m^2+m-3}{(2j-1)(2j+9)} \tag{285}
\end{aligned}$$

$\times(2j+3)(2j+5)\sqrt{(2j+1)(2j+7)}$	$r_2^+ \ s_2^+ \ r_1^+ \ s_1^+$	$r_2^- \ s_2^- \ r_1^- \ s_1^-$
$+\hat{\chi}_4^- + \hat{\chi}_4^+ z \hat{\chi}_3^+ z \hat{\chi}_2^+ - \hat{\chi}_1^+ \rightarrow -\frac{(b_+^\dagger)^4 b_-^2 (b_-^\dagger)^4}{(2j+7)(2j+9)}$	4 0	0 2 4 0
$+\hat{\chi}_3^+ + \hat{\chi}_3^- z \hat{\chi}_3^+ z \hat{\chi}_2^+ - \hat{\chi}_1^+ \rightarrow -\frac{(b_+^\dagger)^4 b_-^2 (b_-^\dagger)^4}{(2j+5)(2j+7)}$	4 0	0 2 4 0
$+\hat{\chi}_3^+ + \hat{\chi}_2^+ z \hat{\chi}_2^- z \hat{\chi}_2^+ - \hat{\chi}_1^+ \rightarrow \frac{(b_+^\dagger)^4 b_+ b_+^\dagger b_- (b_-^\dagger)^3}{(2j+3)(2j+5)}$	4 1 1 0	0 1 3 0
$+\hat{\chi}_3^+ + \hat{\chi}_2^+ z \hat{\chi}_1^+ z \hat{\chi}_1^- - \hat{\chi}_1^+ \rightarrow \frac{(b_+^\dagger)^5 b_+ b_+^\dagger b_- (b_-^\dagger)^2}{(2j+1)(2j+3)}$	5 1	1 1 2 0
$+\hat{\chi}_3^+ + \hat{\chi}_2^+ z \hat{\chi}_1^+ z \hat{\chi}_0^- - \hat{\chi}_0^- \rightarrow -\frac{(b_+^\dagger)^6 b_+^2 (b_-^\dagger)^2}{(2j-1)(2j+1)}$	6 2	2 0

$$\begin{aligned}
\langle \mathcal{A}_{55}^{+2z^2-} \rangle &= \langle +\hat{\chi}_5^+ + \hat{\chi}_4^+ z \hat{\chi}_3^+ z \hat{\chi}_2^+ - \hat{\chi}_1^+ \rangle \\
&= \frac{\langle (b_+^\dagger)^6 (b_-^\dagger)^4 \rangle}{(2j+9)(2j+7)(2j+5)(2j+3)\sqrt{(2j+11)(2j+1)}} \\
&= \frac{\sqrt{(j+m+6)(j+m+5)((j+4)^2-m^2)((j+3)^2-m^2)((j+2)^2-m^2)((j+1)^2-m^2)}}{(2j+9)(2j+7)(2j+5)(2j+3)\sqrt{(2j+11)(2j+1)}}
\end{aligned} \tag{286}$$

$$\begin{aligned}
&\mathcal{A}_{53}^{+3-2} \\
&= +\hat{\chi}_2^- + \hat{\chi}_3^- + \hat{\chi}_3^+ - \hat{\chi}_2^+ - \hat{\chi}_1^+ + +\hat{\chi}_2^- + \hat{\chi}_2^+ + \hat{\chi}_2^- - \hat{\chi}_2^+ - \hat{\chi}_1^+ + +\hat{\chi}_1^+ + \hat{\chi}_1^- + \hat{\chi}_2^- - \hat{\chi}_2^+ - \hat{\chi}_1^+ + +\hat{\chi}_2^- + \hat{\chi}_2^+ + \hat{\chi}_1^+ - \hat{\chi}_1^- - \hat{\chi}_1^+ \\
&\quad + \hat{\chi}_1^+ + \hat{\chi}_1^- + \hat{\chi}_1^+ - \hat{\chi}_1^- - \hat{\chi}_1^+ + +\hat{\chi}_1^+ + \hat{\chi}_0^+ + \hat{\chi}_0^- - \hat{\chi}_1^- - \hat{\chi}_1^+ + +\hat{\chi}_2^- + \hat{\chi}_2^+ + \hat{\chi}_1^+ - \hat{\chi}_0^- - \hat{\chi}_0^- + +\hat{\chi}_1^+ + \hat{\chi}_1^- + \hat{\chi}_1^+ - \hat{\chi}_0^+ - \hat{\chi}_0^- \\
&\quad + \hat{\chi}_1^+ + \hat{\chi}_0^+ + \hat{\chi}_0^- - \hat{\chi}_0^- - \hat{\chi}_0^- + +\hat{\chi}_1^+ + \hat{\chi}_0^+ + \hat{\chi}_1^- - \hat{\chi}_1^- - \hat{\chi}_0^-
\end{aligned}$$

$\times \sqrt{(2j+1)(2j+3)}$	$r_1^+ s_1^+$	$r_2^- s_2^- r_1^- s_1^-$
$+\hat{\chi}_2^- + \hat{\chi}_3^- + \hat{\chi}_3^+ - \hat{\chi}_2^+ - \hat{\chi}_1^+ \rightarrow -\frac{(b_+^\dagger)^2 b_-^4 (b_-^\dagger)^4}{(2j+3)(2j+5)^2(2j+7)}$	2 0	0 4 4 0
$+\hat{\chi}_2^- + \hat{\chi}_2^+ + \hat{\chi}_2^- - \hat{\chi}_2^+ - \hat{\chi}_1^+ \rightarrow -\frac{(b_+^\dagger)^2 b_-^4 (b_-^\dagger)^4}{(2j+3)^2(2j+5)^2}$	2 0	0 4 4 0
$+\hat{\chi}_1^+ + \hat{\chi}_1^- + \hat{\chi}_2^- - \hat{\chi}_2^+ - \hat{\chi}_1^+ \rightarrow -\frac{(b_+^\dagger)^2 b_-^4 (b_-^\dagger)^4}{(2j+1)(2j+3)^2(2j+5)}$	2 0	0 4 4 0
$+\hat{\chi}_2^- + \hat{\chi}_2^+ + \hat{\chi}_1^+ - \hat{\chi}_1^- - \hat{\chi}_1^+ \rightarrow -\frac{(b_+^\dagger)^4 b_+^2 b_-^2 (b_-^\dagger)^2}{(2j+1)(2j+3)^2(2j+5)}$	4 2	0 2 2 0
$+\hat{\chi}_1^+ + \hat{\chi}_1^- + \hat{\chi}_1^+ - \hat{\chi}_1^- - \hat{\chi}_1^+ \rightarrow -\frac{(b_+^\dagger)^4 b_+^2 b_-^2 (b_-^\dagger)^2}{(2j+1)^2(2j+3)^2}$	4 2	0 2 2 0
$+\hat{\chi}_1^+ + \hat{\chi}_0^+ + \hat{\chi}_0^- - \hat{\chi}_1^- - \hat{\chi}_1^+ \rightarrow -\frac{(b_+^\dagger)^4 b_+^2 b_-^2 (b_-^\dagger)^2}{(2j-1)(2j+1)^2(2j+3)}$	4 2	0 2 2 0
$+\hat{\chi}_2^- + \hat{\chi}_2^+ + \hat{\chi}_1^+ - \hat{\chi}_0^+ - \hat{\chi}_0^- \rightarrow -\frac{(b_+^\dagger)^4 b_+^2 b_-^2 (b_-^\dagger)^2}{(2j-1)(2j+1)(2j+3)(2j+5)}$	4 2	0 2 2 0
$+\hat{\chi}_1^+ + \hat{\chi}_1^- + \hat{\chi}_1^+ - \hat{\chi}_0^+ - \hat{\chi}_0^- \rightarrow -\frac{(b_+^\dagger)^4 b_+^2 b_-^2 (b_-^\dagger)^2}{(2j-1)(2j+1)^2(2j+3)}$	4 2	0 2 2 0
$+\hat{\chi}_1^+ + \hat{\chi}_0^+ + \hat{\chi}_0^- - \hat{\chi}_0^+ - \hat{\chi}_0^- \rightarrow -\frac{(b_+^\dagger)^4 b_+^2 b_-^2 (b_-^\dagger)^2}{(2j-1)^2(2j+1)^2}$	4 2	0 2 2 0
$+\hat{\chi}_1^+ + \hat{\chi}_0^+ + \hat{\chi}_{-1}^+ - \hat{\chi}_{-1}^- - \hat{\chi}_0^- \rightarrow -\frac{(b_+^\dagger)^6 b_+^4}{(2j-3)(2j-1)^2(2j+1)}$	6 4	

$$\begin{aligned}
& \sqrt{\frac{(2j+1)(2j+3)}{(j+m+2)(j+m+1)}} \times \langle j+1 \ m+1 | (x^2+y^2)^2 (x+iy) | jm \rangle \\
&= -\frac{(j-m+4)(j-m+3)(j-m+2)(j-m+1)}{(2j+3)(2j+5)^2(2j+7)} - \frac{(j-m+4)(j-m+3)(j-m+2)(j-m+1)}{(2j+3)^2(2j+5)^2} \\
&\quad - \frac{(j-m+4)(j-m+3)(j-m+2)(j-m+1)}{(2j+1)(2j+3)^2(2j+5)} - \frac{(j+m)(j+m-1)(j-m+2)(j-m+1)}{(2j+1)(2j+3)^2(2j+5)} \\
&\quad - \frac{(j+m)(j+m-1)(j-m+2)(j-m+1)}{(2j+1)^2(2j+3)^2} - \frac{(j+m)(j+m-1)(j-m+2)(j-m+1)}{(2j-1)(2j+1)^2(2j+3)} \\
&\quad - \frac{(j+m)(j+m-1)(j-m+2)(j-m+1)}{(2j-1)(2j+1)(2j+3)(2j+5)} - \frac{(j+m)(j+m-1)(j-m+2)(j-m+1)}{(2j-1)(2j+1)^2(2j+3)} \\
&\quad - \frac{(j+m)(j+m-1)(j-m+2)(j-m+1)}{(2j-1)^2(2j+1)^2} - \frac{(j+m)(j+m-1)(j+m-2)(j+m-3)}{(2j-3)(2j-1)^2(2j+1)} \\
&= -\frac{2(5j^4+(-4m+18)j^3+(6m^2-6m-17)j^2+(-4m^3+6m^2+26m-54)j+5m^4+6m^3-35m^2-12m+36)}{(2j-3)(2j-1)(2j+5)(2j+7)}
\end{aligned} \tag{287}$$

$$\begin{aligned}
\mathcal{A}_{54}^{+3-2} &= +\hat{\chi}_4^- + \hat{\chi}_4^+ + \hat{\chi}_3^+ - \hat{\chi}_2^+ - \hat{\chi}_1^+ + +\hat{\chi}_3^+ + \hat{\chi}_3^- + \hat{\chi}_3^+ - \hat{\chi}_2^- - \hat{\chi}_1^+ \\
&\quad + +\hat{\chi}_3^+ + \hat{\chi}_2^+ + \hat{\chi}_2^- - \hat{\chi}_2^+ - \hat{\chi}_1^+ + +\hat{\chi}_3^+ + \hat{\chi}_2^+ + \hat{\chi}_1^+ - \hat{\chi}_1^- - \hat{\chi}_1^+ + +\hat{\chi}_3^+ + \hat{\chi}_2^+ + \hat{\chi}_1^+ - \hat{\chi}_0^+ - \hat{\chi}_0^- \\
&\quad \frac{(2j+3)(2j+5)\sqrt{(2j+1)(2j+7)}}{\sqrt{(j+m+4)(j+m+3)((j+2)^2-m^2)((j+1)^2-m^2)}} \times \langle j+3 \ m+1 | (x^2+y^2)^2 (x+iy) | jm \rangle \\
&= \frac{(j-m+4)(j-m+3)}{(2j+7)(2j+9)} + \frac{(j-m+4)(j-m+3)}{(2j+5)(2j+7)} + \frac{(j-m+4)(j-m+3)}{(2j+3)(2j+5)} \\
&\quad + \frac{(j+m)(j+m-1)}{(2j+1)(2j+3)} + \frac{(j+m)(j+m-1)}{(2j-1)(2j+1)} \\
&= \frac{5j^2 + (-2m+19)j + 5m^2 + m - 12}{(2j-1)(2j+9)}
\end{aligned} \tag{288}$$



$\times(2j+3)(2j+5)\sqrt{(2j+1)(2j+7)}$	$r_1^+ \ s_1^+$	$r_2^- \ s_2^- \ r_1^- \ s_1^-$
$+\hat{\chi}_4^- + \hat{\chi}_4^+ z \hat{\chi}_3^+ z \hat{\chi}_2^+ - \hat{\chi}_1^+ \rightarrow \frac{(b_+^\dagger)^4 b_-^2 (b_-^\dagger)^4}{(2j+7)(2j+9)}$	4 0	0 2 4 0
$+\hat{\chi}_3^+ + \hat{\chi}_3^- z \hat{\chi}_3^+ z \hat{\chi}_2^+ - \hat{\chi}_1^+ \rightarrow \frac{(b_+^\dagger)^4 b_-^2 (b_-^\dagger)^4}{(2j+5)(2j+7)}$	4 0	0 2 4 0
$+\hat{\chi}_3^+ + \hat{\chi}_2^+ z \hat{\chi}_2^- z \hat{\chi}_2^+ - \hat{\chi}_1^+ \rightarrow \frac{(b_+^\dagger)^4 b_-^2 (b_-^\dagger)^4}{(2j+3)(2j+5)}$	4 0	0 2 4 0
$+\hat{\chi}_3^+ + \hat{\chi}_2^+ z \hat{\chi}_1^+ z \hat{\chi}_1^- - \hat{\chi}_1^+ \rightarrow \frac{(b_+^\dagger)^6 b_+^2 (b_-^\dagger)^2}{(2j+1)(2j+3)}$	6 2	2 0
$+\hat{\chi}_3^+ + \hat{\chi}_2^+ z \hat{\chi}_1^+ z \hat{\chi}_0^+ - \hat{\chi}_0^- \rightarrow \frac{(b_+^\dagger)^6 b_+^2 (b_-^\dagger)^2}{(2j-1)(2j+1)}$	6 2	2 0

$$\begin{aligned}
\langle \mathcal{A}_{55}^{+3-2} \rangle &= \langle +\hat{\chi}_5^+ + \hat{\chi}_4^+ + \hat{\chi}_3^+ - \hat{\chi}_2^+ - \hat{\chi}_1^+ \rangle \\
&= - \frac{\langle (b_+^\dagger)^6 (b_-^\dagger)^4 \rangle}{(2j+9)(2j+7)(2j+5)(2j+3)\sqrt{(2j+11)(2j+1)}} \\
&= - \frac{\sqrt{(j+m+6)(j+m+5)((j+4)^2 - m^2)((j+3)^2 - m^2)((j+2)^2 - m^2)((j+1)^2 - m^2)}}{(2j+9)(2j+7)(2j+5)(2j+3)\sqrt{(2j+11)(2j+1)}}
\end{aligned} \tag{289}$$

$$\begin{aligned}
&\mathcal{A}_{52}^{+3-2} \\
&= +\hat{\chi}_0^- + \hat{\chi}_1^- + \hat{\chi}_2^- - \hat{\chi}_2^+ - \hat{\chi}_1^+ + +\hat{\chi}_0^- + \hat{\chi}_1^- + \hat{\chi}_1^+ - \hat{\chi}_1^- - \hat{\chi}_1^+ + +\hat{\chi}_0^- + \hat{\chi}_0^+ + \hat{\chi}_0^- - \hat{\chi}_1^- - \hat{\chi}_1^+ + +\hat{\chi}_{-1}^+ + \hat{\chi}_{-1}^- + \hat{\chi}_0^- - \hat{\chi}_1^- - \hat{\chi}_1^+ \\
&\quad + +\hat{\chi}_0^- + \hat{\chi}_1^- + \hat{\chi}_1^+ - \hat{\chi}_0^+ - \hat{\chi}_0^- + +\hat{\chi}_0^- + \hat{\chi}_0^+ + \hat{\chi}_0^- - \hat{\chi}_0^+ - \hat{\chi}_0^- + +\hat{\chi}_{-1}^+ + \hat{\chi}_{-1}^- + \hat{\chi}_0^- - \hat{\chi}_0^+ - \hat{\chi}_0^- + +\hat{\chi}_0^- + \hat{\chi}_0^+ + \hat{\chi}_{-1}^+ - \hat{\chi}_{-1}^- - \hat{\chi}_0^- \\
&\quad + +\hat{\chi}_{-1}^+ + \hat{\chi}_{-1}^- + \hat{\chi}_{-1}^+ - \hat{\chi}_{-1}^- - \hat{\chi}_0^- + +\hat{\chi}_{-1}^+ + \hat{\chi}_{-2}^+ + \hat{\chi}_{-2}^- - \hat{\chi}_{-1}^- - \hat{\chi}_0^-
\end{aligned}$$

$\times \sqrt{(2j-1)(2j+1)}$	$r_1^+ s_1^+$	$r_2^- s_2^- r_1^- s_1^-$
$+\hat{\chi}_0^- + \hat{\chi}_1^- + \hat{\chi}_2^- - \hat{\chi}_2^+ - \hat{\chi}_1^+ \rightarrow \frac{b_-^6 (b_-^\dagger)^4}{(2j+1)(2j+3)^2(2j+5)}$		0 6 4 0
$+\hat{\chi}_0^- + \hat{\chi}_1^- + \hat{\chi}_1^+ - \hat{\chi}_1^- - \hat{\chi}_1^+ \rightarrow \frac{(b_+^\dagger)^2 b_+^2 b_-^4 (b_-^\dagger)^2}{(2j+1)^2(2j+3)^2}$	2 2	0 4 2 0
$+\hat{\chi}_0^- + \hat{\chi}_0^+ + \hat{\chi}_0^- - \hat{\chi}_1^- - \hat{\chi}_1^+ \rightarrow \frac{(b_+^\dagger)^2 b_+^2 b_-^4 (b_-^\dagger)^2}{(2j-1)(2j+1)^2(2j+3)}$	2 2	0 4 2 0
$+\hat{\chi}_{-1}^+ + \hat{\chi}_{-1}^- + \hat{\chi}_0^- - \hat{\chi}_1^- - \hat{\chi}_1^+ \rightarrow \frac{(b_+^\dagger)^2 b_+^2 b_-^4 (b_-^\dagger)^2}{(2j-3)(2j-1)(2j+1)(2j+3)}$	2 2	0 4 2 0
$+\hat{\chi}_0^- + \hat{\chi}_1^- + \hat{\chi}_1^+ - \hat{\chi}_0^+ - \hat{\chi}_0^- \rightarrow \frac{(b_+^\dagger)^2 b_+^2 b_-^4 (b_-^\dagger)^2}{(2j-1)(2j+1)^2(2j+3)}$	2 2	0 4 2 0
$+\hat{\chi}_0^- + \hat{\chi}_0^+ + \hat{\chi}_0^- - \hat{\chi}_0^+ - \hat{\chi}_0^- \rightarrow \frac{(b_+^\dagger)^2 b_+^2 b_-^4 (b_-^\dagger)^2}{(2j-1)^2(2j+1)^2}$	2 2	0 4 2 0
$+\hat{\chi}_{-1}^+ + \hat{\chi}_{-1}^- + \hat{\chi}_0^- - \hat{\chi}_0^+ - \hat{\chi}_0^- \rightarrow \frac{(b_+^\dagger)^2 b_+^2 b_-^4 (b_-^\dagger)^2}{(2j-3)(2j-1)^2(2j+1)}$	2 2	0 4 2 0
$+\hat{\chi}_0^- + \hat{\chi}_0^+ + \hat{\chi}_{-1}^+ - \hat{\chi}_{-1}^- - \hat{\chi}_0^- \rightarrow \frac{(b_+^\dagger)^4 b_+^4 b_-^2}{(2j-3)(2j-1)^2(2j+1)}$	4 4	2 0
$+\hat{\chi}_{-1}^+ + \hat{\chi}_{-1}^- + \hat{\chi}_{-1}^+ - \hat{\chi}_{-1}^- - \hat{\chi}_0^- \rightarrow \frac{(b_+^\dagger)^4 b_+^4 b_-^2}{(2j-3)^2(2j-1)^2}$	4 4	2 0
$+\hat{\chi}_{-1}^+ + \hat{\chi}_{-2}^+ + \hat{\chi}_{-2}^- - \hat{\chi}_{-1}^- - \hat{\chi}_0^- \rightarrow \frac{(b_+^\dagger)^4 b_+^4 b_-^2}{(2j-5)(2j-3)^2(2j-1)}$	4 4	2 0

$$\begin{aligned}
& \sqrt{\frac{(2j-1)(2j+1)}{(j-m)(j-m-1)}} \times \langle j-1 \ m+1 | (x^2+y^2)^2 (x+iy) | jm \rangle \\
&= \frac{(j-m+4)(j-m+3)(j-m+2)(j-m+1)}{(2j+1)(2j+3)^2(2j+5)} + \frac{(j+m)(j+m-1)(j-m+2)(j-m+1)}{(2j+1)^2(2j+3)^2} \\
&+ \frac{(j+m)(j+m-1)(j-m+2)(j-m+1)}{(2j+1)(2j+3)^2(2j+5)} + \frac{(j+m)(j+m-1)(j-m+2)(j-m+1)}{(2j-3)(2j-1)(2j+1)(2j+3)} \\
&+ \frac{(j+m)(j+m-1)(j-m+2)(j-m+1)}{(2j-1)(2j+1)^2(2j+3)} + \frac{(j+m)(j+m-1)(j-m+2)(j-m+1)}{(2j-1)^2(2j+1)^2} \\
&+ \frac{(j+m)(j+m-1)(j-m+2)(j-m+1)}{(2j-3)(2j-1)^2(2j+1)} + \frac{(j+m)(j+m-1)(j+m-2)(j+m-3)}{(2j-3)(2j-1)^2(2j+1)} \\
&+ \frac{(j+m)(j+m-1)(j+m-2)(j+m-3)}{(2j-3)^2(2j-1)^2} + \frac{(j+m)(j+m-1)(j+m-2)(j+m-3)}{(2j-5)(2j-3)^2(2j-1)} \\
&= \frac{2(5j^4+(4m+2)j^3+(6m^2+6m-41)j^2+(4m^3+6m^2-26m-14)j+5m^4+10m^3-35m^2-40m+60)}{(2j-5)(2j-3)(2j+3)(2j+5)}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\mathcal{A}_{51}^{+3-2} &= +\hat{\chi}_{-3}^+ + \hat{\chi}_{-3}^- + \hat{\chi}_{-2}^- + \hat{\chi}_{-1}^- + \hat{\chi}_0^- + \hat{\chi}_{-2}^- + \hat{\chi}_{-2}^+ + \hat{\chi}_{-2}^- + \hat{\chi}_{-1}^- + \hat{\chi}_0^- \\
&+ +\hat{\chi}_{-2}^- + \hat{\chi}_{-1}^- + \hat{\chi}_{-1}^+ + \hat{\chi}_{-1}^- + \hat{\chi}_0^- + +\hat{\chi}_{-2}^- + \hat{\chi}_{-1}^- + \hat{\chi}_0^- - \hat{\chi}_0^+ - \hat{\chi}_0^- + +\hat{\chi}_{-2}^- + \hat{\chi}_{-1}^- + \hat{\chi}_0^- - \hat{\chi}_1^- - \hat{\chi}_1^+
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \frac{(2j-3)(2j-1)\sqrt{(2j-5)(2j+1)}}{\sqrt{(j-m-3)(j-m-2)((j-1)^2-m^2)(j^2-m^2)}} \times \langle j-3 \ m+1 | z^2 (x^2+y^2) (x+iy) | jm \rangle \\
&= -\frac{(j+m-2)(j+m-3)}{(2j-7)(2j-5)} - \frac{(j+m-2)(j+m-3)}{(2j-5)(2j-3)} - \frac{(j+m-2)(j+m-3)}{(2j-3)(2j-1)} \\
&\quad - \frac{(j-m+2)(j-m+1)}{(2j-1)(2j+1)} - \frac{(j-m+2)(j-m+1)}{(2j+1)(2j+3)} \\
&= -\frac{5j^2+(2m-9)j+5m^2+3m-26}{(2j-7)(2j+3)} \tag{290}
\end{aligned}$$

$\times(2j-3)(2j-1)\sqrt{(2j-5)(2j+1)}$	$r_1^+ \ s_1^+$	$r_2^- \ s_2^- \ r_1^- \ s_1^-$
$+\hat{\chi}_{-3}^+ + \hat{\chi}_{-3}^- + \hat{\chi}_{-2}^- - \hat{\chi}_{-1}^- - \hat{\chi}_0^- \rightarrow -\frac{(b_+^\dagger)^2 b_+^4 b_-^4}{(2j-7)(2j-5)}$	2 4	0 4
$+\hat{\chi}_{-2}^- + \hat{\chi}_{-2}^+ + \hat{\chi}_{-2}^- - \hat{\chi}_{-1}^- - \hat{\chi}_0^- \rightarrow -\frac{(b_+^\dagger)^2 b_+^4 b_-^4}{(2j-5)(2j-3)}$	2 4	0 4
$+\hat{\chi}_{-2}^- + \hat{\chi}_{-1}^- + \hat{\chi}_{-1}^+ - \hat{\chi}_{-1}^- - \hat{\chi}_0^- + \rightarrow -\frac{(b_+^\dagger)^2 b_+^4 b_-^4}{(2j-3)(2j-1)}$	2 4	0 4
$+\hat{\chi}_{-2}^- + \hat{\chi}_{-1}^- + \hat{\chi}_0^- - \hat{\chi}_0^+ - \hat{\chi}_0^- \rightarrow -\frac{b_+^2 b_-^6 (b_-^\dagger)^2}{(2j-1)(2j+1)}$	0 2	0 6 2 0
$+\hat{\chi}_{-2}^- + \hat{\chi}_{-1}^- + \hat{\chi}_0^- - \hat{\chi}_1^- - \hat{\chi}_1^+ \rightarrow -\frac{b_+^2 b_-^6 (b_-^\dagger)^2}{(2j+1)(2j+3)}$	0 2	0 6 2 0

$$\mathcal{A}_{53}^{z^4-}$$

$$\begin{aligned}
&= z\hat{\chi}_2^- z\hat{\chi}_3^- z\hat{\chi}_3^+ z\hat{\chi}_2^+ - \hat{\chi}_1^+ + z\hat{\chi}_2^- z\hat{\chi}_2^+ z\hat{\chi}_2^- z\hat{\chi}_2^+ - \hat{\chi}_1^+ + z\hat{\chi}_1^+ z\hat{\chi}_1^- z\hat{\chi}_2^- z\hat{\chi}_2^+ - \hat{\chi}_1^+ + z\hat{\chi}_2^- z\hat{\chi}_2^+ z\hat{\chi}_1^+ z\hat{\chi}_1^- - \hat{\chi}_1^+ \\
&\quad + z\hat{\chi}_1^+ z\hat{\chi}_1^- z\hat{\chi}_1^+ z\hat{\chi}_1^- - \hat{\chi}_1^+ + z\hat{\chi}_1^+ z\hat{\chi}_0^+ z\hat{\chi}_0^- z\hat{\chi}_1^- - \hat{\chi}_1^+ + z\hat{\chi}_2^- z\hat{\chi}_2^+ z\hat{\chi}_1^+ z\hat{\chi}_0^+ - \hat{\chi}_0^- + z\hat{\chi}_1^+ z\hat{\chi}_1^- z\hat{\chi}_1^+ z\hat{\chi}_0^+ - \hat{\chi}_0^- \\
&\quad + z\hat{\chi}_1^+ z\hat{\chi}_0^+ z\hat{\chi}_0^- z\hat{\chi}_0^+ - \hat{\chi}_0^- + z\hat{\chi}_1^+ z\hat{\chi}_0^+ z\hat{\chi}_{-1}^+ z\hat{\chi}_{-1}^- - \hat{\chi}_0^-
\end{aligned}$$

$\times \sqrt{(2j+1)(2j+3)}$	$r_3^+ s_3^+ r_2^+ s_2^+ r_1^+ s_1^+$	$r_3^- s_3^- r_2^- s_2^- r_1^- s_1^-$
$z\hat{\chi}_2^- z\hat{\chi}_3^- z\hat{\chi}_3^+ z\hat{\chi}_2^+ - \hat{\chi}_1^+$ $\rightarrow \frac{b_+^2 (b_+^\dagger)^2 b_-^2 (b_-^\dagger)^4}{(2j+3)(2j+5)^2(2j+7)}$	0 2 2 0	0 2 4 0
$z\hat{\chi}_2^- z\hat{\chi}_2^+ z\hat{\chi}_2^- z\hat{\chi}_2^+ - \hat{\chi}_1^+$ $\rightarrow \frac{b_+ b_+^\dagger b_+ b_+^\dagger b_- b_-^\dagger b_- (b_-^\dagger)^3}{(2j+3)^2(2j+5)^2}$	0 1 1 1 1 0	0 1 1 1 3 0
$z\hat{\chi}_1^+ z\hat{\chi}_1^- z\hat{\chi}_2^- z\hat{\chi}_2^+ - \hat{\chi}_1^+$ $\rightarrow \frac{b_+^\dagger b_+^2 b_+^\dagger b_-^\dagger b_-^2 (b_-^\dagger)^3}{(2j+1)(2j+3)^2(2j+5)}$	1 2 1 0	1 2 3 0
$z\hat{\chi}_2^- z\hat{\chi}_2^+ z\hat{\chi}_1^+ z\hat{\chi}_1^- - \hat{\chi}_1^+$ $\rightarrow \frac{b_+ (b_+^\dagger)^2 b_+ b_- (b_-^\dagger)^2 b_- (b_-^\dagger)^2}{(2j+1)(2j+3)^2(2j+5)}$	0 1 2 1	0 1 2 1 2 0
$z\hat{\chi}_1^+ z\hat{\chi}_1^- z\hat{\chi}_1^+ z\hat{\chi}_1^- - \hat{\chi}_1^+$ $\rightarrow \frac{b_+^\dagger b_+ b_+^\dagger b_+ b_-^\dagger b_- b_-^\dagger b_- (b_-^\dagger)^2}{(2j+1)^2(2j+3)^2}$	1 1 1 1	1 1 1 1 2 0
$z\hat{\chi}_1^+ z\hat{\chi}_0^+ z\hat{\chi}_0^- z\hat{\chi}_1^- - \hat{\chi}_1^+$ $\rightarrow \frac{(b_+^\dagger)^2 b_+^2 (b_-^\dagger)^2 b_-^2 (b_-^\dagger)^2}{(2j-1)(2j+1)^2(2j+3)}$	2 2	2 2 2 0
$z\hat{\chi}_2^- z\hat{\chi}_2^+ z\hat{\chi}_1^+ z\hat{\chi}_0^+ - \hat{\chi}_0^-$ $\rightarrow -\frac{b_+ (b_+^\dagger)^3 b_+^2 b_- (b_-^\dagger)^3}{(2j-1)(2j+1)(2j+3)(2j+5)}$	0 1 3 2	0 1 3 0
$z\hat{\chi}_1^+ z\hat{\chi}_1^- z\hat{\chi}_1^+ z\hat{\chi}_0^+ - \hat{\chi}_0^-$ $\rightarrow -\frac{b_+^\dagger b_+ (b_+^\dagger)^2 b_+^2 b_-^\dagger b_- (b_-^\dagger)^2}{(2j-1)(2j+1)^2(2j+3)}$	1 1 2 2	1 1 2 0
$z\hat{\chi}_1^+ z\hat{\chi}_0^+ z\hat{\chi}_0^- z\hat{\chi}_0^+ - \hat{\chi}_0^-$ $\rightarrow -\frac{(b_+^\dagger)^2 b_+ b_+^\dagger b_+^2 (b_-^\dagger)^2 b_- b_-^\dagger}{(2j-1)^2(2j+1)^2}$	2 1 1 2	2 1 1 0
$z\hat{\chi}_1^+ z\hat{\chi}_0^+ z\hat{\chi}_{-1}^+ z\hat{\chi}_{-1}^- - \hat{\chi}_0^-$ $\rightarrow -\frac{(b_+^\dagger)^3 b_+^3 (b_-^\dagger)^3 b_-}{(2j-3)(2j-1)^2(2j+1)}$	3 3	3 1

$$\begin{aligned}
& \sqrt{\frac{(2j+1)(2j+3)}{(j-m+2)(j-m+1)}} \times \langle j+1 \ m-1 | z^4(x-iy) | jm \rangle \\
&= \frac{(j+m+2)(j+m+1)(j-m+4)(j-m+3)}{(2j+3)(2j+5)^2(2j+7)} + \frac{(j+m+1)^2(j-m+3)^2}{(2j+3)^2(2j+5)^2} \\
&+ \frac{(j+m+1)(j+m)(j-m+3)(j-m+2)}{(2j+1)(2j+3)^2(2j+5)} + \frac{(j+m)(j+m+1)(j-m+3)(j-m+2)}{(2j+1)(2j+3)^2(2j+5)} \\
&+ \frac{(j+m)^2(j-m+2)^2}{(2j+1)^2(2j+3)^2} + \frac{(j+m)(j+m-1)(j-m+2)(j-m+1)}{(2j-1)(2j+1)^2(2j+3)} \\
&- \frac{(j+m+1)(j+m)(j+m-1)(j-m+3)}{(2j-1)(2j+1)(2j+3)(2j+5)} - \frac{(j+m)^2(j+m-1)(j-m+2)}{(2j-1)(2j+1)^2(2j+3)} \\
&- \frac{(j+m)(j+m-1)^2(j-m+1)}{(2j-1)^2(2j+1)^2} - \frac{(j+m)(j+m-1)(j+m-2)(j-m)}{(2j-3)(2j-1)^2(2j+1)} \\
&= \frac{2j^4 + (-8m+12)j^3 + (-12m^2-12m+4)j^2 + (8m^3-36m^2+48m-42)j + 10m^4 - 12m^3 + 56m^2 - 18m + 9}{(2j-3)(2j-1)(2j+5)(2j+7)}
\end{aligned} \tag{291}$$

$$\begin{aligned}
\mathcal{A}_{54}^{z_4^-} &= {}_z\hat{\chi}_4^- {}_z\hat{\chi}_4^+ {}_z\hat{\chi}_3^+ {}_z\hat{\chi}_2^+ - \hat{\chi}_1^+ + {}_z\hat{\chi}_3^+ {}_z\hat{\chi}_3^- {}_z\hat{\chi}_3^+ {}_z\hat{\chi}_2^+ - \hat{\chi}_1^+ \\
&+ {}_z\hat{\chi}_3^+ {}_z\hat{\chi}_2^+ {}_z\hat{\chi}_2^- {}_z\hat{\chi}_2^+ - \hat{\chi}_1^+ + {}_z\hat{\chi}_3^+ {}_z\hat{\chi}_2^+ {}_z\hat{\chi}_1^+ {}_z\hat{\chi}_1^- - \hat{\chi}_1^+ + {}_z\hat{\chi}_3^+ {}_z\hat{\chi}_2^+ {}_z\hat{\chi}_1^+ {}_z\hat{\chi}_0^- - \hat{\chi}_0^- \\
&\frac{(2j+3)(2j+5)\sqrt{(2j+1)(2j+7)}}{\sqrt{(j-m+4)(j-m+3)((j+2)^2-m^2)((j+1)^2-m^2)}} \times \langle j+3 \ m-1 | z^4(x-iy) | jm \rangle \\
&= \frac{(j+m+3)(j-m+5)}{(2j+7)(2j+9)} + \frac{(j+m+2)(j-m+4)}{(2j+5)(2j+7)} + \frac{(j+m+1)(j-m+3)}{(2j+3)(2j+5)} \\
&+ \frac{(j+m)(j-m+2)}{(2j+1)(2j+3)} - \frac{(j+m)(j+m-1)}{(2j-1)(2j+1)} \\
&= \frac{3j^2 + (-2m+13)j - 5m^2 + m - 6}{(2j-1)(2j+9)}
\end{aligned} \tag{292}$$

$\times(2j+3)(2j+5)\sqrt{(2j+1)(2j+7)}$	$r_2^+ \ s_2^+ \ r_1^+ \ s_1^+$	$r_2^- \ s_2^- \ r_1^- \ s_1^-$
$+\hat{\chi}_4^- + \hat{\chi}_4^+ z \hat{\chi}_3^+ z \hat{\chi}_2^+ - \hat{\chi}_1^+ \rightarrow \frac{b_+(b_+^\dagger)^3 b_-(b_-^\dagger)^5}{(2j+7)(2j+9)}$	0 1 3 0	0 1 5 0
$+\hat{\chi}_3^+ + \hat{\chi}_3^- z \hat{\chi}_3^+ z \hat{\chi}_2^+ - \hat{\chi}_1^+ \rightarrow \frac{b_+^\dagger b_+(b_+^\dagger)^2 b_-^\dagger b_-(b_-^\dagger)^4}{(2j+5)(2j+7)}$	1 1 2 0	1 1 4 0
$+\hat{\chi}_3^+ + \hat{\chi}_2^+ z \hat{\chi}_2^- z \hat{\chi}_2^+ - \hat{\chi}_1^+ \rightarrow \frac{(b_+^\dagger)^2 b_+ b_+^\dagger (b_-^\dagger)^2 b_- (b_-^\dagger)^3}{(2j+3)(2j+5)}$	2 1 1 0	2 1 3 0
$+\hat{\chi}_3^+ + \hat{\chi}_2^+ z \hat{\chi}_1^+ z \hat{\chi}_1^- - \hat{\chi}_1^+ \rightarrow \frac{(b_+^\dagger)^3 b_+(b_-^\dagger)^3 b_-(b_-^\dagger)^2}{(2j+1)(2j+3)}$	3 1	3 1 2 0
$+\hat{\chi}_3^+ + \hat{\chi}_2^+ z \hat{\chi}_1^+ z \hat{\chi}_0^+ - \hat{\chi}_0^- \rightarrow -\frac{(b_+^\dagger)^4 b_+^2 (b_-^\dagger)^4}{(2j-1)(2j+1)}$	4 2	4 0

$$\begin{aligned}
\langle \mathcal{A}_{55}^{z^4-} \rangle &= \langle z \hat{\chi}_5^+ z \hat{\chi}_4^+ z \hat{\chi}_3^+ z \hat{\chi}_2^+ - \hat{\chi}_1^+ \rangle \\
&= -\frac{\langle (b_+^\dagger)^4 (b_-^\dagger)^6 \rangle}{(2j+9)(2j+7)(2j+5)(2j+3)\sqrt{(2j+11)(2j+1)}} \\
&= -\frac{\sqrt{(j-m+6)(j-m+5)((j+4)^2-m^2)((j+3)^2-m^2)((j+2)^2-m^2)((j+1)^2-m^2)}}{(2j+9)(2j+7)(2j+5)(2j+3)\sqrt{(2j+11)(2j+1)}}
\end{aligned} \tag{293}$$

$$\begin{aligned} (\langle j'm'|V_5^P|jm\rangle) &= (\langle j'm'|V_5^P|jm\rangle)^\dagger = \langle jm|V_5^{-P}|j'm'\rangle, \quad \langle j'm'|V_5^P|jm\rangle = \overline{\langle j'm'|V_5^P|jm\rangle} = (-1)^P \langle j'm'|V_5^{-P}|jm\rangle \\ V_5^1 &= 8z^4 - (x+iy)12z^2(x^2+y^2)(x+iy) + (x^2+y^2)(x+iy) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle j+5\ m+1|V_5^1|jm\rangle &= (-1)^m 16 \sqrt{\frac{2\pi}{165}} \int d\Omega \sin\theta Y_{j+5}^{-(m+1)} Y_5^1 Y_j^m \\ &= -21 \cdot \frac{\sqrt{(j+m+6)(j+m+5)((j+4)^2-m^2)((j+3)^2-m^2)((j+2)^2-m^2)((j+1)^2-m^2)}}{(2j+9)(2j+7)(2j+5)(2j+3)\sqrt{(2j+11)(2j+1)}} \end{aligned} \quad (294)$$

$$\begin{aligned} \langle j+3\ m+1|V_5^1|jm\rangle &= (-1)^m 16 \sqrt{\frac{2\pi}{165}} \int d\Omega \sin\theta Y_{j+3}^{-(m+1)} Y_5^1 Y_j^m \\ &= -\frac{7(j^2+(6m+7)j-15m^2-3m)\sqrt{(j+m+4)(j+m+3)((j+2)^2-m^2)((j+1)^2-m^2)}}{(2j-1)(2j+3)(2j+5)(2j+9)\sqrt{(2j+7)(2j+1)}} \end{aligned} \quad (295)$$

$$\begin{aligned} \langle j+1\ m+1|V_5^1|jm\rangle &= (-1)^m 16 \sqrt{\frac{2\pi}{165}} \int d\Omega \sin\theta Y_{j+1}^{-(m+1)} Y_5^1 Y_j^m \\ &= -\frac{2(j^4+(28m+18)j^3+(-42m^2+42m+29)j^2+(-84m^3-210m^2-154m-48)j+105m^4+126m^3+147m^2+42m)}{(2j-3)(2j-1)(2j+5)(2j+7)\sqrt{(2j+1)(2j+3)}} \\ &\quad \times \sqrt{(j+m+2)(j+m+1)} \end{aligned} \quad (296)$$

$$\begin{aligned} \langle j-1\ m+1|V_5^1|jm\rangle &= (-1)^m 16 \sqrt{\frac{2\pi}{165}} \int d\Omega \sin\theta Y_{j-1}^{-(m+1)} Y_5^1 Y_j^m = \\ &= \frac{2(j^4+(-28m-14)j^3+(-42m^2-42m-19)j^2+(84m^3+126m^2+154m+56)j+105m^4+210m^3+315m^2+210m+60)}{(2j-5)(2j-3)(2j+3)(2j+5)\sqrt{(2j-1)(2j+1)}} \\ &\quad \times \sqrt{(j-m)(j-m-1)} \end{aligned} \quad (297)$$

$$\begin{aligned} \langle j-3\ m+1|V_5^1|jm\rangle &= (-1)^m 16 \sqrt{\frac{2\pi}{165}} \int d\Omega \sin\theta Y_{j-3}^{-(m+1)} Y_5^1 Y_j^m \\ &= \frac{7(j^2+(-6m-5)j-15m^2-9m-6)\sqrt{(j^2-m^2)((j-1)^2-m^2)(j-m-2)(j-m-3)}}{(2j-7)(2j-3)(2j-1)(2j+3)\sqrt{(2j-5)(2j+1)}} \end{aligned} \quad (298)$$

$$\begin{aligned} \langle j-5\ m+1|V_5^1|jm\rangle &= (-1)^m 16 \sqrt{\frac{2\pi}{165}} \int d\Omega \sin\theta Y_{j-5}^{-(m+1)} Y_5^1 Y_j^m \\ &= 21 \cdot \frac{\sqrt{(j^2-m^2)((j-1)^2-m^2)((j-2)^2-m^2)((j-3)^2-m^2)((j-4)^2-m^2)(j-m-4)(j-m-5)}}{(2j-1)(2j-3)(2j-5)(2j-7)\sqrt{(2j+1)(2j-9)}} \end{aligned} \quad (299)$$



$$V_5^{-1} = 8z^4 - (x - iy)12z^2(x^2 + y^2)(x - iy) + (x^2 + y^2)(x - iy)$$

$$\begin{aligned} \langle j+5 \ m-1 | V_5^{-1} | jm \rangle &= (-1)^{m+1} 16 \sqrt{\frac{2\pi}{165}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j+5}^{-(m-1)} Y_5^{-1} Y_j^m \\ &= 21 \cdot \frac{\sqrt{(j-m+6)(j-m+5)((j+4)^2-m^2)((j+3)^2-m^2)((j+2)^2-m^2)((j+1)^2-m^2)}}{(2j+9)(2j+7)(2j+5)(2j+3)\sqrt{(2j+11)(2j+1)}} \end{aligned} \quad (300)$$

$$\begin{aligned} \langle j+3 \ m-1 | V_5^{-1} | jm \rangle &= (-1)^{m+1} 16 \sqrt{\frac{2\pi}{165}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j+3}^{-(m-1)} Y_5^{-1} Y_j^m \\ &= \frac{7(j^2 + (-6m+7)j - 15m^2 + 3m)\sqrt{(j-m+4)(j-m+3)((j+2)^2-m^2)((j+1)^2-m^2)}}{(2j-1)(2j+3)(2j+5)(2j+9)\sqrt{(2j+7)(2j+1)}} \end{aligned} \quad (301)$$

$$\begin{aligned} \langle j+1 \ m-1 | V_5^{-1} | jm \rangle &= (-1)^{m+1} 16 \sqrt{\frac{2\pi}{165}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j+1}^{-(m-1)} Y_5^{-1} Y_j^m \\ &= \frac{2(j^4 + (-28m+18)j^3 + (-42m^2 - 42m + 29)j^2 + (84m^3 - 210m^2 + 154m - 48)j + 105m^4 - 126m^3 + 147m^2 - 42m)}{(2j-3)(2j-1)(2j+5)(2j+7)\sqrt{(2j+1)(2j+3)}} \\ &\quad \times \sqrt{(j-m+2)(j-m+1)} \end{aligned} \quad (302)$$

$$\begin{aligned} \langle j-1 \ m-1 | V_5^{-1} | jm \rangle &= (-1)^{m+1} 16 \sqrt{\frac{2\pi}{165}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j-1}^{-(m-1)} Y_5^{-1} Y_j^m = \\ &= \frac{2(j^4 + (28m+18)j^3 + (-42m^2 - 42m - 19)j^2 + (-84m^3 - 126m^2 - 154m - 56)j + 105m^4 + 210m^3 + 315m^2 + 210m + 60)}{(2j-5)(2j-3)(2j+3)(2j+5)\sqrt{(2j-1)(2j+1)}} \\ &\quad \times \sqrt{j^2 - m^2} \end{aligned} \quad (303)$$

$$\begin{aligned} \langle j-3 \ m-1 | V_5^{-1} | jm \rangle &= (-1)^{m+1} 16 \sqrt{\frac{2\pi}{165}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j-3}^{-(m-1)} Y_5^{-1} Y_j^m \\ &= -\frac{7(j^2 + (6m-5)j - 15m^2 + 9m - 6)\sqrt{(j^2-m^2)((j-1)^2-m^2)(j+m-2)(j+m-3)}}{(2j-7)(2j-3)(2j-1)(2j+3)\sqrt{(2j-5)(2j+1)}} \end{aligned} \quad (304)$$

$$\begin{aligned} \langle j-5 \ m-1 | V_5^{-1} | jm \rangle &= (-1)^{m+1} 16 \sqrt{\frac{2\pi}{165}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j-5}^{-(m-1)} Y_5^{-1} Y_j^m \\ &= -21 \cdot \frac{\sqrt{(j^2-m^2)((j-1)^2-m^2)((j-2)^2-m^2)((j-3)^2-m^2)((j-4)^2-m^2)(j+m-4)(j+m-5)}}{(2j-1)(2j-3)(2j-5)(2j-7)\sqrt{(2j+1)(2j-9)}} \end{aligned} \quad (305)$$

$$\begin{aligned} \mathcal{A}_{53}^{+2z^3} = & +\hat{\chi}_2^- + \hat{\chi}_3^- z \hat{\chi}_3^+ z \hat{\chi}_2^+ z \hat{\chi}_1^+ + +\hat{\chi}_2^- + \hat{\chi}_2^+ z \hat{\chi}_2^- z \hat{\chi}_2^+ z \hat{\chi}_1^+ + +\hat{\chi}_1^+ + \hat{\chi}_1^- z \hat{\chi}_2^- z \hat{\chi}_2^+ z \hat{\chi}_1^+ + +\hat{\chi}_2^- + \hat{\chi}_2^+ z \hat{\chi}_1^+ z \hat{\chi}_1^- z \hat{\chi}_1^+ \\ & + +\hat{\chi}_1^+ + \hat{\chi}_1^- z \hat{\chi}_1^+ z \hat{\chi}_1^- z \hat{\chi}_1^+ + +\hat{\chi}_1^+ + \hat{\chi}_0^+ z \hat{\chi}_0^- z \hat{\chi}_1^- z \hat{\chi}_1^+ + +\hat{\chi}_2^- + \hat{\chi}_2^+ z \hat{\chi}_1^+ z \hat{\chi}_0^+ z \hat{\chi}_0^- + +\hat{\chi}_1^+ + \hat{\chi}_1^- z \hat{\chi}_1^+ z \hat{\chi}_0^+ z \hat{\chi}_0^- \\ & + +\hat{\chi}_1^+ + \hat{\chi}_0^+ z \hat{\chi}_0^- z \hat{\chi}_0^+ - \hat{\chi}_0^- + +\hat{\chi}_1^+ + \hat{\chi}_0^+ z \hat{\chi}_{-1}^+ z \hat{\chi}_{-1}^- z \hat{\chi}_0^- \end{aligned}$$

$\times \sqrt{(2j+1)(2j+3)}$	$r_2^+ s_2^+ r_1^+ s_1^+$	$r_3^- s_3^- r_2^- s_2^- r_1^- s_1^-$
$+\hat{\chi}_2^- + \hat{\chi}_3^- z \hat{\chi}_3^+ z \hat{\chi}_2^+ z \hat{\chi}_1^+ \rightarrow \frac{(b_+^\dagger)^3 b_-^4 (b_-^\dagger)^3}{(2j+3)(2j+5)^2(2j+7)}$	3 0	0 4 3 0
$+\hat{\chi}_2^- + \hat{\chi}_2^+ z \hat{\chi}_2^- z \hat{\chi}_2^+ z \hat{\chi}_1^+ \rightarrow -\frac{(b_+^\dagger)^2 b_+ (b_+^\dagger)^2 b_-^3 (b_-^\dagger)^2}{(2j+3)^2(2j+5)^2}$	2 1 2 0	0 3 2 0
$+\hat{\chi}_1^+ + \hat{\chi}_1^- z \hat{\chi}_2^- z \hat{\chi}_2^+ z \hat{\chi}_1^+ \rightarrow -\frac{(b_+^\dagger)^2 b_+ (b_+^\dagger)^2 b_-^3 (b_-^\dagger)^2}{(2j+1)(2j+3)^2(2j+5)}$	2 1 2 0	0 3 2 0
$+\hat{\chi}_2^- + \hat{\chi}_2^+ z \hat{\chi}_1^+ z \hat{\chi}_1^- z \hat{\chi}_1^+ \rightarrow -\frac{(b_+^\dagger)^3 b_+ b_+^\dagger b_-^2 b_-^\dagger b_- b_-^\dagger}{(2j+1)(2j+3)^2(2j+5)}$	3 1 1 0	0 2 1 1 1 0
$+\hat{\chi}_1^+ + \hat{\chi}_1^- z \hat{\chi}_1^+ z \hat{\chi}_1^- z \hat{\chi}_1^+ \rightarrow -\frac{(b_+^\dagger)^3 b_+ b_+^\dagger b_-^2 b_-^\dagger b_- b_-^\dagger}{(2j+1)^2(2j+3)^2}$	3 1 1 0	0 2 1 1 1 0
$+\hat{\chi}_1^+ + \hat{\chi}_0^+ z \hat{\chi}_0^- z \hat{\chi}_1^- z \hat{\chi}_1^+ \rightarrow \frac{(b_+^\dagger)^4 b_+^2 b_+^\dagger b_-^2 b_-^\dagger}{(2j-1)(2j+1)^2(2j+3)}$	4 2 1 0	0 2 1 0
$+\hat{\chi}_2^- + \hat{\chi}_2^+ z \hat{\chi}_1^+ z \hat{\chi}_0^+ z \hat{\chi}_0^- \rightarrow -\frac{(b_+^\dagger)^4 b_+ b_-^2 (b_-^\dagger)^2 b_-}{(2j-1)(2j+1)(2j+3)(2j+5)}$	4 1	0 2 2 1
$+\hat{\chi}_1^+ + \hat{\chi}_1^- z \hat{\chi}_1^+ z \hat{\chi}_0^+ z \hat{\chi}_0^- \rightarrow -\frac{(b_+^\dagger)^4 b_+ b_-^2 (b_-^\dagger)^2 b_-}{(2j-1)(2j+1)^2(2j+3)}$	4 1	0 2 2 1
$+\hat{\chi}_1^+ + \hat{\chi}_0^+ z \hat{\chi}_0^- z \hat{\chi}_0^+ z \hat{\chi}_0^- \rightarrow \frac{(b_+^\dagger)^4 b_+ b_+^\dagger b_+ b_- b_-^\dagger b_-}{(2j-1)^2(2j+1)^2}$	4 1 1 1	0 1 1 1
$+\hat{\chi}_1^+ + \hat{\chi}_0^+ z \hat{\chi}_{-1}^+ z \hat{\chi}_{-1}^- z \hat{\chi}_0^- \rightarrow \frac{(b_+^\dagger)^5 b_+^2 b_-^\dagger b_-^2}{(2j-3)(2j-1)^2(2j+1)}$	5 2	1 2

$$\begin{aligned}
& \sqrt{\frac{(2j+1)(2j+3)}{(j+m+3)(j+m+2)(j+m+1)(j-m)}} \times \langle j+1 \ m+2 | z^3 (x+iy)^2 | jm \rangle \\
&= \frac{(j-m+3)(j-m+2)(j-m+1)}{(2j+3)(2j+5)^2(2j+7)} - \frac{(j+m+2)(j-m+2)(j-m+1)}{(2j+3)^2(2j+5)^2} \\
&\quad - \frac{(j+m+2)(j-m+2)(j-m+1)}{(2j+1)(2j+3)^2(2j+5)} - \frac{(j+m+1)(j-m+1)^2}{(2j+1)(2j+3)^2(2j+5)} \\
&\quad - \frac{(j+m+1)(j-m+1)^2}{(2j+1)^2(2j+3)^2} + \frac{(j+m+1)(j+m)(j-m+1)}{(2j-1)(2j+1)^2(2j+3)} \\
&\quad - \frac{(j+m)(j-m+1)(j-m)}{(2j-1)(2j+1)(2j+3)(2j+5)} - \frac{(j+m)(j-m+1)(j-m)}{(2j-1)(2j+1)^2(2j+3)} \\
&\quad + \frac{(j+m)^2(j-m)}{(2j-1)^2(2j+1)^2} + \frac{(j+m)(j+m-1)(j-m-1)}{(2j-3)(2j-1)^2(2j+1)} \\
&= -\frac{2j^3 - 6mj^2 + (-6m^2 - 24m - 23)j + 10m^3 + 24m^2 + 47m + 24}{(2j-3)(2j-1)(2j+5)(2j+7)}
\end{aligned} \tag{306}$$

$$\begin{aligned}
\mathcal{A}_{54}^{+2z^3} &= +\hat{\chi}_4^- + \hat{\chi}_4^+ z \hat{\chi}_3^+ z \hat{\chi}_2^+ z \hat{\chi}_1^+ + +\hat{\chi}_3^+ + \hat{\chi}_3^- z \hat{\chi}_3^+ z \hat{\chi}_2^+ z \hat{\chi}_1^+ \\
&\quad + +\hat{\chi}_3^+ + \hat{\chi}_2^+ z \hat{\chi}_2^- z \hat{\chi}_2^+ z \hat{\chi}_1^+ + +\hat{\chi}_3^+ + \hat{\chi}_2^+ z \hat{\chi}_1^+ z \hat{\chi}_1^- z \hat{\chi}_1^+ + +\hat{\chi}_3^+ + \hat{\chi}_2^+ z \hat{\chi}_1^+ z \hat{\chi}_0^+ z \hat{\chi}_0^- \\
&\frac{(2j+3)(2j+5)\sqrt{(2j+1)(2j+7)}}{\sqrt{(j+m+5)(j+m+4)(j+m+3)(j+m+2)((j+1)^2 - m^2)}} \times \langle j+3 \ m+2 | (x+iy)^2 z^3 | jm \rangle \\
&= -\frac{(j-m+3)(j-m+2)}{(2j+7)(2j+9)} - \frac{(j-m+3)(j-m+2)}{(2j+5)(2j+7)} + \frac{(j+m+2)(j-m+2)}{(2j+3)(2j+5)} \\
&\quad + \frac{(j+m+1)(j-m+1)}{(2j+1)(2j+3)} + \frac{(j+m)(j-m)}{(2j-1)(2j+1)} \\
&= \frac{j^2 + (4m+8)j - 5m^2 - 2m - 3}{(2j-1)(2j+9)}
\end{aligned} \tag{307}$$

$\times(2j+3)(2j+5)\sqrt{(2j+1)(2j+7)}$	$r_2^+ \ s_2^+ \ r_1^+ \ s_1^+$	$r_2^- \ s_2^- \ r_1^- \ s_1^-$
$+\hat{\chi}_4^- + \hat{\chi}_4^+ z \hat{\chi}_3^+ z \hat{\chi}_2^+ z \hat{\chi}_1^+ \rightarrow -\frac{(b_+^\dagger)^5 b_-^2 (b_-^\dagger)^3}{(2j+7)(2j+9)}$	5 0	0 2 3 0
$+\hat{\chi}_3^+ + \hat{\chi}_3^- z \hat{\chi}_3^+ z \hat{\chi}_2^+ z \hat{\chi}_1^+ \rightarrow -\frac{(b_+^\dagger)^5 b_-^2 (b_-^\dagger)^3}{(2j+5)(2j+7)}$	5 0	0 2 3 0
$+\hat{\chi}_3^+ + \hat{\chi}_2^+ z \hat{\chi}_2^- z \hat{\chi}_2^+ z \hat{\chi}_1^+ \rightarrow \frac{(b_+^\dagger)^4 b_+ (b_+^\dagger)^2 b_- (b_-^\dagger)^2}{(2j+3)(2j+5)}$	4 1 2 0	0 1 2 0
$+\hat{\chi}_3^+ + \hat{\chi}_2^+ z \hat{\chi}_1^+ z \hat{\chi}_1^- z \hat{\chi}_1^+ \rightarrow \frac{(b_+^\dagger)^5 b_+ b_+^\dagger b_-^\dagger b_- b_-^\dagger}{(2j+1)(2j+3)}$	5 1 1 0	1 1 1 0
$+\hat{\chi}_3^+ + \hat{\chi}_2^+ z \hat{\chi}_1^+ z \hat{\chi}_0^+ z \hat{\chi}_0^- \rightarrow \frac{(b_+^\dagger)^6 b_+ (b_-^\dagger)^2 b_-}{(2j-1)(2j+1)}$	6 1	2 1

$$\begin{aligned}
& \langle j+5 \ m+2 | (x+iy)^2 z^3 | jm \rangle \\
&= \langle +\hat{\chi}_5^+ + \hat{\chi}_4^+ z \hat{\chi}_3^+ z \hat{\chi}_2^+ z \hat{\chi}_1^+ \rangle \\
&= \frac{\langle (b_+^\dagger)^7 (b_-^\dagger)^3 \rangle}{(2j+9)(2j+7)(2j+5)(2j+3)\sqrt{(2j+11)(2j+1)}} \\
&= \frac{\sqrt{(j+m+7)(j+m+6)(j+m+5)(j+m+4)((j+3)^2-m^2)((j+2)^2-m^2)((j+1)^2-m^2)}}{(2j+9)(2j+7)(2j+5)(2j+3)\sqrt{(2j+11)(2j+1)}}
\end{aligned} \tag{308}$$

$$\begin{aligned}
\mathcal{A}_{53}^{+3} z^- = & +\hat{\chi}_2^- + \hat{\chi}_3^- + \hat{\chi}_3^+ z \hat{\chi}_2^+ - \hat{\chi}_1^+ + +\hat{\chi}_2^- + \hat{\chi}_2^+ + \hat{\chi}_2^- z \hat{\chi}_2^+ - \hat{\chi}_1^+ + +\hat{\chi}_1^+ + \hat{\chi}_1^- + \hat{\chi}_2^- z \hat{\chi}_2^+ - \hat{\chi}_1^+ + +\hat{\chi}_2^- + \hat{\chi}_2^+ + \hat{\chi}_1^+ z \hat{\chi}_1^- - \hat{\chi}_1^+ \\
& + +\hat{\chi}_1^+ + \hat{\chi}_1^- + \hat{\chi}_1^+ z \hat{\chi}_1^- - \hat{\chi}_1^+ + +\hat{\chi}_1^+ + \hat{\chi}_0^+ + \hat{\chi}_0^- z \hat{\chi}_1^- - \hat{\chi}_1^+ + +\hat{\chi}_2^- + \hat{\chi}_2^+ + \hat{\chi}_1^+ z \hat{\chi}_0^+ - \hat{\chi}_0^- + +\hat{\chi}_1^+ + \hat{\chi}_1^- + \hat{\chi}_1^+ z \hat{\chi}_0^+ - \hat{\chi}_0^- \\
& + +\hat{\chi}_1^+ + \hat{\chi}_0^+ + \hat{\chi}_0^- z \hat{\chi}_0^+ - \hat{\chi}_0^- + +\hat{\chi}_1^+ + \hat{\chi}_0^+ + \hat{\chi}_{-1}^+ z \hat{\chi}_{-1}^- - \hat{\chi}_0^-
\end{aligned}$$

$\times \sqrt{(2j+1)(2j+3)}$	$r_1^+ s_1^+$	$r_2^- s_2^- r_1^- s_1^-$
$+\hat{\chi}_2^- + \hat{\chi}_3^- + \hat{\chi}_3^+ z \hat{\chi}_2^+ - \hat{\chi}_1^+ \rightarrow -\frac{(b_+^\dagger)^3 b_-^4 (b_-^\dagger)^3}{(2j+3)(2j+5)^2(2j+7)}$	3 0	0 4 3 0
$+\hat{\chi}_2^- + \hat{\chi}_2^+ + \hat{\chi}_2^- z \hat{\chi}_2^+ - \hat{\chi}_1^+ \rightarrow -\frac{(b_+^\dagger)^3 b_-^4 (b_-^\dagger)^3}{(2j+3)^2(2j+5)^2}$	3 0	0 4 3 0
$+\hat{\chi}_1^+ + \hat{\chi}_1^- + \hat{\chi}_2^- z \hat{\chi}_2^+ - \hat{\chi}_1^+ \rightarrow -\frac{(b_+^\dagger)^3 b_-^4 (b_-^\dagger)^3}{(2j+1)(2j+3)^2(2j+5)}$	3 0	0 4 3 0
$+\hat{\chi}_2^- + \hat{\chi}_2^+ + \hat{\chi}_1^+ z \hat{\chi}_1^- - \hat{\chi}_1^+ \rightarrow \frac{(b_+^\dagger)^4 b_+ b_-^3 (b_-^\dagger)^2}{(2j+1)(2j+3)^2(2j+5)}$	4 1	0 3 2 0
$+\hat{\chi}_1^+ + \hat{\chi}_1^- + \hat{\chi}_1^+ z \hat{\chi}_1^- - \hat{\chi}_1^+ \rightarrow \frac{(b_+^\dagger)^4 b_+ b_-^3 (b_-^\dagger)^2}{(2j+1)^2(2j+3)^2}$	4 1	0 3 2 0
$+\hat{\chi}_1^+ + \hat{\chi}_0^+ + \hat{\chi}_0^- z \hat{\chi}_1^- - \hat{\chi}_1^+ \rightarrow \frac{(b_+^\dagger)^4 b_+ b_-^3 (b_-^\dagger)^2}{(2j-1)(2j+1)^2(2j+3)}$	4 1	0 3 2 0
$+\hat{\chi}_2^- + \hat{\chi}_2^+ + \hat{\chi}_1^+ z \hat{\chi}_0^+ - \hat{\chi}_0^- \rightarrow -\frac{(b_+^\dagger)^5 b_+^2 b_-^2 b_-^\dagger}{(2j-1)(2j+1)(2j+3)(2j+5)}$	5 2	0 2 1 0
$+\hat{\chi}_1^+ + \hat{\chi}_1^- + \hat{\chi}_1^+ z \hat{\chi}_0^+ - \hat{\chi}_0^- \rightarrow -\frac{(b_+^\dagger)^5 b_+^2 b_-^2 b_-^\dagger}{(2j-1)(2j+1)^2(2j+3)}$	5 2	0 2 1 0
$+\hat{\chi}_1^+ + \hat{\chi}_0^+ + \hat{\chi}_0^- z \hat{\chi}_0^+ - \hat{\chi}_0^- \rightarrow -\frac{(b_+^\dagger)^5 b_+^2 b_-^2 b_-^\dagger}{(2j-1)^2(2j+1)^2}$	5 2	0 2 1 0
$+\hat{\chi}_1^+ + \hat{\chi}_0^+ + \hat{\chi}_{-1}^+ z \hat{\chi}_{-1}^- - \hat{\chi}_0^- \rightarrow \frac{(b_+^\dagger)^6 b_+^3 b_-}{(2j-3)(2j-1)^2(2j+1)}$	6 3	0 1

$$\begin{aligned}
& \sqrt{\frac{(2j+1)(2j+3)}{(j+m+3)(j+m+2)(j+m+1)(j-m)}} \times \langle j+1 \ m+2 | z(x^2+y^2)(x+iy)^2 | jm \rangle \\
&= -\frac{(j-m+3)(j-m+2)(j-m+1)}{(2j+3)(2j+5)^2(2j+7)} - \frac{(j-m+3)(j-m+2)(j-m+1)}{(2j+3)^2(2j+5)^2} \\
&\quad - \frac{(j-m+3)(j-m+2)(j-m+1)}{(2j+1)(2j+3)^2(2j+5)} + \frac{(j+m)(j-m+2)(j-m+1)}{(2j+1)(2j+3)^2(2j+5)} \\
&\quad + \frac{(j+m)(j-m+2)(j-m+1)}{(2j+1)^2(2j+3)^2} + \frac{(j+m)(j-m+2)(j-m+1)}{(2j-1)(2j+1)^2(2j+3)} \\
&\quad - \frac{(j+m)(j+m-1)(j-m+1)}{(2j-1)(2j+1)(2j+3)(2j+5)} - \frac{(j+m)(j+m-1)(j-m+1)}{(2j-1)(2j+1)^2(2j+3)} \\
&\quad - \frac{(j+m)(j+m-1)(j-m+1)}{(2j-1)^2(2j+1)^2} + \frac{(j+m)(j+m-1)(j+m-2)}{(2j-3)(2j-1)^2(2j+1)} \\
&= -\frac{2(j^3-3mj^2+(3m^2-7)j-5m^3-12m^2+8m+9)}{(2j-3)(2j-1)(2j+5)(2j+7)}
\end{aligned} \tag{309}$$

$$\begin{aligned}
\mathcal{A}_{34}^{+3z^-} &= +\hat{\chi}_4^- + \hat{\chi}_4^+ + \hat{\chi}_3^+ z \hat{\chi}_2^+ - \hat{\chi}_1^+ + +\hat{\chi}_3^+ + \hat{\chi}_3^- + \hat{\chi}_3^+ z \hat{\chi}_2^+ - \hat{\chi}_1^+ \\
&\quad + +\hat{\chi}_3^+ + \hat{\chi}_2^+ + \hat{\chi}_2^- z \hat{\chi}_2^+ - \hat{\chi}_1^+ + +\hat{\chi}_3^+ + \hat{\chi}_2^+ + \hat{\chi}_1^+ z \hat{\chi}_1^- - \hat{\chi}_1^+ + +\hat{\chi}_3^+ + \hat{\chi}_2^+ + \hat{\chi}_1^+ z \hat{\chi}_0^+ - \hat{\chi}_0^- \\
&= \frac{(2j+3)(2j+5)\sqrt{(2j+1)(2j+7)}}{\sqrt{(j+m+5)(j+m+4)(j+m+3)(j+m+2)((j+1)^2-m^2)}} \times \langle j+3 \ m+2 | z(x+iy)^2(x^2+y^2) | jm \rangle \\
&= \frac{(j-m+3)(j-m+2)}{(2j+7)(2j+9)} + \frac{(j-m+3)(j-m+2)}{(2j+5)(2j+7)} + \frac{(j-m+3)(j-m+2)}{(2j+3)(2j+5)} \\
&\quad - \frac{(j+m)(j-m+2)}{(2j+1)(2j+3)} + \frac{(j+m)(j+m-1)}{(2j-1)(2j+1)} \\
&= \frac{3j^2 + (-4m+8)j + 5m^2 + 2m - 6}{(2j-1)(2j+9)}
\end{aligned} \tag{310}$$

$\times(2j+3)(2j+5)\sqrt{(2j+1)(2j+7)}$	$r_1^+ \ s_1^+$	$r_2^- \ s_2^- \ r_1^- \ s_1^-$
$+\hat{\chi}_4^- + \hat{\chi}_4^+ + \hat{\chi}_3^+ z \hat{\chi}_2^+ - \hat{\chi}_1^+ \rightarrow \frac{(b_+^\dagger)^5 b_-^2 (b_-^\dagger)^3}{(2j+7)(2j+9)}$	5 0	0 2 3 0
$+\hat{\chi}_3^+ + \hat{\chi}_3^- + \hat{\chi}_3^+ z \hat{\chi}_2^+ - \hat{\chi}_1^+ \rightarrow \frac{(b_+^\dagger)^5 b_-^2 (b_-^\dagger)^3}{(2j+5)(2j+7)}$	5 0	0 2 3 0
$+\hat{\chi}_3^+ + \hat{\chi}_2^+ + \hat{\chi}_2^- z \hat{\chi}_2^+ - \hat{\chi}_1^+ \rightarrow \frac{(b_+^\dagger)^5 b_-^2 (b_-^\dagger)^3}{(2j+3)(2j+5)}$	5 0	0 2 3 0
$+\hat{\chi}_3^+ + \hat{\chi}_2^+ + \hat{\chi}_1^+ z \hat{\chi}_1^- - \hat{\chi}_1^+ \rightarrow -\frac{(b_+^\dagger)^6 b_+ b_- (b_-^\dagger)^2}{(2j+1)(2j+3)}$	6 1	0 1 2 0
$+\hat{\chi}_3^+ + \hat{\chi}_2^+ + \hat{\chi}_1^+ z \hat{\chi}_0^+ - \hat{\chi}_0^- \rightarrow \frac{(b_+^\dagger)^7 b_+^2 b_-^\dagger}{(2j-1)(2j+1)}$	7 2	1 0

$$\begin{aligned}
& \langle j+5 \ m+2 | z(x^2+y^2)(x+iy)^2 | jm \rangle \\
&= \langle +\hat{\chi}_5^+ + \hat{\chi}_4^+ + \hat{\chi}_3^+ z \hat{\chi}_2^+ - \hat{\chi}_1^+ \rangle \\
&= -\frac{\langle (b_+^\dagger)^7 (b_-^\dagger)^3 \rangle}{(2j+9)(2j+7)(2j+5)(2j+3)\sqrt{(2j+11)(2j+1)}} \\
&= -\frac{\sqrt{(j+m+7)(j+m+6)(j+m+5)(j+m+4)((j+3)^2-m^2)((j+2)^2-m^2)((j+1)^2-m^2)}}{(2j+9)(2j+7)(2j+5)(2j+3)\sqrt{(2j+11)(2j+1)}}
\end{aligned} \tag{311}$$

$$V_5^2 = 2z^3(x + iy)^2 - z(x^2 + y^2)(x + iy)^2$$

$$\begin{aligned} \langle j + 5 \ m + 2 | V_5^2 | jm \rangle &= (-1)^m 8 \sqrt{\frac{2\pi}{1155}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j+5}^{-(m+2)} Y_5^2 Y_j^m \\ &= 3 \cdot \frac{\sqrt{(j+m+7)(j+m+6)(j+m+5)(j+m+4)((j+3)^2 - m^2)((j+2)^2 - m^2)((j+1)^2 - m^2)}}{(2j+9)(2j+7)(2j+5)(2j+3)\sqrt{(2j+11)(2j+1)}} \end{aligned} \quad (312)$$

$$\begin{aligned} \langle j + 3 \ m + 2 | V_5^2 | jm \rangle &= (-1)^m 8 \sqrt{\frac{2\pi}{1155}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j+3}^{-(m+2)} Y_5^2 Y_j^m \\ &= \frac{(-j^2 + (12m+8)j - 15m^2 - 6m)\sqrt{(j+m+5)(j+m+4)(j+m+3)(j+m+2)((j+1)^2 - m^2)}}{(2j-1)(2j+3)(2j+5)(2j+9)\sqrt{(2j+7)(2j+1)}} \end{aligned} \quad (313)$$

$$\begin{aligned} \langle j + 1 \ m + 2 | V_5^2 | jm \rangle &= (-1)^m 8 \sqrt{\frac{2\pi}{1155}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j+1}^{-(m+2)} Y_5^2 Y_j^m \\ &= \frac{2(j^3 - 3mj^2 + (-9m^2 - 24m - 16)j + 15m^3 + 36m^2 + 39m + 15)\sqrt{(j+m+3)(j+m+2)(j+m+1)(j-m)}}{(2j-3)(2j-1)(2j+5)(2j+7)\sqrt{(2j+1)(2j+3)}} \end{aligned} \quad (314)$$

$$\begin{aligned} \langle j - 1 \ m + 2 | V_5^2 | jm \rangle &= (-1)^m 8 \sqrt{\frac{2\pi}{1155}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j-1}^{-(m+2)} Y_5^2 Y_j^m \\ &= \frac{2(j^3 + (3m+3)j^2 + (-9m^2 - 18m - 13)j - 15m^3 - 45m^2 - 60m - 30)\sqrt{(j+m+1)(j-m)(j-m-1)(j-m-2)}}{(2j-5)(2j-3)(2j+3)(2j+5)\sqrt{(2j-1)(2j+1)}} \end{aligned} \quad (315)$$

$$\begin{aligned} \langle j - 3 \ m + 2 | V_5^2 | jm \rangle &= (-1)^m 8 \sqrt{\frac{2\pi}{1155}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j-3}^{-(m+2)} Y_5^2 Y_j^m \\ &= \frac{(-j^2 + (-12m - 10)j - 15m^2 - 18m - 19)\sqrt{(j^2 - m^2)(j-m-1)(j-m-2)(j-m-3)(j-m-4)}}{(2j-7)(2j-3)(2j-1)(2j+3)\sqrt{(2j-5)(2j+1)}} \end{aligned} \quad (316)$$

$$\begin{aligned} \langle j - 5 \ m + 2 | V_5^2 | jm \rangle &= (-1)^m 8 \sqrt{\frac{2\pi}{1155}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j-5}^{-(m+2)} Y_5^2 Y_j^m \\ &= 3 \cdot \frac{\sqrt{(j^2 - m^2)((j-1)^2 - m^2)((j-2)^2 - m^2)(j-m-3)(j-m-4)(j-m-5)(j-m-6)}}{(2j-1)(2j-3)(2j-5)(2j-7)\sqrt{(2j+1)(2j-9)}} \end{aligned} \quad (317)$$



$$V_5^{-2} = 2z^3(x - iy)^2 - z(x^2 + y^2)(x - iy)^2$$

$$\begin{aligned} \langle j+5 \ m-2 | V_5^{-2} | jm \rangle &= (-1)^m 8 \sqrt{\frac{2\pi}{1155}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j+5}^{-(m-2)} Y_5^{-2} Y_j^m = \\ 3. \frac{\sqrt{(j-m+7)(j-m+6)(j-m+5)(j-m+4)((j+3)^2-m^2)((j+2)^2-m^2)((j+1)^2-m^2)}}{(2j+9)(2j+7)(2j+5)(2j+3)\sqrt{(2j+11)(2j+1)}} \end{aligned} \quad (318)$$

$$\begin{aligned} \langle j+3 \ m-2 | V_5^{-2} | jm \rangle &= (-1)^m 8 \sqrt{\frac{2\pi}{1155}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j+3}^{-(m-2)} Y_5^{-2} Y_j^m = \\ = \frac{(-j^2 + (-12m+8)j - 15m^2 + 6m)\sqrt{(j-m+5)(j-m+4)(j-m+3)(j-m+2)((j+1)^2-m^2)}}{(2j-1)(2j+3)(2j+5)(2j+9)\sqrt{(2j+7)(2j+1)}} \end{aligned} \quad (319)$$

$$\begin{aligned} \langle j+1 \ m-2 | V_5^{-2} | jm \rangle &= (-1)^m 8 \sqrt{\frac{2\pi}{1155}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j+1}^{-(m-2)} Y_5^{-2} Y_j^m = \\ - \frac{2(j^3 + 3mj^2 + (-9m^2 + 24m - 16)j - 15m^3 + 36m^2 - 39m + 15)\sqrt{(j-m+3)(j-m+2)(j-m+1)(j+m)}}{(2j-3)(2j-1)(2j+5)(2j+7)\sqrt{(2j+1)(2j+3)}} \end{aligned} \quad (320)$$

$$\begin{aligned} \langle j-1 \ m+2 | V_5^{-2} | jm \rangle &= (-1)^m 8 \sqrt{\frac{2\pi}{1155}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j-1}^{-(m-2)} Y_5^{-2} Y_j^m = \\ - \frac{2(j^3 + (-3m+3)j^2 + (-9m^2 + 18m - 13)j + 15m^3 - 45m^2 + 60m - 30)\sqrt{(j-m+1)(j+m)(j+m-1)(j+m-2)}}{(2j-5)(2j-3)(2j+3)(2j+5)\sqrt{(2j-1)(2j+1)}} \end{aligned} \quad (321)$$

$$\begin{aligned} \langle j-3 \ m+2 | V_5^{-2} | jm \rangle &= (-1)^m 8 \sqrt{\frac{2\pi}{1155}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j-3}^{-(m-2)} Y_5^{-2} Y_j^m \\ = \frac{(-j^2 + (12m-10)j - 15m^2 + 18m - 19)\sqrt{(j^2-m^2)(j+m-1)(j+m-2)(j+m-3)(j+m-4)}}{(2j-7)(2j-3)(2j-1)(2j+3)\sqrt{(2j-5)(2j+1)}} \end{aligned} \quad (322)$$

$$\begin{aligned} \langle j-5 \ m+2 | V_5^{-2} | jm \rangle &= (-1)^m 8 \sqrt{\frac{2\pi}{1155}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j-5}^{-(m-2)} Y_5^{-2} Y_j^m \\ = 3. \frac{\sqrt{(j^2-m^2)((j-1)^2-m^2)((j-2)^2-m^2)(j+m-3)(j+m-4)(j+m-5)(j+m-6)}}{(2j-1)(2j-3)(2j-5)(2j-7)\sqrt{(2j+1)(2j-9)}} \end{aligned} \quad (323)$$

$$\begin{aligned} \mathcal{A}_{53}^{+3z^2} = & +\hat{\chi}_2^- + \hat{\chi}_3^- + \hat{\chi}_3^+ z \hat{\chi}_2^+ z \hat{\chi}_1^+ + +\hat{\chi}_2^- + \hat{\chi}_2^+ + \hat{\chi}_2^- z \hat{\chi}_2^+ z \hat{\chi}_1^+ + +\hat{\chi}_1^+ + \hat{\chi}_1^- + \hat{\chi}_2^- z \hat{\chi}_2^+ z \hat{\chi}_1^+ + +\hat{\chi}_2^- + \hat{\chi}_2^+ + \hat{\chi}_1^+ z \hat{\chi}_1^- z \hat{\chi}_1^+ \\ & +\hat{\chi}_1^+ + \hat{\chi}_1^- + \hat{\chi}_1^+ z \hat{\chi}_1^- z \hat{\chi}_1^+ + +\hat{\chi}_1^+ + \hat{\chi}_0^+ + \hat{\chi}_0^- z \hat{\chi}_1^- z \hat{\chi}_1^+ + +\hat{\chi}_2^- + \hat{\chi}_2^+ + \hat{\chi}_1^+ z \hat{\chi}_0^+ z \hat{\chi}_0^- + +\hat{\chi}_1^+ + \hat{\chi}_1^- + \hat{\chi}_1^+ z \hat{\chi}_0^+ z \hat{\chi}_0^- \\ & +\hat{\chi}_1^+ + \hat{\chi}_0^+ + \hat{\chi}_0^- z \hat{\chi}_0^+ - \hat{\chi}_0^- + +\hat{\chi}_1^+ + \hat{\chi}_0^+ + \hat{\chi}_-^+ z \hat{\chi}_-^- z \hat{\chi}_0^- \end{aligned}$$

$\times \sqrt{(2j+1)(2j+3)}$	$r_2^+ \ s_2^+ \ r_1^+ \ s_1^+$	$r_2^- \ s_2^- \ r_1^- \ s_1^-$
$+\hat{\chi}_2^- + \hat{\chi}_3^- + \hat{\chi}_3^+ z \hat{\chi}_2^+ z \hat{\chi}_1^+ \rightarrow -\frac{(b_+^\dagger)^4 b_-^4 (b_-^\dagger)^2}{(2j+3)(2j+5)^2(2j+7)}$	4 0	0 4 2 0
$+\hat{\chi}_2^- + \hat{\chi}_2^+ + \hat{\chi}_2^- z \hat{\chi}_2^+ z \hat{\chi}_1^+ \rightarrow -\frac{(b_+^\dagger)^4 b_-^4 (b_-^\dagger)^2}{(2j+3)^2(2j+5)^2}$	4 0	0 4 2 0
$+\hat{\chi}_1^+ + \hat{\chi}_1^- + \hat{\chi}_2^- z \hat{\chi}_2^+ z \hat{\chi}_1^+ \rightarrow -\frac{(b_+^\dagger)^4 b_-^4 (b_-^\dagger)^2}{(2j+1)(2j+3)^2(2j+5)}$	4 0	0 4 2 0
$+\hat{\chi}_2^- + \hat{\chi}_2^+ + \hat{\chi}_1^+ z \hat{\chi}_1^- z \hat{\chi}_1^+ \rightarrow \frac{(b_+^\dagger)^4 b_+ b_+^\dagger b_-^3 b_-^\dagger}{(2j+1)(2j+3)^2(2j+5)}$	4 1 1 0	0 3 1 0
$+\hat{\chi}_1^+ + \hat{\chi}_1^- + \hat{\chi}_1^+ z \hat{\chi}_1^- z \hat{\chi}_1^+ \rightarrow \frac{(b_+^\dagger)^4 b_+ b_+^\dagger b_-^3 b_-^\dagger}{(2j+1)^2(2j+3)^2}$	4 1 1 0	0 3 1 0
$+\hat{\chi}_1^+ + \hat{\chi}_0^+ + \hat{\chi}_0^- z \hat{\chi}_1^- z \hat{\chi}_1^+ \rightarrow \frac{(b_+^\dagger)^4 b_+ b_+^\dagger b_-^3 b_-^\dagger}{(2j-1)(2j+1)^2(2j+3)}$	4 1 1 0	0 3 1 0
$+\hat{\chi}_2^- + \hat{\chi}_2^+ + \hat{\chi}_1^+ z \hat{\chi}_0^+ z \hat{\chi}_0^- \rightarrow \frac{(b_+^\dagger)^5 b_+ b_-^2 b_-^\dagger b_-}{(2j-1)(2j+1)(2j+3)(2j+5)}$	5 1	0 2 1 1
$+\hat{\chi}_1^+ + \hat{\chi}_1^- + \hat{\chi}_1^+ z \hat{\chi}_0^+ z \hat{\chi}_0^- \rightarrow \frac{(b_+^\dagger)^5 b_+ b_-^2 b_-^\dagger b_-}{(2j-1)(2j+1)^2(2j+3)}$	5 1	0 2 1 1
$+\hat{\chi}_1^+ + \hat{\chi}_0^+ + \hat{\chi}_0^- z \hat{\chi}_0^+ z \hat{\chi}_0^- \rightarrow \frac{(b_+^\dagger)^5 b_+ b_-^2 b_-^\dagger b_-}{(2j-1)^2(2j+1)^2}$	5 1	0 2 1 1
$+\hat{\chi}_1^+ + \hat{\chi}_0^+ + \hat{\chi}_-^+ z \hat{\chi}_-^- z \hat{\chi}_0^- \rightarrow -\frac{(b_+^\dagger)^6 b_+^2 b_-^2}{(2j-3)(2j-1)^2(2j+1)}$	6 2	0 2

$$\begin{aligned}
& \sqrt{\frac{(2j+1)(2j+3)}{(j+m+4)(j+m+3)(j+m+2)(j+m+1)(j-m)(j-m-1)}} \times \langle j+1 \ m+3 | z^2(x+iy)^3 | jm \rangle \\
&= -\frac{(j-m+2)(j-m+1)}{(2j+3)(2j+5)^2(2j+7)} - \frac{(j-m+2)(j-m+1)}{(2j+3)^2(2j+5)^2} \\
&\quad - \frac{(j-m+2)(j-m+1)}{(2j+1)(2j+3)^2(2j+5)} + \frac{(j+m+1)(j-m+1)}{(2j+1)(2j+3)^2(2j+5)} \\
&\quad + \frac{(j+m+1)(j-m+1)}{(2j+1)^2(2j+3)^2} + \frac{(j+m+1)(j-m+1)}{(2j-1)(2j+1)^2(2j+3)} \\
&\quad + \frac{(j+m)(j-m)}{(2j-1)(2j+1)(2j+3)(2j+5)} + \frac{(j+m)(j-m)}{(2j-1)(2j+1)^2(2j+3)} \\
&\quad + \frac{(j+m)(j-m)}{(2j-1)^2(2j+1)^2} - \frac{(j+m)(j+m-1)}{(2j-3)(2j-1)^2(2j+1)} \\
&= \frac{2j^2 + (4m+10)j - 10m^2 - 26m - 27}{(2j-3)(2j-1)(2j+5)(2j+7)} \tag{324}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\mathcal{A}_{54}^{+3z^2} &= +\hat{\chi}_4^- + \hat{\chi}_4^+ + \hat{\chi}_3^+ z \hat{\chi}_2^+ z \hat{\chi}_1^+ + +\hat{\chi}_3^+ + \hat{\chi}_3^- + \hat{\chi}_3^+ z \hat{\chi}_2^+ z \hat{\chi}_1^+ \\
&\quad + +\hat{\chi}_3^+ + \hat{\chi}_2^+ + \hat{\chi}_2^- z \hat{\chi}_2^+ z \hat{\chi}_1^+ + +\hat{\chi}_3^+ + \hat{\chi}_2^+ + \hat{\chi}_1^+ z \hat{\chi}_1^- z \hat{\chi}_1^+ + +\hat{\chi}_3^+ + \hat{\chi}_2^+ + \hat{\chi}_1^+ z \hat{\chi}_0^+ z \hat{\chi}_0^- \\
&\quad \frac{(2j+3)(2j+5)\sqrt{(2j+1)(2j+7)}}{\sqrt{(j+m+6)(j+m+5)(j+m+4)(j+m+3)(j+m+2)(j+m+1)}} \times \langle j+3 \ m+3 | z^2(x+iy)^3 | jm \rangle \\
&= \frac{(j-m+2)(j-m+1)}{(2j+7)(2j+9)} + \frac{(j-m+2)(j-m+1)}{(2j+5)(2j+7)} + \frac{(j-m+2)(j-m+1)}{(2j+3)(2j+5)} \\
&\quad - \frac{(j+m+1)(j-m+1)}{(2j+1)(2j+3)} - \frac{(j+m)(j-m)}{(2j-1)(2j+1)} \\
&= \frac{j^2 + (-6m-5)j + 5m^2 + 3m + 1}{(2j-1)(2j+9)} \tag{325}
\end{aligned}$$

$\times(2j+3)(2j+5)\sqrt{(2j+1)(2j+7)}$	$r_2^+ \ s_2^+ \ r_1^+ \ s_1^+$	$r_2^- \ s_2^- \ r_1^- \ s_1^-$
$+\hat{\chi}_4^- + \hat{\chi}_4^+ + \hat{\chi}_3^+ z \hat{\chi}_2^+ z \hat{\chi}_1^+ \rightarrow \frac{(b_+^\dagger)^6 b_-^2 (b_-^\dagger)^2}{(2j+7)(2j+9)}$	6 0	0 2 2 0
$+\hat{\chi}_3^+ + \hat{\chi}_3^- + \hat{\chi}_3^+ z \hat{\chi}_2^+ z \hat{\chi}_1^+ \rightarrow \frac{(b_+^\dagger)^6 b_-^2 (b_-^\dagger)^2}{(2j+5)(2j+7)}$	6 0	0 2 2 0
$+\hat{\chi}_3^+ + \hat{\chi}_2^+ + \hat{\chi}_2^- z \hat{\chi}_2^+ z \hat{\chi}_1^+ \rightarrow \frac{(b_+^\dagger)^6 b_-^2 (b_-^\dagger)^2}{(2j+3)(2j+5)}$	6 0	0 2 2 0
$+\hat{\chi}_3^+ + \hat{\chi}_2^+ + \hat{\chi}_1^+ z \hat{\chi}_1^- z \hat{\chi}_1^+ \rightarrow -\frac{(b_+^\dagger)^6 b_+ b_- (b_-^\dagger)^2}{(2j+1)(2j+3)}$	6 1 1 0	0 1 1 0
$+\hat{\chi}_3^+ + \hat{\chi}_2^+ + \hat{\chi}_1^+ z \hat{\chi}_0^+ z \hat{\chi}_0^- \rightarrow -\frac{(b_+^\dagger)^7 b_+^2 b_-^\dagger}{(2j-1)(2j+1)}$	7 1	1 1

$$\begin{aligned}
& \langle j+5 \ m+3 | z^2 (x+iy)^3 | j \ m \rangle \\
&= \langle +\hat{\chi}_5^+ + \hat{\chi}_4^+ + \hat{\chi}_3^+ z \hat{\chi}_2^+ z \hat{\chi}_1^+ \rangle \\
&= -\frac{\langle (b_+^\dagger)^8 (b_-^\dagger)^2 \rangle}{(2j+9)(2j+7)(2j+5)(2j+3)\sqrt{(2j+11)(2j+1)}} \\
&= -\frac{\sqrt{(j+m+8)(j+m+7)(j+m+6)(j+m+5)(j+m+4)(j+m+3)((j+2)^2-m^2)((j+1)^2-m^2)}}{(2j+9)(2j+7)(2j+5)(2j+3)\sqrt{(2j+11)(2j+1)}}
\end{aligned} \tag{326}$$

$$\begin{aligned} \mathcal{A}_{53}^{+4-} = & +\hat{\chi}_2^- + \hat{\chi}_3^- + \hat{\chi}_3^+ + \hat{\chi}_2^+ - \hat{\chi}_1^+ + +\hat{\chi}_2^- + \hat{\chi}_2^+ + \hat{\chi}_2^- + \hat{\chi}_2^+ - \hat{\chi}_1^+ + +\hat{\chi}_1^+ + \hat{\chi}_1^- + \hat{\chi}_2^- + \hat{\chi}_2^+ - \hat{\chi}_1^+ + +\hat{\chi}_2^- + \hat{\chi}_2^+ + \hat{\chi}_1^+ + \hat{\chi}_1^- - \hat{\chi}_1^+ \\ & + +\hat{\chi}_1^+ + \hat{\chi}_1^- + \hat{\chi}_1^+ + \hat{\chi}_1^- - \hat{\chi}_1^+ + +\hat{\chi}_1^+ + \hat{\chi}_0^+ + \hat{\chi}_0^- + \hat{\chi}_1^- - \hat{\chi}_1^+ + +\hat{\chi}_2^- + \hat{\chi}_2^+ + \hat{\chi}_1^+ + \hat{\chi}_0^+ - \hat{\chi}_0^- + +\hat{\chi}_1^+ + \hat{\chi}_1^- + \hat{\chi}_1^+ + \hat{\chi}_0^+ - \hat{\chi}_0^- \\ & + +\hat{\chi}_1^+ + \hat{\chi}_0^+ + \hat{\chi}_0^- - \hat{\chi}_0^+ - \hat{\chi}_0^- + +\hat{\chi}_1^+ + \hat{\chi}_0^+ + \hat{\chi}_{-1}^+ + \hat{\chi}_{-1}^- - \hat{\chi}_0^- \end{aligned}$$

$\times \sqrt{(2j+1)(2j+3)}$	$r_1^+ s_1^+$	$r_2^- s_2^- r_1^- s_1^-$
$+\hat{\chi}_2^- + \hat{\chi}_3^- + \hat{\chi}_3^+ + \hat{\chi}_2^+ - \hat{\chi}_1^+ \rightarrow \frac{(b_+^\dagger)^4 b_-^4 (b_-^\dagger)^2}{(2j+3)(2j+5)^2(2j+7)}$	4 0	0 4 2 0
$+\hat{\chi}_2^- + \hat{\chi}_2^+ + \hat{\chi}_2^- + \hat{\chi}_2^+ - \hat{\chi}_1^+ \rightarrow \frac{(b_+^\dagger)^4 b_-^4 (b_-^\dagger)^2}{(2j+3)^2(2j+5)^2}$	4 0	0 4 2 0
$+\hat{\chi}_1^+ + \hat{\chi}_1^- + \hat{\chi}_2^- + \hat{\chi}_2^+ - \hat{\chi}_1^+ \rightarrow \frac{(b_+^\dagger)^4 b_-^4 (b_-^\dagger)^2}{(2j+1)(2j+3)^2(2j+5)}$	4 0	0 4 2 0
$+\hat{\chi}_2^- + \hat{\chi}_2^+ + \hat{\chi}_1^+ + \hat{\chi}_1^- - \hat{\chi}_1^+ \rightarrow \frac{(b_+^\dagger)^4 b_-^4 (b_-^\dagger)^2}{(2j+1)(2j+3)^2(2j+5)}$	4 0	0 4 2 0
$+\hat{\chi}_1^+ + \hat{\chi}_1^- + \hat{\chi}_1^+ + \hat{\chi}_1^- - \hat{\chi}_1^+ \rightarrow \frac{(b_+^\dagger)^4 b_-^4 (b_-^\dagger)^2}{(2j+1)^2(2j+3)^2}$	4 0	0 4 2 0
$+\hat{\chi}_1^+ + \hat{\chi}_0^+ + \hat{\chi}_0^- + \hat{\chi}_1^- - \hat{\chi}_1^+ \rightarrow \frac{(b_+^\dagger)^4 b_-^4 (b_-^\dagger)^2}{(2j-1)(2j+1)^2(2j+3)}$	4 0	0 4 2 0
$+\hat{\chi}_2^- + \hat{\chi}_2^+ + \hat{\chi}_1^+ + \hat{\chi}_0^+ - \hat{\chi}_0^- \rightarrow \frac{(b_+^\dagger)^6 b_+^2 b_-^2}{(2j-1)(2j+1)(2j+3)(2j+5)}$	6 2	0 2
$+\hat{\chi}_1^+ + \hat{\chi}_1^- + \hat{\chi}_1^+ + \hat{\chi}_0^+ - \hat{\chi}_0^- \rightarrow \frac{(b_+^\dagger)^6 b_+^2 b_-^2}{(2j-1)(2j+1)^2(2j+3)}$	6 2	0 2
$+\hat{\chi}_1^+ + \hat{\chi}_0^+ + \hat{\chi}_0^- + \hat{\chi}_0^+ - \hat{\chi}_0^- \rightarrow \frac{(b_+^\dagger)^6 b_+^2 b_-^2}{(2j-1)^2(2j+1)^2}$	6 2	0 2
$+\hat{\chi}_1^+ + \hat{\chi}_0^+ + \hat{\chi}_{-1}^+ + \hat{\chi}_{-1}^- - \hat{\chi}_0^- \rightarrow \frac{(b_+^\dagger)^6 b_+^2 b_-^2}{(2j-3)(2j-1)^2(2j+1)}$	6 2	0 2

$$\begin{aligned}
& \sqrt{\frac{(2j+1)(2j+3)}{(j+m+4)(j+m+3)(j+m+2)(j+m+1)(j-m)(j-m-1)}} \times \langle j+1 \ m+3 | (x+iy)^3 (x^2+y^2) | jm \rangle \\
&= \frac{(j-m+2)(j-m+1)}{(2j+3)(2j+5)^2(2j+7)} + \frac{(j-m+2)(j-m+1)}{(2j+3)^2(2j+5)^2} \\
&\quad + \frac{(j-m+2)(j-m+1)}{(2j+1)(2j+3)^2(2j+5)} + \frac{(j-m+2)(j-m+1)}{(2j+1)(2j+3)^2(2j+5)} \\
&\quad + \frac{(j-m+2)(j-m+1)}{(2j+1)^2(2j+3)^2} + \frac{(j-m+2)(j-m+1)}{(2j-1)(2j+1)^2(2j+3)} \\
&\quad + \frac{(j+m)(j+m-1)}{(2j-1)(2j+1)(2j+3)(2j+5)} + \frac{(j+m)(j+m-1)}{(2j-1)(2j+1)^2(2j+3)} \\
&\quad + \frac{(j+m)(j+m-1)}{(2j-1)^2(2j+1)^2} + \frac{(j+m)(j+m-1)}{(2j-3)(2j-1)^2(2j+1)} \\
&= \frac{2(5j^2 + (-2m+7)j + 5m^2 + 13m - 18)}{(2j-3)(2j-1)(2j+5)(2j+7)} \tag{327}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\mathcal{A}_{54}^{+4-} &= +\hat{\chi}_4^- + \hat{\chi}_4^+ + \hat{\chi}_3^+ + \hat{\chi}_2^+ - \hat{\chi}_1^+ + +\hat{\chi}_3^+ + \hat{\chi}_3^- + \hat{\chi}_3^+ + \hat{\chi}_2^+ - \hat{\chi}_1^+ \\
&\quad + +\hat{\chi}_3^+ + \hat{\chi}_2^+ + \hat{\chi}_2^- + \hat{\chi}_2^+ - \hat{\chi}_1^+ + +\hat{\chi}_3^+ + \hat{\chi}_2^+ + \hat{\chi}_1^+ + \hat{\chi}_1^- - \hat{\chi}_1^+ + +\hat{\chi}_3^+ + \hat{\chi}_2^+ + \hat{\chi}_1^+ + \hat{\chi}_0^+ - \hat{\chi}_0^- \\
&\quad \frac{(2j+3)(2j+5)\sqrt{(2j+1)(2j+7)}}{\sqrt{(j+m+6)(j+m+5)(j+m+4)(j+m+3)(j+m+2)(j+m+1)}} \times \langle j+3 \ m+3 | (x^2+y^2)(x+iy)^3 | jm \rangle \\
&= -\frac{(j-m+2)(j-m+1)}{(2j+7)(2j+9)} - \frac{(j-m+2)(j-m+1)}{(2j+5)(2j+7)} - \frac{(j-m+2)(j-m+1)}{(2j+3)(2j+5)} \\
&\quad - \frac{(j-m+2)(j-m+1)}{(2j+1)(2j+3)} - \frac{(j+m)(j+m-1)}{(2j-1)(2j+1)} \\
&= -\frac{5j^2 + (-6m+11)j + 5m^2 + 3m - 8}{(2j-1)(2j+9)} \tag{328}
\end{aligned}$$

$\times(2j+3)(2j+5)\sqrt{(2j+1)(2j+7)}$	$r_1^+ \ s_1^+$	$r_2^- \ s_2^- \ r_1^- \ s_1^-$
$+\hat{\chi}_4^- + \hat{\chi}_4^+ + \hat{\chi}_3^+ + \hat{\chi}_2^+ - \hat{\chi}_1^+ \rightarrow -\frac{(b_+^\dagger)^6 b_-^2 (b_-^\dagger)^2}{(2j+7)(2j+9)}$	6 0	0 2 2 0
$+\hat{\chi}_3^+ + \hat{\chi}_3^- + \hat{\chi}_3^+ + \hat{\chi}_2^+ - \hat{\chi}_1^+ \rightarrow -\frac{(b_+^\dagger)^6 b_-^2 (b_-^\dagger)^2}{(2j+5)(2j+7)}$	6 0	0 2 2 0
$+\hat{\chi}_3^+ + \hat{\chi}_2^+ + \hat{\chi}_2^- + \hat{\chi}_2^+ - \hat{\chi}_1^+ \rightarrow -\frac{(b_+^\dagger)^6 b_-^2 (b_-^\dagger)^2}{(2j+3)(2j+5)}$	6 0	0 2 2 0
$+\hat{\chi}_3^+ + \hat{\chi}_2^+ + \hat{\chi}_1^+ + \hat{\chi}_1^- - \hat{\chi}_1^+ \rightarrow -\frac{(b_+^\dagger)^6 b_-^2 (b_-^\dagger)^2}{(2j+1)(2j+3)}$	6 0	0 2 2 0
$+\hat{\chi}_3^+ + \hat{\chi}_2^+ + \hat{\chi}_1^+ + \hat{\chi}_0^+ - \hat{\chi}_0^- \rightarrow -\frac{(b_+^\dagger)^8 b_+^2}{(2j-1)(2j+1)}$	8 2	

$$\begin{aligned}
& \langle j+5 \ m+3 | (x^2 + y^2)(x + iy)^3 | jm \rangle \\
&= \langle +\hat{\chi}_5^+ + \hat{\chi}_4^+ + \hat{\chi}_3^+ + \hat{\chi}_2^+ - \hat{\chi}_1^+ \rangle \\
&= \frac{\langle (b_+^\dagger)^8 (b_-^\dagger)^2 \rangle}{(2j+9)(2j+7)(2j+5)(2j+3)\sqrt{(2j+11)(2j+1)}} \\
&= \frac{\sqrt{(j+m+8)(j+m+7)(j+m+6)(j+m+5)(j+m+4)(j+m+3)((j+2)^2-m^2)((j+1)^2-m^2)}}{(2j+9)(2j+7)(2j+5)(2j+3)\sqrt{(2j+11)(2j+1)}}
\end{aligned}$$

(329)

$$V_5^3 = 8z^2(x + iy)^3 - (x^2 + y^2)(x + iy)^3$$

$$\begin{aligned} \langle j + 5 \ m + 3 | V_5^3 | jm \rangle &= (-1)^m 32 \sqrt{\frac{\pi}{385}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j+5}^{-(m+3)} Y_5^3 Y_j^m \\ &= -9 \cdot \frac{\sqrt{(j+m+8)(j+m+7)(j+m+6)(j+m+5)(j+m+4)(j+m+3)((j+2)^2 - m^2)((j+1)^2 - m^2)}}{(2j+9)(2j+7)(2j+5)(2j+3)\sqrt{(2j+11)(2j+1)}} \end{aligned} \quad (330)$$

$$\begin{aligned} \langle j + 3 \ m + 3 | V_5^3 | jm \rangle &= (-1)^m 32 \sqrt{\frac{\pi}{385}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j+3}^{-(m+3)} Y_5^3 Y_j^m \\ &= \frac{(13j^2 + (-54m - 29)j + 45m^2 + 27m)\sqrt{(j+m+6)(j+m+5)(j+m+4)(j+m+3)(j+m+2)(j+m+1)}}{(2j-1)(2j+3)(2j+5)(2j+9)\sqrt{(2j+7)(2j+1)}} \end{aligned} \quad (331)$$

$$\begin{aligned} \langle j + 1 \ m + 3 | V_5^3 | jm \rangle &= (-1)^m 32 \sqrt{\frac{\pi}{385}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j+1}^{-(m+3)} Y_5^3 Y_j^m \\ &= \frac{6(j^2 + (6m + 11)j - 15m^2 - 39m - 30)\sqrt{(j+m+4)(j+m+3)(j+m+2)(j+m+1)(j-m)(j-m-1)}}{(2j-3)(2j-1)(2j+5)(2j+7)\sqrt{(2j+1)(2j+3)}} \end{aligned} \quad (332)$$

$$\begin{aligned} \langle j - 1 \ m + 3 | V_5^3 | jm \rangle &= (-1)^m 32 \sqrt{\frac{\pi}{385}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j-1}^{-(m+3)} Y_5^3 Y_j^m \\ &= -\frac{6(j^2 + (-6m - 9)j - 15m^2 - 45m - 40)\sqrt{(j+m+2)(j+m+1)(j-m)(j-m-1)(j-m-2)(j-m-3)}}{(2j-5)(2j-3)(2j+3)(2j+5)\sqrt{(2j-1)(2j+1)}} \end{aligned} \quad (333)$$

$$\begin{aligned} \langle j - 3 \ m + 3 | V_5^3 | jm \rangle &= (-1)^m 32 \sqrt{\frac{\pi}{385}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j-3}^{-(m+3)} Y_5^3 Y_j^m \\ &= -\frac{(13j^2 + (54m + 55)j + 45m^2 + 81m + 42)\sqrt{(j-m)(j-m-1)(j-m-2)(j-m-3)(j-m-4)(j-m-5)}}{(2j-7)(2j-3)(2j-1)(2j+3)\sqrt{(2j-5)(2j+1)}} \end{aligned} \quad (334)$$

$$\begin{aligned} \langle j - 5 \ m + 3 | V_5^3 | jm \rangle &= (-1)^m 32 \sqrt{\frac{\pi}{385}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j-5}^{-(m+3)} Y_5^3 Y_j^m \\ &= 9 \cdot \frac{\sqrt{(j^2 - m^2)((j-1)^2 - m^2)(j-m-2)(j-m-3)(j-m-4)(j-m-5)(j-m-6)(j-m-7)}}{(2j-1)(2j-3)(2j-5)(2j-7)\sqrt{(2j+1)(2j-9)}} \end{aligned} \quad (335)$$



$$V_5^{-3} = 8z^2(x - iy)^3 - (x^2 + y^2)(x - iy)^3$$

$$\begin{aligned} \langle j + 5 \ m - 3 | V_5^{-3} | jm \rangle &= (-1)^{m+1} 32 \sqrt{\frac{\pi}{385}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j+5}^{-(m-3)} Y_5^{-3} Y_j^m \\ &= 9 \cdot \frac{\sqrt{(j-m+8)(j-m+7)(j-m+6)(j-m+5)(j-m+4)(j-m+3)((j+2)^2-m^2)((j+1)^2-m^2)}}{(2j+9)(2j+7)(2j+5)(2j+3)\sqrt{(2j+11)(2j+1)}} \end{aligned} \quad (336)$$

$$\begin{aligned} \langle j + 3 \ m - 3 | V_5^{-3} | jm \rangle &= (-1)^{m+1} 32 \sqrt{\frac{\pi}{385}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j+3}^{-(m-3)} Y_5^{-3} Y_j^m \\ &= -\frac{(13j^2 + (54m - 29)j + 45m^2 - 27m)\sqrt{(j-m+6)(j-m+5)(j-m+4)(j-m+3)(j-m+2)(j-m+1)}}{(2j-1)(2j+3)(2j+5)(2j+9)\sqrt{(2j+7)(2j+1)}} \end{aligned} \quad (337)$$

$$\begin{aligned} \langle j + 1 \ m - 3 | V_5^{-3} | jm \rangle &= (-1)^{m+1} 32 \sqrt{\frac{\pi}{385}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j+1}^{-(m-3)} Y_5^{-3} Y_j^m \\ &= -\frac{6(j^2 + (-6m + 11)j - 15m^2 + 39m - 30)\sqrt{(j-m+4)(j-m+3)(j-m+2)(j-m+1)(j+m)(j+m-1)}}{(2j-3)(2j-1)(2j+5)(2j+7)\sqrt{(2j+1)(2j+3)}} \end{aligned} \quad (338)$$

$$\begin{aligned} \langle j - 1 \ m - 3 | V_5^{-3} | jm \rangle &= (-1)^{m+1} 32 \sqrt{\frac{\pi}{385}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j-1}^{-(m-3)} Y_5^{-3} Y_j^m = \\ &= \frac{6(j^2 + (6m - 9)j - 15m^2 + 45m - 40)\sqrt{(j-m+2)(j-m+1)(j+m)(j+m-1)(j+m-2)(j+m-3)}}{(2j-5)(2j-3)(2j+3)(2j+5)\sqrt{(2j-1)(2j+1)}} \end{aligned} \quad (339)$$

$$\begin{aligned} \langle j - 3 \ m - 3 | V_5^{-3} | jm \rangle &= (-1)^{m+1} 32 \sqrt{\frac{\pi}{385}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j-3}^{-(m-3)} Y_5^{-3} Y_j^m \\ &= \frac{(13j^2 + (-54m + 55)j + 45m^2 - 81m + 42)\sqrt{(j+m)(j+m-1)(j+m-2)(j+m-3)(j+m-4)(j+m-5)}}{(2j-7)(2j-3)(2j-1)(2j+3)\sqrt{(2j-5)(2j+1)}} \end{aligned} \quad (340)$$

$$\begin{aligned} \langle j - 5 \ m - 3 | V_5^{-3} | jm \rangle &= (-1)^{m+1} 32 \sqrt{\frac{\pi}{385}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j-5}^{-(m-3)} Y_5^{-3} Y_j^m \\ &= -9 \cdot \frac{\sqrt{(j^2-m^2)((j-1)^2-m^2)(j+m-2)(j+m-3)(j+m-4)(j+m-5)(j+m-6)(j+m-7)}}{(2j-1)(2j-3)(2j-5)(2j-7)\sqrt{(2j+1)(2j-9)}} \end{aligned} \quad (341)$$

$$\begin{aligned} \mathcal{A}_{33}^{+4z} = & +\hat{\chi}_2^- + \hat{\chi}_3^- + \hat{\chi}_3^+ + \hat{\chi}_2^+ z \hat{\chi}_1^+ + +\hat{\chi}_2^- + \hat{\chi}_2^+ + \hat{\chi}_2^- + \hat{\chi}_2^+ z \hat{\chi}_1^+ + +\hat{\chi}_1^+ + \hat{\chi}_1^- + \hat{\chi}_2^- + \hat{\chi}_2^+ z \hat{\chi}_1^+ + +\hat{\chi}_2^- + \hat{\chi}_2^+ + \hat{\chi}_1^+ + \hat{\chi}_1^- z \hat{\chi}_1^+ \\ & + +\hat{\chi}_1^+ + \hat{\chi}_1^- + \hat{\chi}_1^+ + \hat{\chi}_1^- z \hat{\chi}_1^+ + +\hat{\chi}_1^+ + \hat{\chi}_0^+ + \hat{\chi}_0^- + \hat{\chi}_1^- z \hat{\chi}_1^+ + +\hat{\chi}_2^- + \hat{\chi}_2^+ + \hat{\chi}_1^+ + \hat{\chi}_0^+ z \hat{\chi}_0^- + +\hat{\chi}_1^+ + \hat{\chi}_1^- + \hat{\chi}_1^+ + \hat{\chi}_0^+ z \hat{\chi}_0^- \\ & + +\hat{\chi}_1^+ + \hat{\chi}_0^+ + \hat{\chi}_0^- + \hat{\chi}_0^+ z \hat{\chi}_0^- + +\hat{\chi}_1^+ + \hat{\chi}_0^+ + \hat{\chi}_{-1}^+ + \hat{\chi}_{-1}^- z \hat{\chi}_0^- \end{aligned}$$

$\times \sqrt{(2j+1)(2j+3)}$	$r_1^+ s_1^+$	$r_2^- s_2^- r_1^- s_1^-$
$+ \hat{\chi}_2^- + \hat{\chi}_3^- + \hat{\chi}_3^+ + \hat{\chi}_2^+ z \hat{\chi}_1^+ \rightarrow \frac{(b_+^\dagger)^5 b_-^4 b_-^\dagger}{(2j+3)(2j+5)^2(2j+7)}$	5 0	0 4 1 0
$+ \hat{\chi}_2^- + \hat{\chi}_2^+ + \hat{\chi}_2^- + \hat{\chi}_2^+ z \hat{\chi}_1^+ \rightarrow \frac{(b_+^\dagger)^5 b_-^4 b_-^\dagger}{(2j+3)^2(2j+5)^2}$	5 0	0 4 1 0
$+ \hat{\chi}_1^+ + \hat{\chi}_1^- + \hat{\chi}_2^- + \hat{\chi}_2^+ z \hat{\chi}_1^+ \rightarrow \frac{(b_+^\dagger)^5 b_-^4 b_-^\dagger}{(2j+1)(2j+3)^2(2j+5)}$	5 0	0 4 1 0
$+ \hat{\chi}_2^- + \hat{\chi}_2^+ + \hat{\chi}_1^+ + \hat{\chi}_1^- z \hat{\chi}_1^+ \rightarrow \frac{(b_+^\dagger)^5 b_-^4 b_-^\dagger}{(2j+1)(2j+3)^2(2j+5)}$	5 0	0 4 1 0
$+ \hat{\chi}_1^+ + \hat{\chi}_1^- + \hat{\chi}_1^+ + \hat{\chi}_1^- z \hat{\chi}_1^+ \rightarrow \frac{(b_+^\dagger)^5 b_-^4 b_-^\dagger}{(2j+1)^2(2j+3)^2}$	5 0	0 4 1 0
$+ \hat{\chi}_1^+ + \hat{\chi}_0^+ + \hat{\chi}_0^- + \hat{\chi}_1^- z \hat{\chi}_1^+ \rightarrow \frac{(b_+^\dagger)^5 b_-^4 b_-^\dagger}{(2j-1)(2j+1)^2(2j+3)}$	5 0	0 4 1 0
$+ \hat{\chi}_2^- + \hat{\chi}_2^+ + \hat{\chi}_1^+ + \hat{\chi}_0^+ z \hat{\chi}_0^- \rightarrow -\frac{(b_+^\dagger)^6 b_+ b_-^3}{(2j-1)(2j+1)(2j+3)(2j+5)}$	6 1	0 3
$+ \hat{\chi}_1^+ + \hat{\chi}_1^- + \hat{\chi}_1^+ + \hat{\chi}_0^+ z \hat{\chi}_0^- \rightarrow -\frac{(b_+^\dagger)^6 b_+ b_-^3}{(2j-1)(2j+1)^2(2j+3)}$	6 1	0 3
$+ \hat{\chi}_1^+ + \hat{\chi}_0^+ + \hat{\chi}_0^- + \hat{\chi}_0^+ z \hat{\chi}_0^- \rightarrow -\frac{(b_+^\dagger)^6 b_+ b_-^3}{(2j-1)^2(2j+1)^2}$	6 1	0 3
$+ \hat{\chi}_1^+ + \hat{\chi}_0^+ + \hat{\chi}_{-1}^+ + \hat{\chi}_{-1}^- z \hat{\chi}_0^- \rightarrow -\frac{(b_+^\dagger)^6 b_+ b_-^3}{(2j-3)(2j-1)^2(2j+1)}$	6 1	0 3

$$\begin{aligned}
& \sqrt{\frac{(2j+1)(2j+3)}{(j+m+5)(j+m+4)(j+m+3)(j+m+2)(j+m+1)(j-m)(j-m-1)(j-m-2)}} \times \langle j+1 \ m+4 | (x+iy)^4 z | jm \rangle \\
&= \frac{(j-m+1)}{(2j+3)(2j+5)^2(2j+7)} + \frac{(j-m+1)}{(2j+3)^2(2j+5)^2} \\
&\quad + \frac{(j-m+1)}{(2j+1)(2j+3)^2(2j+5)} + \frac{(j-m+1)}{(2j+1)(2j+3)^2(2j+5)} \\
&\quad + \frac{(j-m+1)}{(2j+1)^2(2j+3)^2} + \frac{(j-m+1)}{(2j-1)(2j+1)^2(2j+3)} \\
&\quad - \frac{(j+m)}{(2j-1)(2j+1)(2j+3)(2j+5)} - \frac{(j+m)}{(2j-1)(2j+1)^2(2j+3)} \\
&\quad - \frac{(j+m)}{(2j-1)^2(2j+1)^2} - \frac{(j+m)}{(2j-3)(2j-1)^2(2j+1)} \\
&= \frac{2(j-5m-9)}{(2j-3)(2j-1)(2j+5)(2j+7)} \tag{342}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\mathcal{A}_{54}^{+4-} &= +\hat{\chi}_4^- + \hat{\chi}_4^+ + \hat{\chi}_3^+ + \hat{\chi}_2^+ z \hat{\chi}_1^+ + +\hat{\chi}_3^+ + \hat{\chi}_3^- + \hat{\chi}_3^+ + \hat{\chi}_2^+ z \hat{\chi}_1^+ \\
&\quad + +\hat{\chi}_3^+ + \hat{\chi}_2^+ + \hat{\chi}_2^- + \hat{\chi}_2^+ z \hat{\chi}_1^+ + +\hat{\chi}_3^+ + \hat{\chi}_2^+ + \hat{\chi}_1^+ + \hat{\chi}_1^- z \hat{\chi}_1^+ + +\hat{\chi}_3^+ + \hat{\chi}_2^+ + \hat{\chi}_1^+ + \hat{\chi}_0^+ z \hat{\chi}_0^- \\
&\quad \frac{(2j+3)(2j+5)\sqrt{(2j+1)(2j+7)}}{\sqrt{(j+m+7)(j+m+6)(j+m+5)(j+m+4)(j+m+3)(j+m+2)(j+m+1)(j-m)}} \times \langle j+3 \ m+4 | (x+iy)^4 z | jm \rangle \\
&= -\frac{(j-m+1)}{(2j+7)(2j+9)} - \frac{(j-m+1)}{(2j+5)(2j+7)} - \frac{(j-m+1)}{(2j+3)(2j+5)} \\
&\quad - \frac{(j-m+1)}{(2j+1)(2j+3)} + \frac{(j+m)}{(2j-1)(2j+1)} \\
&= \frac{-3j+5m+4}{(2j-1)(2j+9)} \tag{343}
\end{aligned}$$

$\times(2j+3)(2j+5)\sqrt{(2j+1)(2j+7)}$	$r_1^+ \ s_1^+$	$r_2^- \ s_2^- \ r_1^- \ s_1^-$
$+\hat{\chi}_4^- + \hat{\chi}_4^+ + \hat{\chi}_3^+ + \hat{\chi}_2^+ z \hat{\chi}_1^+ \rightarrow -\frac{(b_+^\dagger)^7 b_-^2 b_-^\dagger}{(2j+7)(2j+9)}$	7 0	0 2 1 0
$+\hat{\chi}_3^+ + \hat{\chi}_3^- + \hat{\chi}_3^+ + \hat{\chi}_2^+ z \hat{\chi}_1^+ \rightarrow -\frac{(b_+^\dagger)^7 b_-^2 b_-^\dagger}{(2j+5)(2j+7)}$	7 0	0 2 1 0
$+\hat{\chi}_3^+ + \hat{\chi}_2^+ + \hat{\chi}_2^- + \hat{\chi}_2^+ z \hat{\chi}_1^+ \rightarrow -\frac{(b_+^\dagger)^7 b_-^2 b_-^\dagger}{(2j+3)(2j+5)}$	7 0	0 2 1 0
$+\hat{\chi}_3^+ + \hat{\chi}_2^+ + \hat{\chi}_1^+ + \hat{\chi}_1^- z \hat{\chi}_1^+ \rightarrow -\frac{(b_+^\dagger)^7 b_-^2 b_-^\dagger}{(2j+1)(2j+3)}$	7 0	0 2 1 0
$+\hat{\chi}_3^+ + \hat{\chi}_2^+ + \hat{\chi}_1^+ + \hat{\chi}_0^+ z \hat{\chi}_0^- \rightarrow \frac{(b_+^\dagger)^8 b_+ b_-}{(2j-1)(2j+1)}$	8 1	0 1

$$\begin{aligned}
& \langle j+5 \ m+4 | (x+iy)^4 z | jm \rangle \\
&= \langle +\hat{\chi}_5^+ + \hat{\chi}_4^+ + \hat{\chi}_3^+ + \hat{\chi}_2^+ z \hat{\chi}_1^+ \rangle \\
&= \frac{\langle (b_+^\dagger)^9 b_-^\dagger \rangle}{(2j+9)(2j+7)(2j+5)(2j+3)\sqrt{(2j+11)(2j+1)}} \\
&= \frac{\sqrt{(j+m+9)(j+m+8)(j+m+7)(j+m+6)(j+m+5)(j+m+4)(j+m+3)(j+m+2)((j+1)^2-m^2)}}{(2j+9)(2j+7)(2j+5)(2j+3)\sqrt{(2j+11)(2j+1)}} \tag{344}
\end{aligned}$$

前述で求めた結果により

$$\begin{aligned}
& \langle j-n+2k \ m+n | V_n^{\pm n} | jm \rangle \quad (0 \leq k \leq n) \\
&= (\pm 1)^n (-1)^k \binom{n}{k} \frac{(2j-2n+2k-1)!!}{(2j+2k+1)!!} \sqrt{\frac{(j \mp m)!(j \pm m+2k)!}{(j \pm m)!(j \mp m-2n+2k)!}} \sqrt{(2j+1)(2j-2n+4k+1)} \tag{345}
\end{aligned}$$

(一応言及しておくが、これは J.A.Gaunt (1929) の Appendix(7),(8) 式と同じ結果である)

$$V_5^4 = z(x + iy)^4$$

$$\begin{aligned} \langle j + 5 m + 4 | V_5^4 | j m \rangle &= (-1)^m \frac{16}{3} \sqrt{\frac{2\pi}{385}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j+5}^{-(m+4)} Y_5^4 Y_j^m \\ &= \frac{\sqrt{(j+m+9)(j+m+8)(j+m+7)(j+m+6)(j+m+5)(j+m+4)(j+m+3)(j+m+2)((j+1)^2-m^2)}}{(2j+9)(2j+7)(2j+5)(2j+3)\sqrt{(2j+11)(2j+1)}} \end{aligned} \quad (346)$$

$$\begin{aligned} \langle j + 3 m + 4 | V_5^4 | j m \rangle &= (-1)^m \frac{16}{3} \sqrt{\frac{2\pi}{385}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j+3}^{-(m+4)} Y_5^4 Y_j^m \\ &= \frac{(-3j+5m+4)\sqrt{(j+m+7)(j+m+6)(j+m+5)(j+m+4)(j+m+3)(j+m+2)(j+m+1)(j-m)}}{(2j-1)(2j+3)(2j+5)(2j+9)\sqrt{(2j+1)(2j+7)}} \end{aligned} \quad (347)$$

$$\begin{aligned} \langle j + 1 m + 4 | V_5^4 | j m \rangle &= (-1)^m \frac{16}{3} \sqrt{\frac{2\pi}{385}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j+1}^{-(m+4)} Y_5^4 Y_j^m \\ &= \frac{2(j-5m-9)\sqrt{(j+m+5)(j+m+4)(j+m+3)(j+m+2)(j+m+1)(j-m)(j-m-1)(j-m-2)}}{(2j-3)(2j-1)(2j+5)(2j+7)\sqrt{(2j+1)(2j+3)}} \end{aligned} \quad (348)$$

$$\begin{aligned} \langle j - 1 m + 4 | V_5^4 | j m \rangle &= (-1)^m \frac{16}{3} \sqrt{\frac{2\pi}{385}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j-1}^{-(m+4)} Y_5^4 Y_j^m \\ &= \frac{2(j+5m+10)\sqrt{(j+m+3)(j+m+2)(j+m+1)(j-m)(j-m-1)(j-m-2)(j-m-3)(j-m-4)}}{(2j-5)(2j-3)(2j+3)(2j+5)\sqrt{(2j-1)(2j+1)}} \end{aligned} \quad (349)$$

$$\begin{aligned} \langle j - 3 m + 4 | V_5^4 | j m \rangle &= (-1)^m \frac{16}{3} \sqrt{\frac{2\pi}{385}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j-3}^{-(m+4)} Y_5^4 Y_j^m \\ &= \frac{(-3j-5m-7)\sqrt{(j+m+1)(j-m)(j-m-1)(j-m-2)(j-m-3)(j-m-4)(j-m-5)(j-m-6)}}{(2j-7)(2j-3)(2j-1)(2j+3)\sqrt{(2j-5)(2j+1)}} \end{aligned} \quad (350)$$

$$\begin{aligned} \langle j - 5 m + 4 | V_5^4 | j m \rangle &= (-1)^m \frac{16}{3} \sqrt{\frac{2\pi}{385}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j-5}^{-(m+4)} Y_5^4 Y_j^m \\ &= \frac{\sqrt{(j^2-m^2)(j-m-1)(j-m-2)(j-m-3)(j-m-4)(j-m-5)(j-m-6)(j-m-7)(j-m-8)}}{(2j-1)(2j-3)(2j-5)(2j-7)\sqrt{(2j+1)(2j-9)}} \end{aligned} \quad (351)$$

$$V_5^{-4} = z(x - iy)^4$$

$$\begin{aligned} \langle j + 5 \ m - 4 | V_5^{-4} | jm \rangle &= (-1)^m \frac{16}{3} \sqrt{\frac{2\pi}{385}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j+5}^{-(m-4)} Y_5^{-4} Y_j^m \\ &= \frac{\sqrt{(j-m+9)(j-m+8)(j-m+7)(j-m+6)(j-m+5)(j-m+4)(j-m+3)(j-m+2)((j+1)^2-m^2)}}{(2j+9)(2j+7)(2j+5)(2j+3)\sqrt{(2j+11)(2j+1)}} \end{aligned} \quad (352)$$

$$\begin{aligned} \langle j + 3 \ m - 4 | V_5^{-4} | jm \rangle &= (-1)^m \frac{16}{3} \sqrt{\frac{2\pi}{385}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j+3}^{-(m-4)} Y_5^{-4} Y_j^m \\ &= \frac{(-3j - 5m + 4)\sqrt{(j-m+7)(j-m+6)(j-m+5)(j-m+4)(j-m+3)(j-m+2)(j-m+1)(j+m)}}{(2j-1)(2j+3)(2j+5)(2j+9)\sqrt{(2j+1)(2j+7)}} \end{aligned} \quad (353)$$

$$\begin{aligned} \langle j + 1 \ m - 4 | V_5^{-4} | jm \rangle &= (-1)^m \frac{16}{3} \sqrt{\frac{2\pi}{385}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j+1}^{-(m-4)} Y_5^{-4} Y_j^m \\ &= \frac{2(j+5m-9)\sqrt{(j-m+5)(j-m+4)(j-m+3)(j-m+2)(j-m+1)(j+m)(j+m-1)(j+m-2)}}{(2j-3)(2j-1)(2j+5)(2j+7)\sqrt{(2j+1)(2j+3)}} \end{aligned} \quad (354)$$

$$\begin{aligned} \langle j - 1 \ m - 4 | V_5^{-4} | jm \rangle &= (-1)^m \frac{16}{3} \sqrt{\frac{2\pi}{385}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j-1}^{-(m-4)} Y_5^{-4} Y_j^m \\ &= \frac{2(j-5m+10)\sqrt{(j-m+3)(j-m+2)(j-m+1)(j+m)(j+m-1)(j+m-2)(j+m-3)(j+m-4)}}{(2j-5)(2j-3)(2j+3)(2j+5)\sqrt{(2j-1)(2j+1)}} \end{aligned} \quad (355)$$

$$\begin{aligned} \langle j - 3 \ m - 4 | V_5^{-4} | jm \rangle &= (-1)^m \frac{16}{3} \sqrt{\frac{2\pi}{385}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j-3}^{-(m-4)} Y_5^{-4} Y_j^m \\ &= \frac{(-3j+5m-7)\sqrt{(j-m+1)(j+m)(j+m-1)(j+m-2)(j+m-3)(j+m-4)(j+m-5)(j+m-6)}}{(2j-7)(2j-3)(2j-1)(2j+3)\sqrt{(2j-5)(2j+1)}} \end{aligned} \quad (356)$$

$$\begin{aligned} \langle j - 5 \ m - 4 | V_5^{-4} | jm \rangle &= (-1)^m \frac{16}{3} \sqrt{\frac{2\pi}{385}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j-5}^{-(m-4)} Y_5^{-4} Y_j^m \\ &= \frac{\sqrt{(j^2-m^2)(j+m-1)(j+m-2)(j+m-3)(j+m-4)(j+m-5)(j+m-6)(j+m-7)(j+m-8)}}{(2j-1)(2j-3)(2j-5)(2j-7)\sqrt{(2j+1)(2j-9)}} \end{aligned} \quad (357)$$

$$V_5^5 = (x + iy)^5$$

$$\begin{aligned} \langle j + 5 \ m + 5 | V_5^5 | j m \rangle &= (-1)^m \frac{32}{3} \sqrt{\frac{\pi}{77}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j+5}^{-(m+5)} Y_5^5 Y_j^m \\ &= - \frac{\sqrt{(j+m+9)(j+m+8)(j+m+7)(j+m+6)(j+m+5)(j+m+4)(j+m+3)(j+m+2)((j+1)^2 - m^2)}}{(2j+9)(2j+7)(2j+5)(2j+3)\sqrt{(2j+11)(2j+1)}} \end{aligned} \quad (358)$$

$$\begin{aligned} \langle j + 3 \ m + 5 | V_5^5 | j m \rangle &= (-1)^m \frac{32}{3} \sqrt{\frac{\pi}{77}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j+3}^{-(m+5)} Y_5^5 Y_j^m \\ &= 5 \frac{\sqrt{(j+m+8)(j+m+7)(j+m+6)(j+m+5)(j+m+4)(j+m+3)(j+m+2)(j+m+1)(j-m)(j-m-1)}}{(2j-1)(2j+3)(2j+5)(2j+9)\sqrt{(2j+1)(2j+7)}} \end{aligned} \quad (359)$$

$$\begin{aligned} \langle j + 1 \ m + 5 | V_5^5 | j m \rangle &= (-1)^m \frac{32}{3} \sqrt{\frac{\pi}{77}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j+1}^{-(m+5)} Y_5^5 Y_j^m \\ &= -10 \frac{\sqrt{(j+m+6)(j+m+5)(j+m+4)(j+m+3)(j+m+2)(j+m+1)(j-m)(j-m-1)(j-m-2)(j-m-3)}}{(2j-3)(2j-1)(2j+5)(2j+7)\sqrt{(2j+1)(2j+3)}} \end{aligned} \quad (360)$$

$$\begin{aligned} \langle j - 1 \ m + 5 | V_5^5 | j m \rangle &= (-1)^m \frac{32}{3} \sqrt{\frac{\pi}{77}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j-1}^{-(m+5)} Y_5^5 Y_j^m \\ &= 10 \frac{\sqrt{(j+m+4)(j+m+3)(j+m+2)(j+m+1)(j-m)(j-m-1)(j-m-2)(j-m-3)(j-m-4)(j-m-5)}}{(2j-5)(2j-3)(2j+3)(2j+5)\sqrt{(2j-1)(2j+1)}} \end{aligned} \quad (361)$$

$$\begin{aligned} \langle j - 3 \ m + 5 | V_5^5 | j m \rangle &= (-1)^m \frac{32}{3} \sqrt{\frac{\pi}{77}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j-3}^{-(m+5)} Y_5^5 Y_j^m \\ &= -5 \frac{\sqrt{(j+m+2)(j+m+1)(j-m)(j-m-1)(j-m-2)(j-m-3)(j-m-4)(j-m-5)(j-m-6)(j-m-7)}}{(2j-7)(2j-3)(2j-1)(2j+3)\sqrt{(2j-5)(2j+1)}} \end{aligned} \quad (362)$$

$$\begin{aligned} \langle j - 5 \ m + 5 | V_5^5 | j m \rangle &= (-1)^m \frac{32}{3} \sqrt{\frac{\pi}{77}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j-5}^{-(m+5)} Y_5^5 Y_j^m \\ &= \frac{\sqrt{(j-m)(j-m-1)(j-m-2)(j-m-3)(j-m-4)(j-m-5)(j-m-6)(j-m-7)(j-m-8)(j-m-9)}}{(2j-1)(2j-3)(2j-5)(2j-7)\sqrt{(2j+1)(2j-9)}} \end{aligned} \quad (363)$$

$$V_5^{-5} = (x - iy)^5$$

$$\begin{aligned} \langle j+5 \ m-5 | V_5^{-5} | jm \rangle &= (-1)^{m+1} \frac{32}{3} \sqrt{\frac{\pi}{77}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j+5}^{-(m-5)} Y_5^{-5} Y_j^m \\ &= \frac{\sqrt{(j-m+9)(j-m+8)(j-m+7)(j-m+6)(j-m+5)(j-m+4)(j-m+3)(j-m+2)((j+1)^2-m^2)}}{(2j+9)(2j+7)(2j+5)(2j+3)\sqrt{(2j+11)(2j+1)}} \end{aligned} \quad (364)$$

$$\begin{aligned} \langle j+3 \ m-5 | V_5^{-5} | jm \rangle &= (-1)^{m+1} \frac{32}{3} \sqrt{\frac{\pi}{77}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j+3}^{-(m-5)} Y_5^{-5} Y_j^m \\ &= -5 \frac{\sqrt{(j-m+8)(j-m+7)(j-m+6)(j-m+5)(j-m+4)(j-m+3)(j-m+2)(j-m+1)(j+m)(j+m-1)}}{(2j-1)(2j+3)(2j+5)(2j+9)\sqrt{(2j+1)(2j+7)}} \end{aligned} \quad (365)$$

$$\begin{aligned} \langle j+1 \ m-5 | V_5^{-5} | jm \rangle &= (-1)^{m+1} \frac{32}{3} \sqrt{\frac{\pi}{77}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j+1}^{-(m-5)} Y_5^{-5} Y_j^m \\ &= 10 \frac{\sqrt{(j-m+6)(j-m+5)(j-m+4)(j-m+3)(j-m+2)(j-m+1)(j+m)(j+m-1)(j+m-2)(j+m-3)}}{(2j-3)(2j-1)(2j+5)(2j+7)\sqrt{(2j+1)(2j+3)}} \end{aligned} \quad (366)$$

$$\begin{aligned} \langle j-1 \ m-5 | V_5^{-5} | jm \rangle &= (-1)^{m+1} \frac{32}{3} \sqrt{\frac{\pi}{77}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j-1}^{-(m-5)} Y_5^{-5} Y_j^m \\ &= -10 \frac{\sqrt{(j-m+4)(j-m+3)(j-m+2)(j-m+1)(j+m)(j+m-1)(j+m-2)(j+m-3)(j+m-4)(j+m-5)}}{(2j-5)(2j-3)(2j+3)(2j+5)\sqrt{(2j-1)(2j+1)}} \end{aligned} \quad (367)$$

$$\begin{aligned} \langle j-3 \ m-5 | V_5^{-5} | jm \rangle &= (-1)^{m+1} \frac{32}{3} \sqrt{\frac{\pi}{77}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j-3}^{-(m-5)} Y_5^{-5} Y_j^m \\ &= 5 \frac{\sqrt{(j-m+2)(j-m+1)(j+m)(j+m-1)(j+m-2)(j+m-3)(j+m-4)(j+m-5)(j+m-6)(j+m-7)}}{(2j-7)(2j-3)(2j-1)(2j+3)\sqrt{(2j-5)(2j+1)}} \end{aligned} \quad (368)$$

$$\begin{aligned} \langle j-5 \ m-5 | V_5^{-5} | jm \rangle &= (-1)^{m+1} \frac{32}{3} \sqrt{\frac{\pi}{77}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j-5}^{-(m-5)} Y_5^{-5} Y_j^m \\ &= - \frac{\sqrt{(j+m)(j+m-1)(j+m-2)(j+m-3)(j+m-4)(j+m-5)(j+m-6)(j+m-7)(j+m-8)(j+m-9)}}{(2j-1)(2j-3)(2j-5)(2j-7)\sqrt{(2j+1)(2j-9)}} \end{aligned} \quad (369)$$



例えば  $\langle 20|z^6|20\rangle$  は有限だが  $\langle jm|V_6^0|jm\rangle$  は  $j \leq 2$  で値を持たない。

不思議な事だが一般に  $n > j + j'$  である限り  $\langle j'm'|\prod_i(\hat{r}_i)^{n_i}|jm\rangle \neq 0$  であっても  $\langle jm|V_n^{n'}|jm\rangle = 0$  である。

(事実、求めた積分値は  $V_n$  を構成する演算子に有限の行列要素が存在する  $n > j + j'$  のすべての  $j, m$  の組で 0 になる多項式で構成されている)

$$\langle j0|V_6^0|j0\rangle = -5j(j+1)(j(j+1)-2)(j(j+1)-6)$$

$$\langle 20|V_5^0|10\rangle = 0 \quad , \quad \langle 2\pm 1|V_5^0|1\pm 1\rangle = 0$$

これはクーロン項を多重極展開したとき高次の項を考慮しなくていい理由であるが厳密な証明は数学の専門家に委ねる。結果から明らかなが基底が半整数の場合は多重極展開する意味はあまりないように思える。(収束が遅い) これらの結果は本質的には Gaunt's formula で表される一般式の計算と和の処理が煩雑な点も含めて大差ない。内容も演算子を微分演算子に置換すれば議論はほぼ同じである。ここで示したものは Gaunt's formula を効率化する方法論である。

4次から6次までの結晶場を用いる積分計算の結果を繰り返しまとめておく。  
(3次までは計算が簡単なので省略する)

$$V_4^0 = 8z^4 - 24z^2(x^2 + y^2) + 3(x^2 + y^2)^2$$

$$\begin{aligned} \langle j+4 \ m | V_4^0 | jm \rangle &= (-1)^m \frac{16}{3} \sqrt{\pi} \int d\Omega \sin \theta Y_{j+4}^{-m} Y_4^0 Y_j^m \\ &= 35 \cdot \frac{\sqrt{((j+4)^2 - m^2)((j+3)^2 - m^2)((j+2)^2 - m^2)((j+1)^2 - m^2)}}{(2j+7)(2j+5)(2j+3)\sqrt{(2j+9)(2j+1)}} \end{aligned} \quad (370)$$

$$\begin{aligned} \langle j+2 \ m | V_4^0 | jm \rangle &= (-1)^m \frac{16}{3} \sqrt{\pi} \int d\Omega \sin \theta Y_{j+2}^{-m} Y_4^0 Y_j^m \\ &= 20 \cdot \frac{(j^2 + 3j - 7m^2)\sqrt{((j+2)^2 - m^2)((j+1)^2 - m^2)}}{(2j-1)(2j+3)(2j+7)\sqrt{(2j+1)(2j+5)}} \end{aligned} \quad (371)$$

$$\begin{aligned} \langle j \ m | V_4^0 | jm \rangle &= (-1)^m \frac{16}{3} \sqrt{\pi} \int d\Omega \sin \theta Y_j^{-m} Y_4^0 Y_j^m \\ &= \frac{6(3j^4 + 6j^3 + (-30m^2 - 3)j^2 + (-30m^2 - 6)j + 35m^4 + 25m^2)}{(2j-3)(2j-1)(2j+3)(2j+5)} \end{aligned} \quad (372)$$

$$\begin{aligned} \langle j-2 \ m | V_4^0 | jm \rangle &= (-1)^m \frac{16}{3} \sqrt{\pi} \int d\Omega \sin \theta Y_{j-2}^{-m} Y_4^0 Y_j^m \\ &= 20 \cdot \frac{(j^2 - j - 7m^2 - 2)\sqrt{(j^2 - m^2)((j-1)^2 - m^2)}}{(2j-5)(2j-1)(2j+3)\sqrt{(2j-3)(2j+1)}} \end{aligned} \quad (373)$$

$$\begin{aligned} \langle j-4 \ m | V_4^0 | jm \rangle &= (-1)^m \frac{16}{3} \sqrt{\pi} \int d\Omega \sin \theta Y_{j-4}^{-m} Y_4^0 Y_j^m \\ &= 35 \cdot \frac{\sqrt{(j^2 - m^2)((j-1)^2 - m^2)((j-2)^2 - m^2)((j-3)^2 - m^2)}}{(2j-1)(2j-3)(2j-5)\sqrt{(2j+1)(2j-7)}} \end{aligned} \quad (374)$$

$$V_4^1 = 4z^3(x + iy) - 3z(x^2 + y^2)(x + iy)$$

$$\begin{aligned} \langle j + 4 \ m + 1 | V_4^1 | jm \rangle &= (-1)^m \frac{8}{3} \sqrt{\frac{\pi}{5}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j+4}^{-(m+1)} Y_4^1 Y_j^m \\ &= -7 \cdot \frac{\sqrt{(j+m+5)(j+m+4)((j+3)^2 - m^2)((j+2)^2 - m^2)((j+1)^2 - m^2)}}{(2j+7)(2j+5)(2j+3)\sqrt{(2j+9)(2j+1)}} \end{aligned} \quad (375)$$

$$\begin{aligned} \langle j + 2 \ m + 1 | V_4^1 | jm \rangle &= (-1)^m \frac{8}{3} \sqrt{\frac{\pi}{5}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j+2}^{-(m+1)} Y_4^1 Y_j^m \\ &= \frac{(-2j^2 + (-14m - 13)j + 28m^2 + 7m)\sqrt{(j+m+3)(j+m+2)((j+1)^2 - m^2)}}{(2j-1)(2j+3)(2j+7)\sqrt{(2j+1)(2j+5)}} \end{aligned} \quad (376)$$

$$\begin{aligned} \langle j \ m + 1 | V_4^1 | jm \rangle &= (-1)^m \frac{8}{3} \sqrt{\frac{\pi}{5}} \int d\Omega \sin \theta Y_j^{-(m+1)} Y_4^1 Y_j^m \\ &= \frac{-3(2m+1)(3j^2 + 3j - 7m^2 - 7m - 6)\sqrt{(j-m)(j+m+1)}}{(2j-3)(2j-1)(2j+3)(2j+5)} \end{aligned} \quad (377)$$

$$\begin{aligned} \langle j - 2 \ m + 1 | V_4^1 | jm \rangle &= (-1)^m \frac{8}{3} \sqrt{\frac{\pi}{5}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j-2}^{-(m+1)} Y_4^1 Y_j^m \\ &= -\frac{(-2j^2 + (-14m - 19)j + 28m^2 + 91m + 81)\sqrt{(j^2 - m^2)(j-m-1)(j-m-2)}}{(2j-5)(2j-1)(2j+3)\sqrt{(2j-3)(2j+1)}} \end{aligned} \quad (378)$$

$$\begin{aligned} \langle j - 4 \ m + 1 | V_4^1 | jm \rangle &= (-1)^m \frac{8}{3} \sqrt{\frac{\pi}{5}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j-4}^{-(m+1)} Y_4^1 Y_j^m \\ &= 7 \cdot \frac{\sqrt{(j^2 - m^2)((j-1)^2 - m^2)((j-2)^2 - m^2)(j-m-3)(j-m-4)}}{(2j-1)(2j-3)(2j-5)\sqrt{(2j+1)(2j-7)}} \end{aligned} \quad (379)$$

$$V_4^{-1} = -4z^3(x - iy) + 3z(x^2 + y^2)(x - iy)$$

$$\begin{aligned} \langle j+4 \ m-1 | V_4^{-1} | jm \rangle &= (-1)^{m+1} \frac{8}{3} \sqrt{\frac{\pi}{5}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j+4}^{-(m-1)} Y_4^{-1} Y_j^m \\ &= 7 \cdot \frac{\sqrt{(j-m+5)(j-m+4)((j+3)^2-m^2)((j+2)^2-m^2)((j+1)^2-m^2)}}{(2j+7)(2j+5)(2j+3)\sqrt{(2j+9)(2j+1)}} \end{aligned} \quad (380)$$

$$\begin{aligned} \langle j+2 \ m-1 | V_4^{-1} | jm \rangle &= (-1)^{m+1} \frac{8}{3} \sqrt{\frac{\pi}{5}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j+2}^{-(m-1)} Y_4^{-1} Y_j^m \\ &= -\frac{(-2j^2 + (14m-13)j + 28m^2 - 7m)\sqrt{(j-m+3)(j-m+2)((j+1)^2-m^2)}}{(2j-1)(2j+3)(2j+7)\sqrt{(2j+1)(2j+5)}} \end{aligned} \quad (381)$$

$$\begin{aligned} \langle j \ m-1 | V_4^{-1} | jm \rangle &= (-1)^{m+1} \frac{8}{3} \sqrt{\frac{\pi}{5}} \int d\Omega \sin \theta Y_j^{-(m-1)} Y_4^{-1} Y_j^m \\ &= \frac{3(-2m+1)(3j^2+3j-7m^2+7m-6)\sqrt{(j+m)(j-m+1)}}{(2j-3)(2j-1)(2j+3)(2j+5)} \end{aligned} \quad (382)$$

$$\begin{aligned} \langle j-2 \ m-1 | V_4^{-1} | jm \rangle &= (-1)^{m+1} \frac{8}{3} \sqrt{\frac{\pi}{5}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j+2}^{-(m-1)} Y_4^{-1} Y_j^m \\ &= \frac{(-2j^2 + (14m-19)j + 28m^2 - 91m + 81)\sqrt{(j^2-m^2)(j+m-1)(j+m-2)}}{(2j-5)(2j-1)(2j+3)\sqrt{(2j-3)(2j+1)}} \end{aligned} \quad (383)$$

$$\begin{aligned} \langle j-4 \ m+1 | V_4^{-1} | jm \rangle &= (-1)^m \frac{8}{3} \sqrt{\frac{\pi}{5}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j-4}^{-(m-1)} Y_4^{-1} Y_j^m \\ &= -7 \cdot \frac{\sqrt{(j^2-m^2)((j-1)^2-m^2)((j-2)^2-m^2)(j-m-3)(j-m-4)}}{(2j-1)(2j-3)(2j-5)\sqrt{(2j+1)(2j-7)}} \end{aligned} \quad (384)$$

$$V_4^2 = 6z^2(x + iy)^2 - (x^2 + y^2)(x + iy)^2$$

$$\begin{aligned} \langle j + 4 \ m + 2 | V_4^2 | jm \rangle &= (-1)^m \frac{8}{3} \sqrt{\frac{2\pi}{5}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j+4}^{-(m+2)} Y_4^2 Y_j^m \\ &= 7 \cdot \frac{\sqrt{(j+m+6)(j+m+5)(j+m+4)(j+m+3)((j+2)^2 - m^2)((j+1)^2 - m^2)}}{(2j+7)(2j+5)(2j+3)\sqrt{(2j+9)(2j+1)}} \end{aligned} \quad (385)$$

$$\begin{aligned} \langle j + 2 \ m + 2 | V_4^2 | jm \rangle &= (-1)^m \frac{8}{3} \sqrt{\frac{2\pi}{5}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j+2}^{-(m+2)} Y_4^2 Y_j^m \\ &= -\frac{2(2j^2 + (-14m - 8)j + 14m^2 + 7m)\sqrt{(j+m+4)(j+m+3)(j+m+2)(j+m+1)}}{(2j-1)(2j+3)(2j+7)\sqrt{(2j+1)(2j+5)}} \end{aligned} \quad (386)$$

$$\begin{aligned} \langle j \ m + 2 | V_4^2 | jm \rangle &= (-1)^m \frac{8}{3} \sqrt{\frac{2\pi}{5}} \int d\Omega \sin \theta Y_j^{-(m+2)} Y_4^2 Y_j^m \\ &= -\frac{6(j^2 + j - 7m^2 - 13m - 9)\sqrt{(j+m+2)(j+m+1)(j-m)(j-m-1)}}{(2j-3)(2j-1)(2j+3)(2j+5)} \end{aligned} \quad (387)$$

$$\begin{aligned} \langle j - 2 \ m + 2 | V_4^2 | jm \rangle &= (-1)^m \frac{8}{3} \sqrt{\frac{2\pi}{5}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j-2}^{-(m+1)} Y_4^2 Y_j^m \\ &= -\frac{2(2j^2 + (14m + 12)j + 14m^2 + 21m + 10)\sqrt{(j-m)(j-m-1)(j-m-2)(j-m-3)}}{(2j-5)(2j-1)(2j+3)\sqrt{(2j-3)(2j+1)}} \end{aligned} \quad (388)$$

$$\begin{aligned} \langle j - 4 \ m + 2 | V_4^2 | jm \rangle &= (-1)^m \frac{8}{3} \sqrt{\frac{2\pi}{5}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j-4}^{-(m+2)} Y_4^2 Y_j^m \\ &= 7 \cdot \frac{\sqrt{(j^2 - m^2)((j-1)^2 - m^2)(j-m-2)(j-m-3)(j-m-4)(j-m-5)}}{(2j-1)(2j-3)(2j-5)\sqrt{(2j+1)(2j-7)}} \end{aligned} \quad (389)$$

$$V_4^{-2} = 6z^2(x - iy)^2 - (x^2 + y^2)(x - iy)^2$$

$$\begin{aligned} \langle j + 4 \ m - 2 | V_4^{-2} | j m \rangle &= (-1)^{m+1} \frac{8}{3} \sqrt{\frac{2\pi}{5}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j+4}^{-(m-2)} Y_4^{-2} Y_j^m \\ &= 7 \cdot \frac{\sqrt{(j-m+6)(j-m+5)(j-m+4)(j-m+3)((j+2)^2 - m^2)((j+1)^2 - m^2)}}{(2j+7)(2j+5)(2j+3)\sqrt{(2j+9)(2j+1)}} \end{aligned} \quad (390)$$

$$\begin{aligned} \langle j + 2 \ m - 2 | V_4^{-2} | j m \rangle &= (-1)^{m+1} \frac{8}{3} \sqrt{\frac{\pi}{5}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j+2}^{-(m-2)} Y_4^{-1} Y_j^m \\ &= -\frac{2(2j^2 + (14m-8)j + 14m^2 - 7m)\sqrt{(j-m+4)(j-m+3)(j-m+2)(j-m+1)}}{(2j-1)(2j+3)(2j+7)\sqrt{(2j+1)(2j+5)}} \end{aligned} \quad (391)$$

$$\begin{aligned} \langle j \ m - 2 | V_4^{-2} | j m \rangle &= (-1)^{m+1} \frac{8}{3} \sqrt{\frac{\pi}{5}} \int d\Omega \sin \theta Y_j^{-(m-2)} Y_4^{-1} Y_j^m \\ &= -\frac{6(j^2 + j - 7m^2 + 13m - 9)\sqrt{(j-m+2)(j-m+1)(j+m)(j+m-1)}}{(2j-3)(2j-1)(2j+3)(2j+5)} \end{aligned} \quad (392)$$

$$\begin{aligned} \langle j - 2 \ m - 2 | V_4^{-2} | j m \rangle &= (-1)^{m+1} \frac{8}{3} \sqrt{\frac{\pi}{5}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j+2}^{-(m-2)} Y_4^{-1} Y_j^m \\ &= -\frac{2(2j^2 + (-14m+12)j + 14m^2 - 21m + 10)\sqrt{(j+m)(j+m-1)(j+m-2)(j+m-3)}}{(2j-5)(2j-1)(2j+3)\sqrt{(2j-3)(2j+1)}} \end{aligned} \quad (393)$$

$$\begin{aligned} \langle j - 4 \ m - 2 | V_4^{-2} | j m \rangle &= (-1)^m \frac{8}{3} \sqrt{\frac{\pi}{5}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j-4}^{-(m-2)} Y_4^{-1} Y_j^m \\ &= 7 \cdot \frac{\sqrt{(j^2 - m^2)((j-1)^2 - m^2)(j+m-2)(j+m-3)(j+m-4)(j+m-5)}}{(2j-1)(2j-3)(2j-5)\sqrt{(2j+1)(2j-7)}} \end{aligned} \quad (394)$$

$$V_4^3 = z(x + iy)^3$$

$$\begin{aligned} \langle j + 4 \ m + 3 | V_4^3 | jm \rangle &= (-1)^m \frac{8}{3} \sqrt{\frac{\pi}{35}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j+4}^{-(m+3)} Y_4^3 Y_j^m \\ &= \frac{\sqrt{(j+m+7)(j+m+6)(j+m+5)(j+m+4)(j+m+3)(j+m+2)((j+1)^2 - m^2)}}{(2j+7)(2j+5)(2j+3)\sqrt{(2j+9)(2j+1)}} \end{aligned} \quad (395)$$

$$\begin{aligned} \langle j + 2 \ m + 3 | V_4^3 | jm \rangle &= (-1)^m \frac{8}{3} \sqrt{\frac{\pi}{35}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j+2}^{-(m+3)} Y_4^3 Y_j^m \\ &= \frac{(2j-4m-3)\sqrt{(j+m+5)(j+m+4)(j+m+3)(j+m+2)(j+m+1)(j-m)}}{(2j-1)(2j+3)(2j+7)\sqrt{(2j+1)(2j+5)}} \end{aligned} \quad (396)$$

$$\begin{aligned} \langle j \ m + 3 | V_4^3 | jm \rangle &= (-1)^m \frac{8}{3} \sqrt{\frac{\pi}{35}} \int d\Omega \sin \theta Y_j^{-(m+3)} Y_4^3 Y_j^m \\ &= \frac{3(2m+3)\sqrt{(j+m+3)(j+m+2)(j+m+1)(j-m)(j-m-1)(j-m-2)}}{(2j-3)(2j-1)(2j+3)(2j+5)} \end{aligned} \quad (397)$$

$$\begin{aligned} \langle j - 2 \ m + 3 | V_4^3 | jm \rangle &= (-1)^m \frac{8}{3} \sqrt{\frac{\pi}{35}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j-2}^{-(m+3)} Y_4^3 Y_j^m \\ &= -\frac{(2j+4m+5)\sqrt{(j+m+1)(j-m)(j-m-1)(j-m-2)(j-m-3)(j-m-4)(j-m-5)}}{(2j-5)(2j-1)(2j+3)\sqrt{(2j-3)(2j+1)}} \end{aligned} \quad (398)$$

$$\begin{aligned} \langle j - 4 \ m + 3 | V_4^3 | jm \rangle &= (-1)^m \frac{8}{3} \sqrt{\frac{\pi}{35}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j-4}^{-(m+3)} Y_4^3 Y_j^m \\ &= -\frac{\sqrt{(j-m)(j-m-1)(j-m-2)(j-m-3)(j-m-4)(j-m-5)(j-m-6)(j^2 - m^2)}}{(2j-1)(2j-3)(2j-5)\sqrt{(2j+1)(2j-7)}} \end{aligned} \quad (399)$$

$$V_4^{-3} = z(x - iy)^3$$

$$\begin{aligned} \langle j+4 \ m-3 | V_4^{-3} | jm \rangle &= (-1)^{m+1} \frac{8}{3} \sqrt{\frac{\pi}{35}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j+4}^{-(m-3)} Y_4^{-3} Y_j^m \\ &= - \frac{\sqrt{(j-m+7)(j-m+6)(j-m+5)(j-m+4)(j-m+3)(j-m+2)((j+1)^2-m^2)}}{(2j+7)(2j+5)(2j+3)\sqrt{(2j+9)(2j+1)}} \end{aligned} \quad (400)$$

$$\begin{aligned} \langle j+2 \ m-3 | V_4^{-3} | jm \rangle &= (-1)^{m+1} \frac{8}{3} \sqrt{\frac{\pi}{35}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j+2}^{-(m-3)} Y_4^{-3} Y_j^m \\ &= - \frac{(2j+4m-3)\sqrt{(j-m+5)(j-m+4)(j-m+3)(j-m+2)(j-m+1)(j+m)}}{(2j-1)(2j+3)(2j+7)\sqrt{(2j+1)(2j+5)}} \end{aligned} \quad (401)$$

$$\begin{aligned} \langle j \ m-3 | V_4^{-3} | jm \rangle &= (-1)^{m+1} \frac{8}{3} \sqrt{\frac{\pi}{35}} \int d\Omega \sin \theta Y_j^{-(m-3)} Y_4^{-3} Y_j^m \\ &= - \frac{3(-2m+3)\sqrt{(j-m+3)(j-m+2)(j-m+1)(j+m)(j+m-1)(j+m-2)}}{(2j-3)(2j-1)(2j+3)(2j+5)} \end{aligned} \quad (402)$$

$$\begin{aligned} \langle j-2 \ m-3 | V_4^{-3} | jm \rangle &= (-1)^{m+1} \frac{8}{3} \sqrt{\frac{\pi}{35}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j-2}^{-(m-3)} Y_4^{-3} Y_j^m \\ &= - \frac{(2j-4m+5)\sqrt{(j-m+1)(j+m)(j+m-1)(j+m-2)(j+m-3)(j+m-4)(j+m-5)}}{(2j-5)(2j-1)(2j+3)\sqrt{(2j-3)(2j+1)}} \end{aligned} \quad (403)$$

$$\begin{aligned} \langle j-4 \ m-3 | V_4^{-3} | jm \rangle &= (-1)^{m+1} \frac{8}{3} \sqrt{\frac{\pi}{35}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j-4}^{-(m-3)} Y_4^{-3} Y_j^m \\ &= - \frac{\sqrt{(j+m)(j+m-1)(j+m-2)(j+m-3)(j+m-4)(j+m-5)(j+m-6)(j^2-m^2)}}{(2j-1)(2j-3)(2j-5)\sqrt{(2j+1)(2j-7)}} \end{aligned} \quad (404)$$



$$V_4^4 = (x + iy)^4$$

$$\begin{aligned} \langle j + 4 \ m + 4 | V_4^4 | jm \rangle &= (-1)^m \frac{16}{3} \sqrt{\frac{2\pi}{35}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j+4}^{-(m+4)} Y_4^4 Y_j^m \\ &= \frac{\sqrt{(j+m+8)(j+m+7)(j+m+6)(j+m+5)(j+m+4)(j+m+3)(j+m+2)(j+m+1)}}{(2j+7)(2j+5)(2j+3)\sqrt{(2j+9)(2j+1)}} \end{aligned} \quad (405)$$

$$\begin{aligned} \langle j + 2 \ m + 4 | V_4^4 | jm \rangle &= (-1)^m \frac{16}{3} \sqrt{\frac{2\pi}{35}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j+4}^{-(m+4)} Y_4^4 Y_j^m \\ &= -4 \cdot \frac{\sqrt{(j+m+6)(j+m+5)(j+m+4)(j+m+3)(j+m+2)(j+m+1)(j-m)(j-m-1)}}{(2j-1)(2j+3)(2j+7)\sqrt{(2j+1)(2j+5)}} \end{aligned} \quad (406)$$

$$\begin{aligned} \langle j \ m + 4 | V_4^4 | jm \rangle &= (-1)^m \frac{16}{3} \sqrt{\frac{2\pi}{35}} \int d\Omega \sin \theta Y_j^{-(m+4)} Y_4^4 Y_j^m \\ &= 6 \cdot \frac{\sqrt{(j+m+4)(j+m+3)(j+m+2)(j+m+1)(j-m)(j-m-1)(j-m-2)(j-m-3)}}{(2j-3)(2j-1)(2j+3)(2j+5)} \end{aligned} \quad (407)$$

$$\begin{aligned} \langle j - 2 \ m + 4 | V_4^4 | jm \rangle &= (-1)^m \frac{16}{3} \sqrt{\frac{2\pi}{35}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j-2}^{-(m+4)} Y_4^4 Y_j^m \\ &= -4 \cdot \frac{\sqrt{(j+m+2)(j+m+1)(j-m)(j-m-1)(j-m-2)(j-m-3)(j-m-4)(j-m-5)(j-m-6)}}{(2j-5)(2j-1)(2j+3)\sqrt{(2j-3)(2j+1)}} \end{aligned} \quad (408)$$

$$\begin{aligned} \langle j - 4 \ m + 4 | V_4^4 | jm \rangle &= (-1)^m \frac{16}{3} \sqrt{\frac{2\pi}{35}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j-4}^{-(m+4)} Y_4^4 Y_j^m \\ &= \frac{\sqrt{(j-m)(j-m-1)(j-m-2)(j-m-3)(j-m-4)(j-m-5)(j-m-6)(j-m-7)}}{(2j-1)(2j-3)(2j-5)\sqrt{(2j+1)(2j-7)}} \end{aligned} \quad (409)$$

$$V_4^{-4} = (x - iy)^4$$

$$\begin{aligned} \langle j+4 \ m-4 | V_4^{-4} | jm \rangle &= (-1)^m \frac{16}{3} \sqrt{\frac{2\pi}{35}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j+4}^{-(m-4)} Y_4^{-4} Y_j^m \\ &= \frac{\sqrt{(j-m+8)(j-m+7)(j-m+6)(j-m+5)(j-m+4)(j-m+3)(j-m+2)(j-m+1)}}{(2j+7)(2j+5)(2j+3)\sqrt{(2j+9)(2j+1)}} \end{aligned} \quad (410)$$

$$\begin{aligned} \langle j+2 \ m-4 | V_4^{-4} | jm \rangle &= (-1)^m \frac{16}{3} \sqrt{\frac{2\pi}{35}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j+4}^{-(m-4)} Y_4^4 Y_j^m \\ &= -4 \cdot \frac{\sqrt{(j-m+6)(j-m+5)(j-m+4)(j-m+3)(j-m+2)(j-m+1)(j+m)(j+m-1)}}{(2j-1)(2j+3)(2j+7)\sqrt{(2j+1)(2j+5)}} \end{aligned} \quad (411)$$

$$\begin{aligned} \langle j \ m-4 | V_4^{-4} | jm \rangle &= (-1)^m \frac{16}{3} \sqrt{\frac{2\pi}{35}} \int d\Omega \sin \theta Y_j^{-(m-4)} Y_4^{-4} Y_j^m \\ &= 6 \cdot \frac{\sqrt{(j-m+4)(j-m+3)(j-m+2)(j-m+1)(j+m)(j+m-1)(j+m-2)(j+m-3)}}{(2j-3)(2j-1)(2j+3)(2j+5)} \end{aligned} \quad (412)$$

$$\begin{aligned} \langle j-2 \ m-4 | V_4^{-4} | jm \rangle &= (-1)^m \frac{16}{3} \sqrt{\frac{2\pi}{35}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j-2}^{-(m-4)} Y_4^{-4} Y_j^m \\ &= -4 \cdot \frac{\sqrt{(j-m+2)(j-m+1)(j+m)(j+m-1)(j+m-2)(j+m-3)(j+m-4)(j+m-5)(j+m-6)}}{(2j-5)(2j-1)(2j+3)\sqrt{(2j-3)(2j+1)}} \end{aligned} \quad (413)$$

$$\begin{aligned} \langle j-4 \ m-4 | V_4^{-4} | jm \rangle &= (-1)^m \frac{16}{3} \sqrt{\frac{2\pi}{35}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j-4}^{-(m-4)} Y_4^4 Y_j^m \\ &= \frac{\sqrt{(j+m)(j+m-1)(j+m-2)(j+m-3)(j+m-4)(j+m-5)(j+m-6)(j+m-7)}}{(2j-1)(2j-3)(2j-5)\sqrt{(2j+1)(2j-7)}} \end{aligned} \quad (414)$$

---


$$V_5^0 = 8z^5 - 40z^3(x^2 + y^2) + 15z(x^2 + y^2)^2$$

$$\begin{aligned} \langle j+5 \ m | V_5^0 | jm \rangle &= (-1)^m 16 \sqrt{\frac{\pi}{11}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j+5}^{-m} Y_5^0 Y_j^m \\ &= 63 \cdot \frac{\sqrt{((j+5)^2 - m^2)((j+4)^2 - m^2)((j+3)^2 - m^2)((j+2)^2 - m^2)((j+1)^2 - m^2)}}{(2j+9)(2j+7)(2j+5)(2j+3)\sqrt{(2j+11)(2j+1)}} \end{aligned} \quad (415)$$

$$\begin{aligned} \langle j+3 \ m | V_5^0 | jm \rangle &= (-1)^m 16 \sqrt{\frac{\pi}{11}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j+3}^{-m} Y_5^0 Y_j^m \\ &= \frac{5(7j^2 + 20j - 63m^2 - 16)\sqrt{((j+3)^2 - m^2)((j+2)^2 - m^2)((j+1)^2 - m^2)}}{(2j-1)(2j+3)(2j+5)(2j+9)\sqrt{(2j+7)(2j+1)}} \end{aligned} \quad (416)$$

$$\begin{aligned} \langle j+1 \ m | V_5^0 | jm \rangle &= (-1)^m 16 \sqrt{\frac{\pi}{11}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j+1}^{-m} Y_5^0 Y_j^m \\ &= \frac{30(j^4 + 4j^3 + (-14m^2 + 1)j^2 + (-28m^2 - 6)j + 21m^4 + 21m^2)\sqrt{(j+1)^2 - m^2}}{(2j-3)(2j-1)(2j+5)(2j+7)\sqrt{(2j+1)(2j+3)}} \end{aligned} \quad (417)$$

$$\begin{aligned} \langle j-1 \ m | V_5^0 | jm \rangle &= (-1)^m 16 \sqrt{\frac{\pi}{11}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j-1}^{-m} Y_5^0 Y_j^m \\ &= \frac{30(j^4 + (-14m^2 - 5)j^2 + 21m^4 + 35m^2 + 4)\sqrt{j^2 - m^2}}{(2j-5)(2j-3)(2j+3)(2j+5)\sqrt{(2j-1)(2j+1)}} \end{aligned} \quad (418)$$

$$\begin{aligned} \langle j-3 \ m | V_5^0 | jm \rangle &= (-1)^m 16 \sqrt{\frac{\pi}{11}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j-3}^{-m} Y_5^0 Y_j^m \\ &= \frac{5(7j^2 - 22j - 63m^2 - 13)\sqrt{(j^2 - m^2)((j-1)^2 - m^2)((j-2)^2 - m^2)}}{(2j-7)(2j-3)(2j-1)(2j+3)\sqrt{(2j-5)(2j+1)}} \end{aligned} \quad (419)$$

$$\begin{aligned} \langle j-5 \ m | V_5^0 | jm \rangle &= (-1)^m 16 \sqrt{\frac{\pi}{11}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j-5}^{-m} Y_5^0 Y_j^m \\ &= 63 \cdot \frac{\sqrt{(j^2 - m^2)((j-1)^2 - m^2)((j-2)^2 - m^2)((j-3)^2 - m^2)((j-4)^2 - m^2)}}{(2j-1)(2j-3)(2j-5)(2j-7)\sqrt{(2j+1)(2j-9)}} \end{aligned} \quad (420)$$

$$V_5^1 = 8z^4(x + iy) - 12z^2(x^2 + y^2)(x + iy) + (x^2 + y^2)(x + iy)$$

$$\begin{aligned} \langle j + 5 \ m + 1 | V_5^1 | j m \rangle &= (-1)^m 16 \sqrt{\frac{2\pi}{165}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j+5}^{-(m+1)} Y_5^1 Y_j^m \\ &= -21 \cdot \frac{\sqrt{(j+m+6)(j+m+5)((j+4)^2 - m^2)((j+3)^2 - m^2)((j+2)^2 - m^2)((j+1)^2 - m^2)}}{(2j+9)(2j+7)(2j+5)(2j+3)\sqrt{(2j+11)(2j+1)}} \end{aligned} \quad (421)$$

$$\begin{aligned} \langle j + 3 \ m + 1 | V_5^1 | j m \rangle &= (-1)^m 16 \sqrt{\frac{2\pi}{165}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j+3}^{-(m+1)} Y_5^1 Y_j^m \\ &= -\frac{7(j^2 + (6m+7)j - 15m^2 - 3m)\sqrt{(j+m+4)(j+m+3)((j+2)^2 - m^2)((j+1)^2 - m^2)}}{(2j-1)(2j+3)(2j+5)(2j+9)\sqrt{(2j+7)(2j+1)}} \end{aligned} \quad (422)$$

$$\begin{aligned} \langle j + 1 \ m + 1 | V_5^1 | j m \rangle &= (-1)^m 16 \sqrt{\frac{2\pi}{165}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j+1}^{-(m+1)} Y_5^1 Y_j^m \\ &= -\frac{2(j^4 + (28m+18)j^3 + (-42m^2 + 42m + 29)j^2 + (-84m^3 - 210m^2 - 154m - 48)j + 105m^4 + 126m^3 + 147m^2 + 42m)}{(2j-3)(2j-1)(2j+5)(2j+7)\sqrt{(2j+1)(2j+3)}} \\ &\quad \times \sqrt{(j+m+2)(j+m+1)} \end{aligned} \quad (423)$$

$$\begin{aligned} \langle j - 1 \ m + 1 | V_5^1 | j m \rangle &= (-1)^m 16 \sqrt{\frac{2\pi}{165}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j-1}^{-(m+1)} Y_5^1 Y_j^m = \\ &= \frac{2(j^4 + (-28m-14)j^3 + (-42m^2 - 42m - 19)j^2 + (84m^3 + 126m^2 + 154m + 56)j + 105m^4 + 210m^3 + 315m^2 + 210m + 60)}{(2j-5)(2j-3)(2j+3)(2j+5)\sqrt{(2j-1)(2j+1)}} \\ &\quad \times \sqrt{(j-m)(j-m-1)} \end{aligned} \quad (424)$$

$$\begin{aligned} \langle j - 3 \ m + 1 | V_5^1 | j m \rangle &= (-1)^m 16 \sqrt{\frac{2\pi}{165}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j-3}^{-(m+1)} Y_5^1 Y_j^m \\ &= \frac{7(j^2 + (-6m-5)j - 15m^2 - 9m - 6)\sqrt{(j^2 - m^2)((j-1)^2 - m^2)(j-m-2)(j-m-3)}}{(2j-7)(2j-3)(2j-1)(2j+3)\sqrt{(2j-5)(2j+1)}} \end{aligned} \quad (425)$$

$$\begin{aligned} \langle j - 5 \ m + 1 | V_5^1 | j m \rangle &= (-1)^m 16 \sqrt{\frac{2\pi}{165}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j-5}^{-(m+1)} Y_5^1 Y_j^m \\ &= 21 \cdot \frac{\sqrt{(j^2 - m^2)((j-1)^2 - m^2)((j-2)^2 - m^2)((j-3)^2 - m^2)((j-4)^2 - m^2)(j-m-4)(j-m-5)}}{(2j-1)(2j-3)(2j-5)(2j-7)\sqrt{(2j+1)(2j-9)}} \end{aligned} \quad (426)$$

$$V_5^{-1} = 8z^4(x - iy) - 12z^2(x^2 + y^2)(x - iy) + (x^2 + y^2)(x - iy)$$

$$\begin{aligned} \langle j + 5 \ m - 1 | V_5^{-1} | jm \rangle &= (-1)^{m+1} 16 \sqrt{\frac{2\pi}{165}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j+5}^{-(m-1)} Y_5^{-1} Y_j^m \\ &= 21 \cdot \frac{\sqrt{(j-m+6)(j-m+5)((j+4)^2 - m^2)((j+3)^2 - m^2)((j+2)^2 - m^2)((j+1)^2 - m^2)}}{(2j+9)(2j+7)(2j+5)(2j+3)\sqrt{(2j+11)(2j+1)}} \end{aligned} \quad (427)$$

$$\begin{aligned} \langle j + 3 \ m - 1 | V_5^{-1} | jm \rangle &= (-1)^{m+1} 16 \sqrt{\frac{2\pi}{165}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j+3}^{-(m-1)} Y_5^{-1} Y_j^m \\ &= \frac{7(j^2 + (-6m+7)j - 15m^2 + 3m)\sqrt{(j-m+4)(j-m+3)((j+2)^2 - m^2)((j+1)^2 - m^2)}}{(2j-1)(2j+3)(2j+5)(2j+9)\sqrt{(2j+7)(2j+1)}} \end{aligned} \quad (428)$$

$$\begin{aligned} \langle j + 1 \ m - 1 | V_5^{-1} | jm \rangle &= (-1)^{m+1} 16 \sqrt{\frac{2\pi}{165}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j+1}^{-(m-1)} Y_5^{-1} Y_j^m \\ &= \frac{2(j^4 + (-28m+18)j^3 + (-42m^2 - 42m + 29)j^2 + (84m^3 - 210m^2 + 154m - 48)j + 105m^4 - 126m^3 + 147m^2 - 42m)}{(2j-3)(2j-1)(2j+5)(2j+7)\sqrt{(2j+1)(2j+3)}} \\ &\quad \times \sqrt{(j-m+2)(j-m+1)} \end{aligned} \quad (429)$$

$$\begin{aligned} \langle j - 1 \ m - 1 | V_5^{-1} | jm \rangle &= (-1)^{m+1} 16 \sqrt{\frac{2\pi}{165}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j-1}^{-(m-1)} Y_5^{-1} Y_j^m = \\ &= \frac{2(j^4 + (28m+18)j^3 + (-42m^2 - 42m - 19)j^2 + (-84m^3 - 126m^2 - 154m - 56)j + 105m^4 + 210m^3 + 315m^2 + 210m + 60)}{(2j-5)(2j-3)(2j+3)(2j+5)\sqrt{(2j-1)(2j+1)}} \\ &\quad \times \sqrt{j^2 - m^2} \end{aligned} \quad (430)$$

$$\begin{aligned} \langle j - 3 \ m - 1 | V_5^{-1} | jm \rangle &= (-1)^{m+1} 16 \sqrt{\frac{2\pi}{165}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j-3}^{-(m-1)} Y_5^{-1} Y_j^m \\ &= -\frac{7(j^2 + (6m-5)j - 15m^2 + 9m - 6)\sqrt{(j^2 - m^2)((j-1)^2 - m^2)(j+m-2)(j+m-3)}}{(2j-7)(2j-3)(2j-1)(2j+3)\sqrt{(2j-5)(2j+1)}} \end{aligned} \quad (431)$$

$$\begin{aligned} \langle j - 5 \ m - 1 | V_5^{-1} | jm \rangle &= (-1)^{m+1} 16 \sqrt{\frac{2\pi}{165}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j-5}^{-(m-1)} Y_5^{-1} Y_j^m \\ &= -21 \cdot \frac{\sqrt{(j^2 - m^2)((j-1)^2 - m^2)((j-2)^2 - m^2)((j-3)^2 - m^2)((j-4)^2 - m^2)(j+m-4)(j+m-5)}}{(2j-1)(2j-3)(2j-5)(2j-7)\sqrt{(2j+1)(2j-9)}} \end{aligned} \quad (432)$$

$$V_5^2 = 2z^3(x + iy)^2 - z(x^2 + y^2)(x + iy)^2$$

$$\begin{aligned} \langle j + 5 \ m + 2 | V_5^2 | jm \rangle &= (-1)^m 8 \sqrt{\frac{2\pi}{1155}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j+5}^{-(m+2)} Y_5^2 Y_j^m \\ 3. \frac{\sqrt{(j+m+7)(j+m+6)(j+m+5)(j+m+4)((j+3)^2 - m^2)((j+2)^2 - m^2)((j+1)^2 - m^2)}}{(2j+9)(2j+7)(2j+5)(2j+3)\sqrt{(2j+11)(2j+1)}} \end{aligned} \quad (433)$$

$$\begin{aligned} \langle j + 3 \ m + 2 | V_5^2 | jm \rangle &= (-1)^m 8 \sqrt{\frac{2\pi}{1155}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j+3}^{-(m+2)} Y_5^2 Y_j^m \\ &= \frac{(-j^2 + (12m+8)j - 15m^2 - 6m)\sqrt{(j+m+5)(j+m+4)(j+m+3)(j+m+2)((j+1)^2 - m^2)}}{(2j-1)(2j+3)(2j+5)(2j+9)\sqrt{(2j+7)(2j+1)}} \end{aligned} \quad (434)$$

$$\begin{aligned} \langle j + 1 \ m + 2 | V_5^2 | jm \rangle &= (-1)^m 8 \sqrt{\frac{2\pi}{1155}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j+1}^{-(m+2)} Y_5^2 Y_j^m \\ &= \frac{2(j^3 - 3mj^2 + (-9m^2 - 24m - 16)j + 15m^3 + 36m^2 + 39m + 15)\sqrt{(j+m+3)(j+m+2)(j+m+1)(j-m)}}{(2j-3)(2j-1)(2j+5)(2j+7)\sqrt{(2j+1)(2j+3)}} \end{aligned} \quad (435)$$

$$\begin{aligned} \langle j - 1 \ m + 2 | V_5^2 | jm \rangle &= (-1)^m 8 \sqrt{\frac{2\pi}{1155}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j-1}^{-(m+2)} Y_5^2 Y_j^m \\ &= \frac{2(j^3 + (3m+3)j^2 + (-9m^2 - 18m - 13)j - 15m^3 - 45m^2 - 60m - 30)\sqrt{(j+m+1)(j-m)(j-m-1)(j-m-2)}}{(2j-5)(2j-3)(2j+3)(2j+5)\sqrt{(2j-1)(2j+1)}} \end{aligned} \quad (436)$$

$$\begin{aligned} \langle j - 3 \ m + 2 | V_5^2 | jm \rangle &= (-1)^m 8 \sqrt{\frac{2\pi}{1155}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j-3}^{-(m+2)} Y_5^2 Y_j^m \\ &= \frac{(-j^2 + (-12m - 10)j - 15m^2 - 18m - 19)\sqrt{(j^2 - m^2)(j-m-1)(j-m-2)(j-m-3)(j-m-4)}}{(2j-7)(2j-3)(2j-1)(2j+3)\sqrt{(2j-5)(2j+1)}} \end{aligned} \quad (437)$$

$$\begin{aligned} \langle j - 5 \ m + 2 | V_5^2 | jm \rangle &= (-1)^m 8 \sqrt{\frac{2\pi}{1155}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j-5}^{-(m+2)} Y_5^2 Y_j^m \\ &= 3. \frac{\sqrt{(j^2 - m^2)((j-1)^2 - m^2)((j-2)^2 - m^2)(j-m-3)(j-m-4)(j-m-5)(j-m-6)}}{(2j-1)(2j-3)(2j-5)(2j-7)\sqrt{(2j+1)(2j-9)}} \end{aligned} \quad (438)$$

$$V_5^{-2} = 2z^3(x - iy)^2 - z(x^2 + y^2)(x - iy)^2$$

$$\begin{aligned} \langle j + 5 \ m - 2 | V_5^{-2} | jm \rangle &= (-1)^m 8 \sqrt{\frac{2\pi}{1155}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j+5}^{-(m-2)} Y_5^{-2} Y_j^m = \\ 3. \frac{\sqrt{(j-m+7)(j-m+6)(j-m+5)(j-m+4)((j+3)^2 - m^2)((j+2)^2 - m^2)((j+1)^2 - m^2)}}{(2j+9)(2j+7)(2j+5)(2j+3)\sqrt{(2j+11)(2j+1)}} \end{aligned} \quad (439)$$

$$\begin{aligned} \langle j + 3 \ m - 2 | V_5^{-2} | jm \rangle &= (-1)^m 8 \sqrt{\frac{2\pi}{1155}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j+3}^{-(m-2)} Y_5^{-2} Y_j^m = \\ = \frac{(-j^2 + (-12m+8)j - 15m^2 + 6m)\sqrt{(j-m+5)(j-m+4)(j-m+3)(j-m+2)((j+1)^2 - m^2)}}{(2j-1)(2j+3)(2j+5)(2j+9)\sqrt{(2j+7)(2j+1)}} \end{aligned} \quad (440)$$

$$\begin{aligned} \langle j + 1 \ m - 2 | V_5^{-2} | jm \rangle &= (-1)^m 8 \sqrt{\frac{2\pi}{1155}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j+1}^{-(m-2)} Y_5^{-2} Y_j^m = \\ - \frac{2(j^3 + 3mj^2 + (-9m^2 + 24m - 16)j - 15m^3 + 36m^2 - 39m + 15)\sqrt{(j-m+3)(j-m+2)(j-m+1)(j+m)}}{(2j-3)(2j-1)(2j+5)(2j+7)\sqrt{(2j+1)(2j+3)}} \end{aligned} \quad (441)$$

$$\begin{aligned} \langle j - 1 \ m + 2 | V_5^{-2} | jm \rangle &= (-1)^m 8 \sqrt{\frac{2\pi}{1155}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j-1}^{-(m-2)} Y_5^{-2} Y_j^m = \\ - \frac{2(j^3 + (-3m+3)j^2 + (-9m^2 + 18m - 13)j + 15m^3 - 45m^2 + 60m - 30)\sqrt{(j-m+1)(j+m)(j+m-1)(j+m-2)}}{(2j-5)(2j-3)(2j+3)(2j+5)\sqrt{(2j-1)(2j+1)}} \end{aligned} \quad (442)$$

$$\begin{aligned} \langle j - 3 \ m + 2 | V_5^{-2} | jm \rangle &= (-1)^m 8 \sqrt{\frac{2\pi}{1155}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j-3}^{-(m-2)} Y_5^{-2} Y_j^m \\ = \frac{(-j^2 + (12m-10)j - 15m^2 + 18m - 19)\sqrt{(j^2 - m^2)(j+m-1)(j+m-2)(j+m-3)(j+m-4)}}{(2j-7)(2j-3)(2j-1)(2j+3)\sqrt{(2j-5)(2j+1)}} \end{aligned} \quad (443)$$

$$\begin{aligned} \langle j - 5 \ m + 2 | V_5^{-2} | jm \rangle &= (-1)^m 8 \sqrt{\frac{2\pi}{1155}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j-5}^{-(m-2)} Y_5^{-2} Y_j^m \\ = 3. \frac{\sqrt{(j^2 - m^2)((j-1)^2 - m^2)((j-2)^2 - m^2)(j+m-3)(j+m-4)(j+m-5)(j+m-6)}}{(2j-1)(2j-3)(2j-5)(2j-7)\sqrt{(2j+1)(2j-9)}} \end{aligned} \quad (444)$$

$$V_5^3 = 8z^2(x + iy)^3 - (x^2 + y^2)(x + iy)^3$$

$$\begin{aligned} \langle j + 5 \ m + 3 | V_5^3 | jm \rangle &= (-1)^m 32 \sqrt{\frac{\pi}{385}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j+5}^{-(m+3)} Y_5^3 Y_j^m \\ &= -9 \cdot \frac{\sqrt{(j+m+8)(j+m+7)(j+m+6)(j+m+5)(j+m+4)(j+m+3)((j+2)^2-m^2)((j+1)^2-m^2)}}{(2j+9)(2j+7)(2j+5)(2j+3)\sqrt{(2j+11)(2j+1)}} \end{aligned} \quad (445)$$

$$\begin{aligned} \langle j + 3 \ m + 3 | V_5^3 | jm \rangle &= (-1)^m 32 \sqrt{\frac{\pi}{385}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j+3}^{-(m+3)} Y_5^3 Y_j^m \\ &= \frac{(13j^2 + (-54m - 29)j + 45m^2 + 27m)\sqrt{(j+m+6)(j+m+5)(j+m+4)(j+m+3)(j+m+2)(j+m+1)}}{(2j-1)(2j+3)(2j+5)(2j+9)\sqrt{(2j+7)(2j+1)}} \end{aligned} \quad (446)$$

$$\begin{aligned} \langle j + 1 \ m + 3 | V_5^3 | jm \rangle &= (-1)^m 32 \sqrt{\frac{\pi}{385}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j+1}^{-(m+3)} Y_5^3 Y_j^m \\ &= \frac{6(j^2 + (6m + 11)j - 15m^2 - 39m - 30)\sqrt{(j+m+4)(j+m+3)(j+m+2)(j+m+1)(j-m)(j-m-1)}}{(2j-3)(2j-1)(2j+5)(2j+7)\sqrt{(2j+1)(2j+3)}} \end{aligned} \quad (447)$$

$$\begin{aligned} \langle j - 1 \ m + 3 | V_5^3 | jm \rangle &= (-1)^m 32 \sqrt{\frac{\pi}{385}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j-1}^{-(m+3)} Y_5^3 Y_j^m \\ &= -\frac{6(j^2 + (-6m - 9)j - 15m^2 - 45m - 40)\sqrt{(j+m+2)(j+m+1)(j-m)(j-m-1)(j-m-2)(j-m-3)}}{(2j-5)(2j-3)(2j+3)(2j+5)\sqrt{(2j-1)(2j+1)}} \end{aligned} \quad (448)$$

$$\begin{aligned} \langle j - 3 \ m + 3 | V_5^3 | jm \rangle &= (-1)^m 32 \sqrt{\frac{\pi}{385}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j-3}^{-(m+3)} Y_5^3 Y_j^m \\ &= -\frac{(13j^2 + (54m + 55)j + 45m^2 + 81m + 42)\sqrt{(j-m)(j-m-1)(j-m-2)(j-m-3)(j-m-4)(j-m-5)}}{(2j-7)(2j-3)(2j-1)(2j+3)\sqrt{(2j-5)(2j+1)}} \end{aligned} \quad (449)$$

$$\begin{aligned} \langle j - 5 \ m + 3 | V_5^3 | jm \rangle &= (-1)^m 32 \sqrt{\frac{\pi}{385}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j-5}^{-(m+3)} Y_5^3 Y_j^m \\ &= 9 \cdot \frac{\sqrt{(j^2-m^2)((j-1)^2-m^2)(j-m-2)(j-m-3)(j-m-4)(j-m-5)(j-m-6)(j-m-7)}}{(2j-1)(2j-3)(2j-5)(2j-7)\sqrt{(2j+1)(2j-9)}} \end{aligned} \quad (450)$$



$$V_5^{-3} = 8z^2(x - iy)^3 - (x^2 + y^2)(x - iy)^3$$

$$\begin{aligned} \langle j+5 \ m-3 | V_5^{-3} | jm \rangle &= (-1)^{m+1} 32 \sqrt{\frac{\pi}{385}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j+5}^{-(m-3)} Y_5^{-3} Y_j^m \\ &= 9 \cdot \frac{\sqrt{(j-m+8)(j-m+7)(j-m+6)(j-m+5)(j-m+4)(j-m+3)((j+2)^2-m^2)((j+1)^2-m^2)}}{(2j+9)(2j+7)(2j+5)(2j+3)\sqrt{(2j+11)(2j+1)}} \end{aligned} \quad (451)$$

$$\begin{aligned} \langle j+3 \ m-3 | V_5^{-3} | jm \rangle &= (-1)^{m+1} 32 \sqrt{\frac{\pi}{385}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j+3}^{-(m-3)} Y_5^{-3} Y_j^m \\ &= -\frac{(13j^2 + (54m - 29)j + 45m^2 - 27m)\sqrt{(j-m+6)(j-m+5)(j-m+4)(j-m+3)(j-m+2)(j-m+1)}}{(2j-1)(2j+3)(2j+5)(2j+9)\sqrt{(2j+7)(2j+1)}} \end{aligned} \quad (452)$$

$$\begin{aligned} \langle j+1 \ m-3 | V_5^{-3} | jm \rangle &= (-1)^{m+1} 32 \sqrt{\frac{\pi}{385}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j+1}^{-(m-3)} Y_5^{-3} Y_j^m \\ &= -\frac{6(j^2 + (-6m + 11)j - 15m^2 + 39m - 30)\sqrt{(j-m+4)(j-m+3)(j-m+2)(j-m+1)(j+m)(j+m-1)}}{(2j-3)(2j-1)(2j+5)(2j+7)\sqrt{(2j+1)(2j+3)}} \end{aligned} \quad (453)$$

$$\begin{aligned} \langle j-1 \ m-3 | V_5^{-3} | jm \rangle &= (-1)^{m+1} 32 \sqrt{\frac{\pi}{385}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j-1}^{-(m-3)} Y_5^{-3} Y_j^m = \\ &= \frac{6(j^2 + (6m - 9)j - 15m^2 + 45m - 40)\sqrt{(j-m+2)(j-m+1)(j+m)(j+m-1)(j+m-2)(j+m-3)}}{(2j-5)(2j-3)(2j+3)(2j+5)\sqrt{(2j-1)(2j+1)}} \end{aligned} \quad (454)$$

$$\begin{aligned} \langle j-3 \ m-3 | V_5^{-3} | jm \rangle &= (-1)^{m+1} 32 \sqrt{\frac{\pi}{385}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j-3}^{-(m-3)} Y_5^{-3} Y_j^m \\ &= \frac{(13j^2 + (-54m + 55)j + 45m^2 - 81m + 42)\sqrt{(j+m)(j+m-1)(j+m-2)(j+m-3)(j+m-4)(j+m-5)}}{(2j-7)(2j-3)(2j-1)(2j+3)\sqrt{(2j-5)(2j+1)}} \end{aligned} \quad (455)$$

$$\begin{aligned} \langle j-5 \ m-3 | V_5^{-3} | jm \rangle &= (-1)^{m+1} 32 \sqrt{\frac{\pi}{385}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j-5}^{-(m-3)} Y_5^{-3} Y_j^m \\ &= -9 \cdot \frac{\sqrt{(j^2-m^2)((j-1)^2-m^2)(j+m-2)(j+m-3)(j+m-4)(j+m-5)(j+m-6)(j+m-7)}}{(2j-1)(2j-3)(2j-5)(2j-7)\sqrt{(2j+1)(2j-9)}} \end{aligned} \quad (456)$$

$$V_5^4 = z(x + iy)^4$$

$$\begin{aligned} \langle j + 5 m + 4 | V_5^4 | j m \rangle &= (-1)^m \frac{16}{3} \sqrt{\frac{2\pi}{385}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j+5}^{-(m+4)} Y_5^4 Y_j^m \\ &= \frac{\sqrt{(j+m+9)(j+m+8)(j+m+7)(j+m+6)(j+m+5)(j+m+4)(j+m+3)(j+m+2)((j+1)^2-m^2)}}{(2j+9)(2j+7)(2j+5)(2j+3)\sqrt{(2j+11)(2j+1)}} \end{aligned} \quad (457)$$

$$\begin{aligned} \langle j + 3 m + 4 | V_5^4 | j m \rangle &= (-1)^m \frac{16}{3} \sqrt{\frac{2\pi}{385}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j+3}^{-(m+4)} Y_5^4 Y_j^m \\ &= \frac{(-3j+5m+4)\sqrt{(j+m+7)(j+m+6)(j+m+5)(j+m+4)(j+m+3)(j+m+2)(j+m+1)(j-m)}}{(2j-1)(2j+3)(2j+5)(2j+9)\sqrt{(2j+1)(2j+7)}} \end{aligned} \quad (458)$$

$$\begin{aligned} \langle j + 1 m + 4 | V_5^4 | j m \rangle &= (-1)^m \frac{16}{3} \sqrt{\frac{2\pi}{385}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j+1}^{-(m+4)} Y_5^4 Y_j^m \\ &= \frac{2(j-5m-9)\sqrt{(j+m+5)(j+m+4)(j+m+3)(j+m+2)(j+m+1)(j-m)(j-m-1)(j-m-2)}}{(2j-3)(2j-1)(2j+5)(2j+7)\sqrt{(2j+1)(2j+3)}} \end{aligned} \quad (459)$$

$$\begin{aligned} \langle j - 1 m + 4 | V_5^4 | j m \rangle &= (-1)^m \frac{16}{3} \sqrt{\frac{2\pi}{385}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j-1}^{-(m+4)} Y_5^4 Y_j^m \\ &= \frac{2(j+5m+10)\sqrt{(j+m+3)(j+m+2)(j+m+1)(j-m)(j-m-1)(j-m-2)(j-m-3)(j-m-4)}}{(2j-5)(2j-3)(2j+3)(2j+5)\sqrt{(2j-1)(2j+1)}} \end{aligned} \quad (460)$$

$$\begin{aligned} \langle j - 3 m + 4 | V_5^4 | j m \rangle &= (-1)^m \frac{16}{3} \sqrt{\frac{2\pi}{385}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j-3}^{-(m+4)} Y_5^4 Y_j^m \\ &= \frac{(-3j-5m-7)\sqrt{(j+m+1)(j-m)(j-m-1)(j-m-2)(j-m-3)(j-m-4)(j-m-5)(j-m-6)}}{(2j-7)(2j-3)(2j-1)(2j+3)\sqrt{(2j-5)(2j+1)}} \end{aligned} \quad (461)$$

$$\begin{aligned} \langle j - 5 m + 4 | V_5^4 | j m \rangle &= (-1)^m \frac{16}{3} \sqrt{\frac{2\pi}{385}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j-5}^{-(m+4)} Y_5^4 Y_j^m \\ &= \frac{\sqrt{(j^2-m^2)(j-m-1)(j-m-2)(j-m-3)(j-m-4)(j-m-5)(j-m-6)(j-m-7)(j-m-8)}}{(2j-1)(2j-3)(2j-5)(2j-7)\sqrt{(2j+1)(2j-9)}} \end{aligned} \quad (462)$$

$$V_5^{-4} = z(x - iy)^4$$

$$\begin{aligned} \langle j+5 \ m-4 | V_5^{-4} | jm \rangle &= (-1)^m \frac{16}{3} \sqrt{\frac{2\pi}{385}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j+5}^{-(m-4)} Y_5^{-4} Y_j^m \\ &= \frac{\sqrt{(j-m+9)(j-m+8)(j-m+7)(j-m+6)(j-m+5)(j-m+4)(j-m+3)(j-m+2)((j+1)^2-m^2)}}{(2j+9)(2j+7)(2j+5)(2j+3)\sqrt{(2j+11)(2j+1)}} \end{aligned} \quad (463)$$

$$\begin{aligned} \langle j+3 \ m-4 | V_5^{-4} | jm \rangle &= (-1)^m \frac{16}{3} \sqrt{\frac{2\pi}{385}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j+3}^{-(m-4)} Y_5^{-4} Y_j^m \\ &= \frac{(-3j-5m+4)\sqrt{(j-m+7)(j-m+6)(j-m+5)(j-m+4)(j-m+3)(j-m+2)(j-m+1)(j+m)}}{(2j-1)(2j+3)(2j+5)(2j+9)\sqrt{(2j+1)(2j+7)}} \end{aligned} \quad (464)$$

$$\begin{aligned} \langle j+1 \ m-4 | V_5^{-4} | jm \rangle &= (-1)^m \frac{16}{3} \sqrt{\frac{2\pi}{385}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j+1}^{-(m-4)} Y_5^{-4} Y_j^m \\ &= \frac{2(j+5m-9)\sqrt{(j-m+5)(j-m+4)(j-m+3)(j-m+2)(j-m+1)(j+m)(j+m-1)(j+m-2)}}{(2j-3)(2j-1)(2j+5)(2j+7)\sqrt{(2j+1)(2j+3)}} \end{aligned} \quad (465)$$

$$\begin{aligned} \langle j-1 \ m-4 | V_5^{-4} | jm \rangle &= (-1)^m \frac{16}{3} \sqrt{\frac{2\pi}{385}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j-1}^{-(m-4)} Y_5^{-4} Y_j^m \\ &= \frac{2(j-5m+10)\sqrt{(j-m+3)(j-m+2)(j-m+1)(j+m)(j+m-1)(j+m-2)(j+m-3)(j+m-4)}}{(2j-5)(2j-3)(2j+3)(2j+5)\sqrt{(2j-1)(2j+1)}} \end{aligned} \quad (466)$$

$$\begin{aligned} \langle j-3 \ m-4 | V_5^{-4} | jm \rangle &= (-1)^m \frac{16}{3} \sqrt{\frac{2\pi}{385}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j-3}^{-(m-4)} Y_5^{-4} Y_j^m \\ &= \frac{(-3j+5m-7)\sqrt{(j-m+1)(j+m)(j+m-1)(j+m-2)(j+m-3)(j+m-4)(j+m-5)(j+m-6)}}{(2j-7)(2j-3)(2j-1)(2j+3)\sqrt{(2j-5)(2j+1)}} \end{aligned} \quad (467)$$

$$\begin{aligned} \langle j-5 \ m-4 | V_5^{-4} | jm \rangle &= (-1)^m \frac{16}{3} \sqrt{\frac{2\pi}{385}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j-5}^{-(m-4)} Y_5^{-4} Y_j^m \\ &= \frac{\sqrt{(j^2-m^2)(j+m-1)(j+m-2)(j+m-3)(j+m-4)(j+m-5)(j+m-6)(j+m-7)(j+m-8)}}{(2j-1)(2j-3)(2j-5)(2j-7)\sqrt{(2j+1)(2j-9)}} \end{aligned} \quad (468)$$

$$V_5^5 = (x + iy)^5$$

$$\begin{aligned} \langle j + 5 \ m + 5 | V_5^5 | j m \rangle &= (-1)^m \frac{32}{3} \sqrt{\frac{\pi}{77}} \int d\Omega \sin \theta \ Y_{j+5}^{-(m+5)} Y_5^5 Y_j^m \\ &= - \frac{\sqrt{(j+m+9)(j+m+8)(j+m+7)(j+m+6)(j+m+5)(j+m+4)(j+m+3)(j+m+2)((j+1)^2 - m^2)}}{(2j+9)(2j+7)(2j+5)(2j+3)\sqrt{(2j+11)(2j+1)}} \end{aligned} \quad (469)$$

$$\begin{aligned} \langle j + 3 \ m + 5 | V_5^5 | j m \rangle &= (-1)^m \frac{32}{3} \sqrt{\frac{\pi}{77}} \int d\Omega \sin \theta \ Y_{j+3}^{-(m+5)} Y_5^5 Y_j^m \\ &= 5 \frac{\sqrt{(j+m+8)(j+m+7)(j+m+6)(j+m+5)(j+m+4)(j+m+3)(j+m+2)(j+m+1)(j-m)(j-m-1)}}{(2j-1)(2j+3)(2j+5)(2j+9)\sqrt{(2j+1)(2j+7)}} \end{aligned} \quad (470)$$

$$\begin{aligned} \langle j + 1 \ m + 5 | V_5^5 | j m \rangle &= (-1)^m \frac{32}{3} \sqrt{\frac{\pi}{77}} \int d\Omega \sin \theta \ Y_{j+1}^{-(m+5)} Y_5^5 Y_j^m \\ &= -10 \frac{\sqrt{(j+m+6)(j+m+5)(j+m+4)(j+m+3)(j+m+2)(j+m+1)(j-m)(j-m-1)(j-m-2)(j-m-3)}}{(2j-3)(2j-1)(2j+5)(2j+7)\sqrt{(2j+1)(2j+3)}} \end{aligned} \quad (471)$$

$$\begin{aligned} \langle j - 1 \ m + 5 | V_5^5 | j m \rangle &= (-1)^m \frac{32}{3} \sqrt{\frac{\pi}{77}} \int d\Omega \sin \theta \ Y_{j-1}^{-(m+5)} Y_5^5 Y_j^m \\ &= 10 \frac{\sqrt{(j+m+4)(j+m+3)(j+m+2)(j+m+1)(j-m)(j-m-1)(j-m-2)(j-m-3)(j-m-4)(j-m-5)}}{(2j-5)(2j-3)(2j+3)(2j+5)\sqrt{(2j-1)(2j+1)}} \end{aligned} \quad (472)$$

$$\begin{aligned} \langle j - 3 \ m + 5 | V_5^5 | j m \rangle &= (-1)^m \frac{32}{3} \sqrt{\frac{\pi}{77}} \int d\Omega \sin \theta \ Y_{j-3}^{-(m+5)} Y_5^5 Y_j^m \\ &= -5 \frac{\sqrt{(j+m+2)(j+m+1)(j-m)(j-m-1)(j-m-2)(j-m-3)(j-m-4)(j-m-5)(j-m-6)(j-m-7)}}{(2j-7)(2j-3)(2j-1)(2j+3)\sqrt{(2j-5)(2j+1)}} \end{aligned} \quad (473)$$

$$\begin{aligned} \langle j - 5 \ m + 5 | V_5^5 | j m \rangle &= (-1)^m \frac{32}{3} \sqrt{\frac{\pi}{77}} \int d\Omega \sin \theta \ Y_{j-5}^{-(m+5)} Y_5^5 Y_j^m \\ &= \frac{\sqrt{(j-m)(j-m-1)(j-m-2)(j-m-3)(j-m-4)(j-m-5)(j-m-6)(j-m-7)(j-m-8)(j-m-9)}}{(2j-1)(2j-3)(2j-5)(2j-7)\sqrt{(2j+1)(2j-9)}} \end{aligned} \quad (474)$$

$$V_5^5 = (x - iy)^5$$

$$\begin{aligned} \langle j+5 \ m-5 | V_5^{-5} | jm \rangle &= (-1)^{m+1} \frac{32}{3} \sqrt{\frac{\pi}{77}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j+5}^{-(m-5)} Y_5^{-5} Y_j^m \\ &= \frac{\sqrt{(j-m+9)(j-m+8)(j-m+7)(j-m+6)(j-m+5)(j-m+4)(j-m+3)(j-m+2)((j+1)^2-m^2)}}{(2j+9)(2j+7)(2j+5)(2j+3)\sqrt{(2j+11)(2j+1)}} \end{aligned} \quad (475)$$

$$\begin{aligned} \langle j+3 \ m-5 | V_5^{-5} | jm \rangle &= (-1)^{m+1} \frac{32}{3} \sqrt{\frac{\pi}{77}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j+3}^{-(m-5)} Y_5^{-5} Y_j^m \\ &= -5 \frac{\sqrt{(j-m+8)(j-m+7)(j-m+6)(j-m+5)(j-m+4)(j-m+3)(j-m+2)(j-m+1)(j+m)(j+m-1)}}{(2j-1)(2j+3)(2j+5)(2j+9)\sqrt{(2j+1)(2j+7)}} \end{aligned} \quad (476)$$

$$\begin{aligned} \langle j+1 \ m-5 | V_5^{-5} | jm \rangle &= (-1)^{m+1} \frac{32}{3} \sqrt{\frac{\pi}{77}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j+1}^{-(m-5)} Y_5^{-5} Y_j^m \\ &= 10 \frac{\sqrt{(j-m+6)(j-m+5)(j-m+4)(j-m+3)(j-m+2)(j-m+1)(j+m)(j+m-1)(j+m-2)(j+m-3)}}{(2j-3)(2j-1)(2j+5)(2j+7)\sqrt{(2j+1)(2j+3)}} \end{aligned} \quad (477)$$

$$\begin{aligned} \langle j-1 \ m-5 | V_5^{-5} | jm \rangle &= (-1)^{m+1} \frac{32}{3} \sqrt{\frac{\pi}{77}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j-1}^{-(m-5)} Y_5^{-5} Y_j^m \\ &= -10 \frac{\sqrt{(j-m+4)(j-m+3)(j-m+2)(j-m+1)(j+m)(j+m-1)(j+m-2)(j+m-3)(j+m-4)(j+m-5)}}{(2j-5)(2j-3)(2j+3)(2j+5)\sqrt{(2j-1)(2j+1)}} \end{aligned} \quad (478)$$

$$\begin{aligned} \langle j-3 \ m-5 | V_5^{-5} | jm \rangle &= (-1)^{m+1} \frac{32}{3} \sqrt{\frac{\pi}{77}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j-3}^{-(m-5)} Y_5^{-5} Y_j^m \\ &= 5 \frac{\sqrt{(j-m+2)(j-m+1)(j+m)(j+m-1)(j+m-2)(j+m-3)(j+m-4)(j+m-5)(j+m-6)(j+m-7)}}{(2j-7)(2j-3)(2j-1)(2j+3)\sqrt{(2j-5)(2j+1)}} \end{aligned} \quad (479)$$

$$\begin{aligned} \langle j-5 \ m-5 | V_5^{-5} | jm \rangle &= (-1)^{m+1} \frac{32}{3} \sqrt{\frac{\pi}{77}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j-5}^{-(m-5)} Y_5^{-5} Y_j^m \\ &= - \frac{\sqrt{(j+m)(j+m-1)(j+m-2)(j+m-3)(j+m-4)(j+m-5)(j+m-6)(j+m-7)(j+m-8)(j+m-9)}}{(2j-1)(2j-3)(2j-5)(2j-7)\sqrt{(2j+1)(2j-9)}} \end{aligned} \quad (480)$$

$$V_6^0 = 16z^6 - 120z^4(x^2 + y^2) + 90z^2(x^2 + y^2)^2 - 5(x^2 + y^2)^3$$

$$\begin{aligned} \langle j+6 \ m | V_6^0 | jm \rangle &= (-1)^m 32 \sqrt{\frac{\pi}{13}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j+6}^{-m} Y_6^0 Y_j^m \\ &= 231 \cdot \frac{\sqrt{(j+m+6)(j+m+5)(j+m+4)(j+m+3)(j+m+2)(j+m+1)(j-m+6)(j-m+5)(j-m+4)(j-m+3)(j-m+2)(j-m+1)}}{(2j+3)(2j+5)(2j+7)(2j+9)(2j+11)\sqrt{(2j+13)(2j+1)}} \end{aligned} \quad (481)$$

$$\begin{aligned} \langle j+4 \ m | V_6^0 | jm \rangle &= (-1)^m 32 \sqrt{\frac{\pi}{13}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j+4}^{-m} Y_6^0 Y_j^m \\ &= 126 \cdot \frac{(j^2+5j-11m^2)\sqrt{(j+m+4)(j+m+3)(j+m+2)(j+m+1)(j-m+4)(j-m+3)(j-m+2)(j-m+1)}}{(2j-1)(2j+3)(2j+5)(2j+7)(2j+11)\sqrt{(2j+9)(2j+1)}} \end{aligned} \quad (482)$$

$$\begin{aligned} \langle j+2 \ m | V_6^0 | jm \rangle &= (-1)^m 32 \sqrt{\frac{\pi}{13}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j+2}^{-m} Y_6^0 Y_j^m \\ &= 105 \cdot \frac{(j^4+6j^3+(-18m^2+5)j^2+(-54m^2-12)j+33m^4)\sqrt{(j+m+2)(j+m+1)(j-m+2)(j-m+1)}}{(2j-3)(2j-1)(2j+3)(2j+7)(2j+9)\sqrt{(2j+5)(2j+1)}} \end{aligned} \quad (483)$$

$$\begin{aligned} \langle jm | V_6^0 | jm \rangle &= (-1)^m 32 \sqrt{\frac{\pi}{13}} \int d\Omega \sin \theta Y_j^{-m} Y_6^0 Y_j^m \\ &= 20 \cdot \frac{5j^6+15j^5+(-48m^4-57m^2-25)j^4+(-210m^2-75)j^3+(315m^4+420m^2+20)j^2+(315m^4+525m^2+60)j-231m^6-735m^4-294m^2}{(2j-5)(2j-3)(2j-1)(2j+3)(2j+5)(2j+7)} \end{aligned} \quad (484)$$

$$\begin{aligned} \langle j-2 \ m | V_6^0 | jm \rangle &= (-1)^m 32 \sqrt{\frac{\pi}{13}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j-2}^{-m} Y_6^0 Y_j^m \\ &= 105 \cdot \frac{(j^4-2j^3+(-18m^2-7)j^2+(18m^2+8)j+33m^4+75m^2+12)\sqrt{(j+m)(j+m-1)(j-m)(j-m-1)}}{(2j-7)(2j-5)(2j-1)(2j+3)(2j+5)\sqrt{(2j+1)(2j-3)}} \end{aligned} \quad (485)$$

$$\begin{aligned} \langle j-4 \ m | V_6^0 | jm \rangle &= (-1)^m 32 \sqrt{\frac{\pi}{13}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j-4}^{-m} Y_6^0 Y_j^m \\ &= 126 \cdot \frac{(j^2-3j-11m^2-4)\sqrt{(j+m)(j+m-1)(j+m-2)(j+m-3)(j-m)(j-m-1)(j-m-2)(j-m-3)}}{(2j-9)(2j-5)(2j-3)(2j-1)(2j+3)\sqrt{(2j+1)(2j-7)}} \end{aligned} \quad (486)$$

$$\begin{aligned} \langle j-6 \ m | V_6^0 | jm \rangle &= (-1)^m 32 \sqrt{\frac{\pi}{13}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j-6}^{-m} Y_6^0 Y_j^m \\ &= 231 \cdot \frac{\sqrt{(j+m)(j+m-1)(j+m-2)(j+m-3)(j+m-4)(j+m-5)(j-m)(j-m-1)(j-m-2)(j-m-3)(j-m-4)(j-m-5)}}{(2j-9)(2j-7)(2j-5)(2j-3)(2j-1)\sqrt{(2j+1)(2j-11)}} \end{aligned} \quad (487)$$

$$V_6^1 = 8z^5(x + iy) - 20z^3(x^2 + y^2)(x + iy) + 5z(x^2 + y^2)^2(x + iy)$$

$$\begin{aligned} \langle j + 6 \ m + 1 | V_6^1 | jm \rangle &= (-1)^m 16 \sqrt{\frac{2\pi}{273}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j+6}^{-(m+1)} Y_6^1 Y_j^m = \\ -33 \cdot &\frac{\sqrt{(j+m+7)(j+m+6)(j+m+5)(j+m+4)(j+m+3)(j+m+2)(j+m+1)(j-m+5)(j-m+4)(j-m+3)(j-m+2)(j-m+1)}}{(2j+3)(2j+5)(2j+7)(2j+9)(2j+11)\sqrt{(2j+13)(2j+1)}} \end{aligned} \quad (488)$$

$$\begin{aligned} \langle j + 4 \ m + 1 | V_6^1 | jm \rangle &= (-1)^m 16 \sqrt{\frac{2\pi}{273}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j+4}^{-(m+1)} Y_6^1 Y_j^m = \\ -3 \cdot &\frac{(4j^2 + (22m+31)j - 66m^2 - 11m)\sqrt{(j+m+5)(j+m+4)(j+m+3)(j+m+2)(j+m+1)(j-m+3)(j-m+2)(j-m+1)}}{(2j-1)(2j+3)(2j+5)(2j+7)(2j+11)\sqrt{(2j+9)(2j+1)}} \end{aligned} \quad (489)$$

$$\begin{aligned} \langle j + 2 \ m + 1 | V_6^1 | jm \rangle &= (-1)^m 16 \sqrt{\frac{2\pi}{273}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j+2}^{-(m+1)} Y_6^1 Y_j^m = \frac{\sqrt{(j+m+3)(j+m+2)(j+m+1)(j-m+1)}}{\sqrt{(2j+5)(2j+1)}} \\ \times -5 \cdot &\frac{(j^4 + (18m+15)j^3 + (-36m^2 + 45m + 32)j^2 + (-66m^3 - 207m^2 - 132m - 48)j + 99m^4 + 99m^3 + 144m^2 + 36m)}{(2j-3)(2j-1)(2j+3)(2j+7)(2j+9)} \end{aligned} \quad (490)$$

$$\begin{aligned} \langle j \ m + 1 | V_6^1 | jm \rangle &= (-1)^m 16 \sqrt{\frac{2\pi}{273}} \int d\Omega \sin \theta Y_j^{-(m+1)} Y_6^1 Y_j^m = \\ -10 \cdot &\frac{(5j^4 + 10j^3 + (-30m^2 - 30m - 35)j^2 + (-30m^2 - 30m - 40)j + 33m^4 + 66m^3 + 147m^2 + 114m + 60)\sqrt{(j+m+1)(j-m)}}{(2j-5)(2j-3)(2j-1)(2j+3)(2j+5)(2j+7)} \end{aligned} \quad (491)$$

$$\begin{aligned} \langle j - 2 \ m + 1 | V_6^1 | jm \rangle &= (-1)^m 16 \sqrt{\frac{2\pi}{273}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j-2}^{-(m+1)} Y_6^1 Y_j^m = \frac{\sqrt{(j-m)(j-m-1)(j-m-2)(j+m)}}{\sqrt{(2j+1)(2j-3)}} \\ \times 5 \cdot &\frac{(j^4 + (-18m-11)j^3 + (-36m^2 - 9m - 7)j^2 + (66m^3 + 135m^2 + 168m + 71)j + 99m^4 + 165m^3 + 315m^2 + 195m + 66)}{(2j-7)(2j-5)(2j-1)(2j+3)(2j+5)} \end{aligned} \quad (492)$$

$$\begin{aligned} \langle j - 4 \ m + 1 | V_6^1 | jm \rangle &= (-1)^m 16 \sqrt{\frac{2\pi}{273}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j-4}^{-(m+1)} Y_6^1 Y_j^m = \\ 3 \cdot &\frac{(4j^2 + (22m+21)j - 66m^2 - 23m - 225)\sqrt{(j-m)(j-m-1)(j-m-2)(j-m-3)(j-m-4)(j+m)(j+m-1)(j+m-2)}}{(2j-9)(2j-5)(2j-3)(2j-1)(2j+3)\sqrt{(2j+1)(2j-7)}} \end{aligned} \quad (493)$$

$$\begin{aligned} \langle j + 6 \ m + 1 | V_6^1 | jm \rangle &= (-1)^m 16 \sqrt{\frac{2\pi}{273}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j+6}^{-(m+1)} Y_6^1 Y_j^m = \\ 33 \cdot &\frac{\sqrt{(j-m)(j-m-1)(j-m-2)(j-m-3)(j-m-4)(j-m-5)(j-m-6)(j+m)(j+m-1)(j+m-2)(j+m-3)(j+m-4)}}{(2j-9)(2j-7)(2j-5)(2j-3)(2j-1)\sqrt{(2j+1)(2j-11)}} \end{aligned} \quad (494)$$

$$V_6^{-1} = 8z^5(x - iy) - 20z^3(x^2 + y^2)(x - iy) + 5z(x^2 + y^2)^2(x - iy)$$

$$\begin{aligned} \langle j + 6 m - 1 | V_6^{-1} | j m \rangle &= (-1)^{m+1} 16 \sqrt{\frac{2\pi}{273}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j+6}^{-(m-1)} Y_6^{-1} Y_j^m = \\ 33 \cdot \frac{\sqrt{(j-m+7)(j-m+6)(j-m+5)(j-m+4)(j-m+3)(j-m+2)(j-m+1)(j+m+5)(j+m+4)(j+m+3)(j+m+2)(j+m+1)}}{(2j+3)(2j+5)(2j+7)(2j+9)(2j+11)\sqrt{(2j+13)(2j+1)}} & \end{aligned} \quad (495)$$

$$\begin{aligned} \langle j + 4 m - 1 | V_6^{-1} | j m \rangle &= (-1)^{m+1} 16 \sqrt{\frac{2\pi}{273}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j+4}^{-(m-1)} Y_6^{-1} Y_j^m = \\ 3 \cdot \frac{(4j^2 + (-22m+31)j - 66m^2 + 11m)\sqrt{(j-m+5)(j-m+4)(j-m+3)(j-m+2)(j-m+1)(j+m+3)(j+m+2)(j+m+1)}}{(2j-1)(2j+3)(2j+5)(2j+7)(2j+11)\sqrt{(2j+9)(2j+1)}} & \end{aligned} \quad (496)$$

$$\begin{aligned} \langle j + 2 m - 1 | V_6^{-1} | j m \rangle &= (-1)^{m+1} 16 \sqrt{\frac{2\pi}{273}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j+2}^{-(m-1)} Y_6^{-1} Y_j^m = \frac{\sqrt{(j-m+3)(j-m+2)(j-m+1)(j+m+1)}}{\sqrt{(2j+5)(2j+1)}} \\ \times 5 \cdot \frac{(j^4 + (-18m+15)j^3 + (-36m^2 - 45m+32)j^2 + (66m^3 - 207m^2 + 132m - 48)j + 99m^4 - 99m^3 + 144m^2 - 36m)}{(2j-3)(2j-1)(2j+3)(2j+7)(2j+9)} & \end{aligned} \quad (497)$$

$$\begin{aligned} \langle j m - 1 | V_6^{-1} | j m \rangle &= (-1)^{m+1} 16 \sqrt{\frac{2\pi}{273}} \int d\Omega \sin \theta Y_j^{-(m+1)} Y_6^1 Y_j^m = \\ 10 \cdot \frac{5j^4 + 10j^3 + (-30m^2 + 30m - 35)j^2 + (-30m^2 + 30m - 40)j + 33m^4 - 66m^3 + 147m^2 - 114m + 60}{(2j-5)(2j-3)(2j-1)(2j+3)(2j+5)(2j+7)} & \end{aligned} \quad (498)$$

$$\begin{aligned} \langle j - 2 m - 1 | V_6^{-1} | j m \rangle &= (-1)^{m+1} 16 \sqrt{\frac{2\pi}{273}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j-2}^{-(m+1)} Y_6^1 Y_j^m = \frac{\sqrt{(j+m)(j+m-1)(j+m-2)(j-m)}}{\sqrt{(2j+1)(2j-3)}} \\ \times -5 \cdot \frac{(j^4 + (18m-11)j^3 + (-36m^2 + 9m - 7)j^2 + (-66m^3 + 135m^2 - 168m + 71)j + 99m^4 - 165m^3 + 315m^2 - 195m + 66)}{(2j-7)(2j-5)(2j-1)(2j+3)(2j+5)} & \end{aligned} \quad (499)$$

$$\begin{aligned} \langle j - 4 m - 1 | V_6^{-1} | j m \rangle &= (-1)^{m+1} 16 \sqrt{\frac{2\pi}{273}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j-4}^{-(m+1)} Y_6^1 Y_j^m = \\ -3 \cdot \frac{(4j^2 + (-22m+21)j - 66m^2 + 23m - 225)\sqrt{(j+m)(j+m-1)(j+m-2)(j+m-3)(j+m-4)(j-m)(j-m-1)(j-m-2)}}{(2j-9)(2j-5)(2j-3)(2j-1)(2j+3)\sqrt{(2j+1)(2j-7)}} & \end{aligned} \quad (500)$$

$$\begin{aligned} \langle j + 6 m - 1 | V_6^{-1} | j m \rangle &= (-1)^{m+1} 16 \sqrt{\frac{2\pi}{273}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j+6}^{-(m+1)} Y_6^1 Y_j^m = \\ -33 \cdot \frac{\sqrt{(j+m)(j+m-1)(j+m-2)(j+m-3)(j+m-4)(j+m-5)(j+m-6)(j-m)(j-m-1)(j-m-2)(j-m-3)(j-m-4)}}{(2j-9)(2j-7)(2j-5)(2j-3)(2j-1)\sqrt{(2j+1)(2j-11)}} & \end{aligned} \quad (501)$$



$$V_6^2 = 16z^4(x+iy)^2 - 16z^2(x^2+y^2)(x+iy)^2 + (x^2+y^2)^2(x+iy)^2$$

$$\begin{aligned} \langle j+6 \ m+2 | V_6^2 | jm \rangle &= (-1)^m 64 \sqrt{\frac{\pi}{1365}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j+6}^{-(m+2)} Y_6^2 Y_j^m = \\ 33 \cdot \frac{\sqrt{(j+m+8)(j+m+7)(j+m+6)(j+m+5)(j+m+4)(j+m+3)(j+m+2)(j+m+1)(j-m+4)(j-m+3)(j-m+2)(j-m+1)}}{(2j+3)(2j+5)(2j+7)(2j+9)(2j+11)\sqrt{(2j+13)(2j+1)}} & \end{aligned} \quad (502)$$

$$\begin{aligned} \langle j+4 \ m+2 | V_6^2 | jm \rangle &= (-1)^m 64 \sqrt{\frac{\pi}{1365}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j+4}^{-(m+2)} Y_6^2 Y_j^m = \\ -6 \cdot \frac{(j^2+(-22m-17)j+33m^2+11m)\sqrt{(j+m+6)(j+m+5)(j+m+4)(j+m+3)(j+m+2)(j+m+1)(j-m+2)(j-m+1)}}{(2j-1)(2j+3)(2j+5)(2j+7)(2j+11)\sqrt{(2j+9)(2j+1)}} & \end{aligned} \quad (503)$$

$$\begin{aligned} \langle j+2 \ m+2 | V_6^2 | jm \rangle &= (-1)^m 64 \sqrt{\frac{\pi}{1365}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j+2}^{-(m+2)} Y_6^2 Y_j^m = \\ (-17j^4+(108m+6)j^3+(90m^2+666m+437)j^2+(-660m^3-1710m^2-1518m-426)j+495m^4+990m^3+1125m^2+414m) \\ \times \frac{\sqrt{(j+m+4)(j+m+3)(j+m+2)(j+m+1)}}{(2j-3)(2j-1)(2j+3)(2j+7)(2j+9)\sqrt{(2j+5)(2j+1)}} & \end{aligned} \quad (504)$$

$$\begin{aligned} \langle j \ m+2 | V_6^2 | jm \rangle &= (-1)^m 64 \sqrt{\frac{\pi}{1365}} \int d\Omega \sin \theta Y_j^{-(m+2)} Y_6^2 Y_j^m = \\ -20 \cdot \frac{(j^4+2j^3+(-18m^2-36m-25)j^2+(-18m^2-36m-26)j+33m^4+132m^3+273m^2+282m+120)\sqrt{(j+m+2)(j+m+1)(j-m)(j-m-1)}}{(2j-5)(2j-3)(2j-1)(2j+3)(2j+5)(2j+7)} & \end{aligned} \quad (505)$$

$$\begin{aligned} \langle j-2 \ m+2 | V_6^2 | jm \rangle &= (-1)^m 64 \sqrt{\frac{\pi}{1365}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j-2}^{-(m+2)} Y_6^2 Y_j^m = \\ (-17j^4+(-108m-74)j^3+(90m^2+342m+317)j^2+(660m^3+1890m^2+2526m+1214)j+495m^4+1650m^3+2925m^2+2490m+840) \\ \times \frac{\sqrt{(j-m+4)(j-m+3)(j-m+2)(j-m+1)}}{(2j-7)(2j-5)(2j-1)(2j+3)(2j+5)\sqrt{(2j+1)(2j-3)}} & \end{aligned} \quad (506)$$

$$\begin{aligned} \langle j-4 \ m+2 | V_6^2 | jm \rangle &= (-1)^m 64 \sqrt{\frac{\pi}{1365}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j-4}^{-(m+2)} Y_6^2 Y_j^m = \\ -6 \cdot \frac{(j^2+(22m+19)j+33m^2+33m+18)\sqrt{(j-m)(j-m-1)(j-m-2)(j-m-3)(j-m-4)(j-m-5)(j+m)(j+m-1)}}{(2j-9)(2j-5)(2j-3)(2j-1)(2j+3)\sqrt{(2j+1)(2j-7)}} & \end{aligned} \quad (507)$$

$$\begin{aligned} \langle j-6 \ m+2 | V_6^2 | jm \rangle &= (-1)^m 64 \sqrt{\frac{\pi}{1365}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j+6}^{-(m+2)} Y_6^2 Y_j^m = \\ 33 \cdot \frac{\sqrt{(j-m)(j-m-1)(j-m-2)(j-m-3)(j-m-4)(j-m-5)(j-m-6)(j-m-7)(j+m)(j+m-1)(j+m-2)(j+m-3)}}{(2j-9)(2j-7)(2j-5)(2j-3)(2j-1)\sqrt{(2j+1)(2j-11)}} & \end{aligned} \quad (508)$$

$$V_6^{-2} = 16z^4(x - iy)^2 - 16z^2(x^2 + y^2)(x - iy)^2 + (x^2 + y^2)^2(x - iy)^2$$

$$\begin{aligned} \langle j + 6 \ m - 2 | V_6^{-2} | jm \rangle &= (-1)^m 64 \sqrt{\frac{\pi}{1365}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j+6}^{-(m-2)} Y_6^{-2} Y_j^m = \\ 33 \cdot \frac{\sqrt{(j-m+8)(j-m+7)(j-m+6)(j-m+5)(j-m+4)(j-m+3)(j-m+2)(j-m+1)(j+m+4)(j+m+3)(j+m+2)(j+m+1)}}{(2j+3)(2j+5)(2j+7)(2j+9)(2j+11)\sqrt{(2j+13)(2j+1)}} & \end{aligned} \quad (509)$$

$$\begin{aligned} \langle j + 4 \ m - 2 | V_6^{-2} | jm \rangle &= (-1)^m 64 \sqrt{\frac{\pi}{1365}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j+4}^{-(m-2)} Y_6^{-2} Y_j^m = \\ -6 \cdot \frac{(j^2 + (22m-17)j + 33m^2 - 11m)\sqrt{(j-m+6)(j-m+5)(j-m+4)(j-m+3)(j-m+2)(j-m+1)(j+m+2)(j+m+1)}}{(2j-1)(2j+3)(2j+5)(2j+7)(2j+11)\sqrt{(2j+9)(2j+1)}} & \end{aligned} \quad (510)$$

$$\begin{aligned} \langle j + 2 \ m - 2 | V_6^{-2} | jm \rangle &= (-1)^m 64 \sqrt{\frac{\pi}{1365}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j+2}^{-(m-2)} Y_6^{-2} Y_j^m = \\ (-17j^4 + (-108m+6)j^3 + (90m^2 - 666m + 437)j^2 + (660m^3 - 1710m^2 + 1518m - 426)j + 495m^4 - 990m^3 + 1125m^2 - 414m) \\ \times \frac{\sqrt{(j-m+4)(j-m+3)(j-m+2)(j-m+1)}}{(2j-3)(2j-1)(2j+3)(2j+7)(2j+9)\sqrt{(2j+5)(2j+1)}} & \end{aligned} \quad (511)$$

$$\begin{aligned} \langle j \ m - 2 | V_6^{-2} | jm \rangle &= (-1)^m 64 \sqrt{\frac{\pi}{1365}} \int d\Omega \sin \theta Y_j^{-(m-2)} Y_6^{-2} Y_j^m = \\ -20 \cdot \frac{(j^4 + 2j^3 + (-18m^2 + 36m - 25)j^2 + (-18m^2 + 36m - 26)j + 33m^4 - 132m^3 + 273m^2 - 282m + 120)\sqrt{(j-m+2)(j-m+1)(j+m)(j+m-1)}}{(2j-5)(2j-3)(2j-1)(2j+3)(2j+5)(2j+7)} & \end{aligned} \quad (512)$$

$$\begin{aligned} \langle j - 2 \ m - 2 | V_6^{-2} | jm \rangle &= (-1)^m 64 \sqrt{\frac{\pi}{1365}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j-2}^{-(m-2)} Y_6^{-2} Y_j^m = \\ (-17j^4 + (108m-74)j^3 + (90m^2 - 342m + 317)j^2 + (-660m^3 + 1890m^2 - 2526m + 1214)j + 495m^4 - 1650m^3 + 2925m^2 - 2490m + 840) \\ \times \frac{\sqrt{(j+m+4)(j+m+3)(j+m+2)(j+m+1)}}{(2j-7)(2j-5)(2j-1)(2j+3)(2j+5)\sqrt{(2j+1)(2j-3)}} & \end{aligned} \quad (513)$$

$$\begin{aligned} \langle j - 4 \ m - 2 | V_6^{-2} | jm \rangle &= (-1)^m 64 \sqrt{\frac{\pi}{1365}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j-4}^{-(m-2)} Y_6^{-2} Y_j^m = \\ -6 \cdot \frac{(j^2 + (-22m+19)j + 33m^2 - 33m + 18)\sqrt{(j+m)(j+m-1)(j+m-2)(j+m-3)(j+m-4)(j+m-5)(j-m)(j-m-1)}}{(2j-9)(2j-5)(2j-3)(2j-1)(2j+3)\sqrt{(2j+1)(2j-7)}} & \end{aligned} \quad (514)$$

$$\begin{aligned} \langle j - 6 \ m - 2 | V_6^{-2} | jm \rangle &= (-1)^m 64 \sqrt{\frac{\pi}{1365}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j+6}^{-(m-2)} Y_6^{-2} Y_j^m = \\ 33 \cdot \frac{\sqrt{(j+m)(j+m-1)(j+m-2)(j+m-3)(j+m-4)(j+m-5)(j+m-6)(j+m-7)(j-m)(j-m-1)(j-m-2)(j-m-3)}}{(2j-9)(2j-7)(2j-5)(2j-3)(2j-1)\sqrt{(2j+1)(2j-11)}} & \end{aligned} \quad (515)$$

$$V_6^3 = 8z^3(x + iy)^3 - 3z(x^2 + y^2)(x + iy)^3$$

$$\begin{aligned} \langle j + 6 m + 3 | V_6^3 | j m \rangle &= (-1)^{m+1} 32 \sqrt{\frac{\pi}{1365}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j+6}^{-(m+3)} Y_6^3 Y_j^m \\ &= -11 \cdot \frac{\sqrt{(j+m+9)(j+m+8)(j+m+7)(j+m+6)(j+m+5)(j+m+4)(j+m+3)(j+m+2)(j+m+1)(j-m+3)(j-m+2)(j-m+1)}}{(2j+3)(2j+5)(2j+7)(2j+9)(2j+11)\sqrt{(2j+13)(2j+1)}} \end{aligned} \quad (516)$$

$$\begin{aligned} \langle j + 4 m + 3 | V_6^3 | j m \rangle &= (-1)^{m+1} 32 \sqrt{\frac{\pi}{1365}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j+4}^{-(m+3)} Y_6^3 Y_j^m \\ &= 3 \cdot \frac{(4j^2 + (-22m-13)j + 22m^2 + 11m) \sqrt{(j+m+7)(j+m+6)(j+m+5)(j+m+4)(j+m+3)(j+m+2)(j+m+1)(j-m+1)}}{(2j-1)(2j+3)(2j+5)(2j+7)(2j+11)\sqrt{(2j+9)(2j+1)}} \end{aligned} \quad (517)$$

$$\begin{aligned} \langle j + 2 m + 3 | V_6^3 | j m \rangle &= (-1)^{m+1} 32 \sqrt{\frac{\pi}{1365}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j+2}^{-(m+3)} Y_6^3 Y_j^m = \\ &= \frac{(31j^3 + (-95m-3)j^2 + (165m^2 + 210m - 126)j - 165m^3 - 495m^2 - 60m + 153) \sqrt{(j+m+5)(j+m+4)(j+m+3)(j+m+2)(j+m+1)(j-m)}}{(2j-3)(2j-1)(2j+3)(2j+7)(2j+9)\sqrt{(2j+5)(2j+1)}} \end{aligned} \quad (518)$$

$$\begin{aligned} \langle j m + 3 | V_6^3 | j m \rangle &= (-1)^{m+1} 32 \sqrt{\frac{\pi}{1365}} \int d\Omega \sin \theta Y_j^{-(m+3)} Y_6^3 Y_j^m \\ &= 5 \cdot \frac{(2m+3)(6j^2 + 6j + 22m^2 + 66m - 25) \sqrt{(j+m+3)(j+m+2)(j+m+1)(j-m)(j-m-1)(j-m-2)}}{(2j-5)(2j-3)(2j-1)(2j+3)(2j+5)(2j+7)} \end{aligned} \quad (519)$$

$$\begin{aligned} \langle j - 2 m + 3 | V_6^3 | j m \rangle &= (-1)^m 32 \sqrt{\frac{\pi}{1365}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j-2}^{-(m+3)} Y_6^3 Y_j^m = \\ &= \frac{(31j^3 + (95m+96)j^2 + (165m^2 + 400m - 27)j + 165m^3 + 660m^2 + 365m - 245) \sqrt{(j-m)(j-m-1)(j-m-2)(j-m-3)(j-m-4)(j+m+1)}}{(2j-7)(2j-5)(2j-1)(2j+3)(2j+5)\sqrt{(2j+1)(2j-3)}} \end{aligned} \quad (520)$$

$$\begin{aligned} \langle j - 4 m + 3 | V_6^3 | j m \rangle &= (-1)^m 32 \sqrt{\frac{\pi}{1365}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j-4}^{-(m+3)} Y_6^3 Y_j^m \\ &= -3 \cdot \frac{(4j^2 + (-22m-111)j + 22m^2 + 231m + 611) \sqrt{(j-m-1)(j-m-2)(j-m-3)(j-m-4)(j-m-5)(j-m-6)(j+m)}}{(2j-9)(2j-5)(2j-3)(2j-1)(2j+3)\sqrt{(2j+1)(2j-7)}} \end{aligned} \quad (521)$$

$$\begin{aligned} \langle j - 6 m + 3 | V_6^3 | j m \rangle &= (-1)^m 32 \sqrt{\frac{\pi}{1365}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j+6}^{-(m+3)} Y_6^3 Y_j^m \\ &= 11 \cdot \frac{\sqrt{(j-m)(j-m-1)(j-m-2)(j-m-3)(j-m-4)(j-m-5)(j-m-6)(j-m-7)(j-m-8)(j+m)(j+m-1)(j+m-2)}}{(2j-9)(2j-7)(2j-5)(2j-3)(2j-1)\sqrt{(2j+1)(2j-11)}} \end{aligned} \quad (522)$$

$$V_6^{-3} = 8z^3(x - iy)^3 - 3z(x^2 + y^2)(x - iy)^3$$

$$\begin{aligned} \langle j + 6 \ m - 3 | V_6^{-3} | jm \rangle &= (-1)^m 32 \sqrt{\frac{\pi}{1365}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j+6}^{-(m-3)} Y_6^{-3} Y_j^m \\ &= -11 \cdot \frac{\sqrt{(j-m+9)(j-m+8)(j-m+7)(j-m+6)(j-m+5)(j-m+4)(j-m+3)(j-m+2)(j-m+1)(j+m+3)(j+m+2)(j+m+1)}}{(2j+3)(2j+5)(2j+7)(2j+9)(2j+11)\sqrt{(2j+13)(2j+1)}} \end{aligned} \quad (523)$$

$$\begin{aligned} \langle j + 4 \ m - 3 | V_6^{-3} | jm \rangle &= (-1)^m 32 \sqrt{\frac{\pi}{1365}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j+4}^{-(m-3)} Y_6^{-3} Y_j^m \\ &= 3 \cdot \frac{(4j^2 + (22m-13)j + 22m^2 - 11m)\sqrt{(j-m+7)(j-m+6)(j-m+5)(j-m+4)(j-m+3)(j-m+2)(j-m+1)(j+m+1)}}{(2j-1)(2j+3)(2j+5)(2j+7)(2j+11)\sqrt{(2j+9)(2j+1)}} \end{aligned} \quad (524)$$

$$\begin{aligned} \langle j + 2 \ m - 3 | V_6^{-3} | jm \rangle &= (-1)^m 32 \sqrt{\frac{\pi}{1365}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j+2}^{-(m-3)} Y_6^{-3} Y_j^m = \\ &= \frac{(31j^3 + (95m-3)j^2 + (165m^2 - 210m - 126)j + 165m^3 - 495m^2 + 60m + 153)\sqrt{(j-m+5)(j-m+4)(j-m+3)(j-m+2)(j-m+1)(j+m)}}{(2j-3)(2j-1)(2j+3)(2j+7)(2j+9)\sqrt{(2j+5)(2j+1)}} \end{aligned} \quad (525)$$

$$\begin{aligned} \langle j \ m - 3 | V_6^{-3} | jm \rangle &= (-1)^m 32 \sqrt{\frac{\pi}{1365}} \int d\Omega \sin \theta Y_j^{-(m-3)} Y_6^{-3} Y_j^m \\ &= 5 \cdot \frac{(-2m+3)(6j^2 + 6j + 22m^2 - 66m - 25)\sqrt{(j-m+3)(j-m+2)(j-m+1)(j+m)(j+m-1)(j+m-2)}}{(2j-5)(2j-3)(2j-1)(2j+3)(2j+5)(2j+7)} \end{aligned} \quad (526)$$

$$\begin{aligned} \langle j - 2 \ m - 3 | V_6^{-3} | jm \rangle &= (-1)^m 32 \sqrt{\frac{\pi}{1365}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j-2}^{-(m-3)} Y_6^{-3} Y_j^m = \\ &= \frac{(31j^3 + (-95m+96)j^2 + (165m^2 + 400m - 27)j + 165m^3 + 660m^2 - 365m - 245)\sqrt{(j+m)(j+m-1)(j+m-2)(j+m-3)(j+m-4)(j-m+1)}}{(2j-7)(2j-5)(2j-1)(2j+3)(2j+5)\sqrt{(2j+1)(2j-3)}} \end{aligned} \quad (527)$$

$$\begin{aligned} \langle j - 4 \ m - 3 | V_6^{-3} | jm \rangle &= (-1)^m 32 \sqrt{\frac{\pi}{1365}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j-4}^{-(m-3)} Y_6^{-3} Y_j^m \\ &= -3 \cdot \frac{(4j^2 + (22m-111)j + 22m^2 - 231m + 611)\sqrt{(j+m-1)(j+m-2)(j+m-3)(j+m-4)(j+m-5)(j+m-6)(j-m)}}{(2j-9)(2j-5)(2j-3)(2j-1)(2j+3)\sqrt{(2j+1)(2j-7)}} \end{aligned} \quad (528)$$

$$\begin{aligned} \langle j - 6 \ m - 3 | V_6^{-3} | jm \rangle &= (-1)^m 32 \sqrt{\frac{\pi}{1365}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j+6}^{-(m-3)} Y_6^{-3} Y_j^m \\ &= 11 \cdot \frac{\sqrt{(j+m)(j+m-1)(j+m-2)(j+m-3)(j+m-4)(j+m-5)(j+m-6)(j+m-7)(j+m-8)(j-m)(j-m-1)(j-m-2)}}{(2j-9)(2j-7)(2j-5)(2j-3)(2j-1)\sqrt{(2j+1)(2j-11)}} \end{aligned} \quad (529)$$

$$V_6^4 = 10z^2(x + iy)^4 - (x^2 + y^2)(x + iy)^4$$

$$\begin{aligned} \langle j + 6 m + 4 | V_6^4 | j m \rangle &= (-1)^m \frac{32}{3} \sqrt{\frac{2\pi}{91}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j+6}^{-(m+4)} Y_6^4 Y_j^m \\ &= 11 \cdot \frac{\sqrt{(j+m+10)(j+m+9)(j+m+8)(j+m+7)(j+m+6)(j+m+5)(j+m+4)(j+m+3)(j+m+2)(j+m+1)(j-m+2)(j-m+1)}}{(2j+3)(2j+5)(2j+7)(2j+9)(2j+11)\sqrt{(2j+13)(2j+1)}} \end{aligned} \quad (530)$$

$$\begin{aligned} \langle j + 4 m + 4 | V_6^4 | j m \rangle &= (-1)^m \frac{32}{3} \sqrt{\frac{2\pi}{91}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j+4}^{-(m+4)} Y_6^4 Y_j^m \\ &= 2 \cdot \frac{(-13j^2 + (44m+23)j - 33m^2 - 22m)\sqrt{(j+m+8)(j+m+7)(j+m+6)(j+m+5)(j+m+4)(j+m+3)(j+m+2)(j+m+1)}}{(2j-1)(2j+3)(2j+5)(2j+7)(2j+11)\sqrt{(2j+9)(2j+1)}} \end{aligned} \quad (531)$$

$$\begin{aligned} \langle j + 2 m + 4 | V_6^4 | j m \rangle &= (-1)^m \frac{32}{3} \sqrt{\frac{2\pi}{91}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j+2}^{-(m+4)} Y_6^4 Y_j^m \\ &= 4 \frac{(4j^2 + 12j - 27)\sqrt{(j+m+6)(j+m+5)(j+m+4)(j+m+3)(j+m+2)(j+m+1)(j-m)(j-m-1)}}{(2j-3)(2j-1)(2j+3)(2j+7)(2j+9)\sqrt{(2j+5)(2j+1)}} \end{aligned} \quad (532)$$

$$\begin{aligned} \langle j m + 4 | V_6^4 | j m \rangle &= (-1)^m \frac{32}{3} \sqrt{\frac{2\pi}{91}} \int d\Omega \sin \theta Y_j^{-(m+4)} Y_6^4 Y_j^m \\ &= 20 \cdot \frac{(j^2 + j - 11m^2 - 44m - 50)\sqrt{(j+m+4)(j+m+3)(j+m+2)(j+m+1)(j-m)(j-m-1)(j-m-2)(j-m-3)}}{(2j-5)(2j-3)(2j-1)(2j+3)(2j+5)(2j+7)} \end{aligned} \quad (533)$$

$$\begin{aligned} \langle j - 2 m + 4 | V_6^4 | j m \rangle &= (-1)^m \frac{32}{3} \sqrt{\frac{2\pi}{91}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j-2}^{-(m+4)} Y_6^4 Y_j^m \\ &= 4 \frac{(4j^2 - 4j - 35)\sqrt{(j-m)(j-m-1)(j-m-2)(j-m-3)(j-m-4)(j-m-5)(j+m+2)(j+m+1)}}{(2j-7)(2j-5)(2j-1)(2j+3)(2j+5)\sqrt{(2j+1)(2j-3)}} \end{aligned} \quad (534)$$

$$\begin{aligned} \langle j - 4 m + 4 | V_6^4 | j m \rangle &= (-1)^m \frac{32}{3} \sqrt{\frac{2\pi}{91}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j-4}^{-(m+4)} Y_6^4 Y_j^m \\ &= 2 \cdot \frac{(-13j^2 + (-44m-49)j - 33m^2 - 66m - 36)\sqrt{(j-m)(j-m-1)(j-m-2)(j-m-3)(j-m-4)(j-m-5)(j-m-6)(j-m-7)}}{(2j-9)(2j-5)(2j-3)(2j-1)(2j+3)\sqrt{(2j+1)(2j-7)}} \end{aligned} \quad (535)$$

$$\begin{aligned} \langle j - 6 m + 4 | V_6^4 | j m \rangle &= (-1)^m \frac{32}{3} \sqrt{\frac{2\pi}{91}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j+6}^{-(m+4)} Y_6^4 Y_j^m \\ &= 11 \cdot \frac{\sqrt{(j-m)(j-m-1)(j-m-2)(j-m-3)(j-m-4)(j-m-5)(j-m-6)(j-m-7)(j-m-8)(j-m-9)(j+m)(j+m-1)}}{(2j-9)(2j-7)(2j-5)(2j-3)(2j-1)\sqrt{(2j+1)(2j-11)}} \end{aligned} \quad (536)$$

$$V_6^{-4} = 10z^2(x - iy)^4 - (x^2 + y^2)(x - iy)^4$$

$$\begin{aligned} \langle j + 6 m - 4 | V_6^{-4} | j m \rangle &= (-1)^m \frac{32}{3} \sqrt{\frac{2\pi}{91}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j+6}^{-(m+4)} Y_6^4 Y_j^m \\ &= 11 \cdot \frac{\sqrt{(j-m+10)(j-m+9)(j-m+8)(j-m+7)(j-m+6)(j-m+5)(j-m+4)(j-m+3)(j-m+2)(j-m+1)(j+m+2)(j+m+1)}}{(2j+3)(2j+5)(2j+7)(2j+9)(2j+11)\sqrt{(2j+13)(2j+1)}} \end{aligned} \quad (537)$$

$$\begin{aligned} \langle j + 4 m - 4 | V_6^{-4} | j m \rangle &= (-1)^m \frac{32}{3} \sqrt{\frac{2\pi}{91}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j+4}^{-(m-4)} Y_6^{-4} Y_j^m \\ &= 2 \cdot \frac{(-13j^2 + (-44m+23)j - 33m^2 + 22m)\sqrt{(j-m+8)(j-m+7)(j-m+6)(j-m+5)(j-m+4)(j-m+3)(j-m+2)(j-m+1)}}{(2j-1)(2j+3)(2j+5)(2j+7)(2j+11)\sqrt{(2j+9)(2j+1)}} \end{aligned} \quad (538)$$

$$\begin{aligned} \langle j + 2 m - 4 | V_6^{-4} | j m \rangle &= (-1)^m \frac{32}{3} \sqrt{\frac{2\pi}{91}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j+2}^{-(m-4)} Y_6^{-4} Y_j^m \\ &= 4 \frac{(4j^2 + 12j - 27)\sqrt{(j-m+6)(j-m+5)(j-m+4)(j-m+3)(j-m+2)(j-m+1)(j+m)(j+m-1)}}{(2j-3)(2j-1)(2j+3)(2j+7)(2j+9)\sqrt{(2j+5)(2j+1)}} \end{aligned} \quad (539)$$

$$\begin{aligned} \langle j m - 4 | V_6^{-4} | j m \rangle &= (-1)^m \frac{32}{3} \sqrt{\frac{2\pi}{91}} \int d\Omega \sin \theta Y_j^{-(m-4)} Y_6^{-4} Y_j^m \\ &= 20 \cdot \frac{(j^2 + j - 11m^2 + 44m - 50)\sqrt{(j-m+4)(j-m+3)(j-m+2)(j-m+1)(j+m)(j+m-1)(j+m-2)(j+m-3)}}{(2j-5)(2j-3)(2j-1)(2j+3)(2j+5)(2j+7)} \end{aligned} \quad (540)$$

$$\begin{aligned} \langle j - 2 m - 4 | V_6^{-4} | j m \rangle &= (-1)^m \frac{32}{3} \sqrt{\frac{2\pi}{91}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j-2}^{-(m-4)} Y_6^{-4} Y_j^m \\ &= 4 \frac{(4j^2 - 4j - 35)\sqrt{(j+m)(j+m-1)(j+m-2)(j+m-3)(j+m-4)(j+m-5)(j-m+2)(j-m+1)}}{(2j-7)(2j-5)(2j-1)(2j+3)(2j+5)\sqrt{(2j+1)(2j-3)}} \end{aligned} \quad (541)$$

$$\begin{aligned} \langle j - 4 m - 4 | V_6^{-4} | j m \rangle &= (-1)^m \frac{32}{3} \sqrt{\frac{2\pi}{91}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j-4}^{-(m-4)} Y_6^{-4} Y_j^m \\ &= 2 \cdot \frac{(-13j^2 + (44m-49)j - 33m^2 + 66m - 36)\sqrt{(j+m)(j+m-1)(j+m-2)(j+m-3)(j+m-4)(j+m-5)(j+m-6)(j+m-7)}}{(2j-9)(2j-5)(2j-3)(2j-1)(2j+3)\sqrt{(2j+1)(2j-7)}} \end{aligned} \quad (542)$$

$$\begin{aligned} \langle j - 6 m - 4 | V_6^{-4} | j m \rangle &= (-1)^m \frac{32}{3} \sqrt{\frac{2\pi}{91}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j+6}^{-(m-4)} Y_6^{-4} Y_j^m \\ &= 11 \cdot \frac{\sqrt{(j+m)(j+m-1)(j+m-2)(j+m-3)(j+m-4)(j+m-5)(j+m-6)(j+m-7)(j+m-8)(j+m-9)(j-m)(j-m-1)}}{(2j-9)(2j-7)(2j-5)(2j-3)(2j-1)\sqrt{(2j+1)(2j-11)}} \end{aligned} \quad (543)$$

$$V_6^5 = z(x + iy)^5$$

$$\begin{aligned} \langle j + 6 m + 5 | V_6^5 | j m \rangle &= (-1)^{m+1} \frac{32}{3} \sqrt{\frac{\pi}{1001}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j+6}^{-(m+5)} Y_6^5 Y_j^m \\ &= \frac{\sqrt{(j+m+11)(j+m+10)(j+m+9)(j+m+8)(j+m+7)(j+m+6)(j+m+5)(j+m+4)(j+m+3)(j+m+2)(j+m+1)(j-m+1)}}{(2j+3)(2j+5)(2j+7)(2j+9)(2j+11)\sqrt{(2j+13)(2j+1)}} \end{aligned} \quad (544)$$

$$\begin{aligned} \langle j + 4 m + 5 | V_6^5 | j m \rangle &= (-1)^{m+1} \frac{32}{3} \sqrt{\frac{\pi}{1001}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j+4}^{-(m+5)} Y_6^5 Y_j^m \\ &= \frac{(4j-6m-5)\sqrt{(j+m+9)(j+m+8)(j+m+7)(j+m+6)(j+m+5)(j+m+4)(j+m+3)(j+m+2)(j+m+1)(j-m)}}{(2j-1)(2j+3)(2j+5)(2j+7)(2j+11)\sqrt{(2j+9)(2j+1)}} \end{aligned} \quad (545)$$

$$\begin{aligned} \langle j + 2 m + 5 | V_6^5 | j m \rangle &= (-1)^{m+1} \frac{32}{3} \sqrt{\frac{\pi}{1001}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j+2}^{-(m+5)} Y_6^5 Y_j^m \\ &= -5 \cdot \frac{(j-3m-6)\sqrt{(j+m+7)(j+m+6)(j+m+5)(j+m+4)(j+m+3)(j+m+2)(j+m+1)(j-m)(j-m-1)(j-m-2)}}{(2j-3)(2j-1)(2j+3)(2j+7)(2j+9)\sqrt{(2j+5)(2j+1)}} \end{aligned} \quad (546)$$

$$\begin{aligned} \langle j m + 5 | V_6^5 | j m \rangle &= (-1)^{m+1} \frac{32}{3} \sqrt{\frac{\pi}{1001}} \int d\Omega \sin \theta Y_j^{-(m+5)} Y_6^5 Y_j^m \\ &= -10 \cdot \frac{(2m+5)\sqrt{(j+m+4)(j+m+3)(j+m+2)(j+m+1)(j-m)(j-m-1)(j-m-2)(j-m-3)}}{(2j-5)(2j-3)(2j-1)(2j+3)(2j+5)(2j+7)} \end{aligned} \quad (547)$$

$$\begin{aligned} \langle j - 2 m + 5 | V_6^5 | j m \rangle &= (-1)^m \frac{32}{3} \sqrt{\frac{\pi}{1001}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j-2}^{-(m+5)} Y_6^5 Y_j^m \\ &= -5 \cdot \frac{(j-3m+7)\sqrt{(j-m)(j-m-1)(j-m-2)(j-m-3)(j-m-4)(j-m-5)(j-m-6)(j+m+3)(j+m+2)(j+m+1)}}{(2j-7)(2j-5)(2j-1)(2j+3)(2j+5)\sqrt{(2j+1)(2j-3)}} \end{aligned} \quad (548)$$

$$\begin{aligned} \langle j - 4 m + 5 | V_6^5 | j m \rangle &= (-1)^m \frac{32}{3} \sqrt{\frac{\pi}{1001}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j-4}^{-(m+5)} Y_6^5 Y_j^m \\ &= \frac{(4j+6m+9)\sqrt{(j-m)(j-m-1)(j-m-2)(j-m-3)(j-m-4)(j-m-5)(j-m-6)(j-m-7)(j-m-8)(j+m+1)}}{(2j-9)(2j-5)(2j-3)(2j-1)(2j+3)\sqrt{(2j+1)(2j-7)}} \end{aligned} \quad (549)$$

$$\begin{aligned} \langle j - 6 m + 5 | V_6^5 | j m \rangle &= (-1)^m \frac{32}{3} \sqrt{\frac{\pi}{1001}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j+6}^{-(m+5)} Y_6^5 Y_j^m \\ &= \frac{\sqrt{(j-m)(j-m-1)(j-m-2)(j-m-3)(j-m-4)(j-m-5)(j-m-6)(j-m-7)(j-m-8)(j-m-9)(j-m-10)(j+m)}}{(2j-9)(2j-7)(2j-5)(2j-3)(2j-1)\sqrt{(2j+1)(2j-11)}} \end{aligned} \quad (550)$$

$$V_6^{-5} = z(x - iy)^5$$

$$\begin{aligned} \langle j + 6 \ m - 5 | V_6^{-5} | jm \rangle &= (-1)^m \frac{32}{3} \sqrt{\frac{\pi}{1001}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j+6}^{-(m-5)} Y_6^{-5} Y_j^m \\ &= - \frac{\sqrt{(j-m+11)(j-m+10)(j-m+9)(j-m+8)(j-m+7)(j-m+6)(j-m+5)(j-m+4)(j-m+3)(j-m+2)(j-m+1)(j+m+1)}}{(2j+3)(2j+5)(2j+7)(2j+9)(2j+11)\sqrt{(2j+13)(2j+1)}} \end{aligned} \quad (551)$$

$$\begin{aligned} \langle j + 4 \ m - 5 | V_6^{-5} | jm \rangle &= (-1)^m \frac{32}{3} \sqrt{\frac{\pi}{1001}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j+4}^{-(m-5)} Y_6^{-5} Y_j^m \\ &= - \frac{(4j+6m-5)\sqrt{(j-m+9)(j-m+8)(j-m+7)(j-m+6)(j-m+5)(j-m+4)(j-m+3)(j-m+2)(j-m+1)(j+m)}}{(2j-1)(2j+3)(2j+5)(2j+7)(2j+11)\sqrt{(2j+9)(2j+1)}} \end{aligned} \quad (552)$$

$$\begin{aligned} \langle j + 2 \ m - 5 | V_6^{-5} | jm \rangle &= (-1)^m \frac{32}{3} \sqrt{\frac{\pi}{1001}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j+2}^{-(m-5)} Y_6^{-5} Y_j^m \\ &= 5 \cdot \frac{(j+3m-6)\sqrt{(j-m+7)(j-m+6)(j-m+5)(j-m+4)(j-m+3)(j-m+2)(j-m+1)(j+m)(j+m-1)(j-m-2)}}{(2j-3)(2j-1)(2j+3)(2j+7)(2j+9)\sqrt{(2j+5)(2j+1)}} \end{aligned} \quad (553)$$

$$\begin{aligned} \langle j \ m - 5 | V_6^{-5} | jm \rangle &= (-1)^m \frac{32}{3} \sqrt{\frac{\pi}{1001}} \int d\Omega \sin \theta Y_j^{-(m-5)} Y_6^{-5} Y_j^m \\ &= 10 \cdot \frac{(2m+5)\sqrt{(j-m+4)(j-m+3)(j-m+2)(j-m+1)(j+m)(j+m-1)(j-m-2)(j-m-3)}}{(2j-5)(2j-3)(2j-1)(2j+3)(2j+5)(2j+7)} \end{aligned} \quad (554)$$

$$\begin{aligned} \langle j - 2 \ m - 5 | V_6^{-5} | jm \rangle &= (-1)^m \frac{32}{3} \sqrt{\frac{\pi}{1001}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j-2}^{-(m-5)} Y_6^{-5} Y_j^m \\ &= 5 \cdot \frac{(j+3m+7)\sqrt{(j+m)(j+m-1)(j+m-2)(j+m-3)(j+m-4)(j+m-5)(j+m-6)(j-m+3)(j-m+2)(j-m+1)}}{(2j-7)(2j-5)(2j-1)(2j+3)(2j+5)\sqrt{(2j+1)(2j-3)}} \end{aligned} \quad (555)$$

$$\begin{aligned} \langle j - 4 \ m - 5 | V_6^{-5} | jm \rangle &= (-1)^m \frac{32}{3} \sqrt{\frac{\pi}{1001}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j-4}^{-(m-5)} Y_6^{-5} Y_j^m \\ &= - \frac{(4j-6m+9)\sqrt{(j+m)(j+m-1)(j+m-2)(j+m-3)(j+m-4)(j+m-5)(j+m-6)(j+m-7)(j+m-8)(j-m+1)}}{(2j-9)(2j-5)(2j-3)(2j-1)(2j+3)\sqrt{(2j+1)(2j-7)}} \end{aligned} \quad (556)$$

$$\begin{aligned} \langle j - 6 \ m - 5 | V_6^{-5} | jm \rangle &= (-1)^m \frac{32}{3} \sqrt{\frac{\pi}{1001}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j+6}^{-(m-5)} Y_6^{-5} Y_j^m \\ &= - \frac{\sqrt{(j+m)(j+m-1)(j+m-2)(j+m-3)(j+m-4)(j+m-5)(j+m-6)(j+m-7)(j+m-8)(j+m-9)(j+m-10)(j-m)}}{(2j-9)(2j-7)(2j-5)(2j-3)(2j-1)\sqrt{(2j+1)(2j-11)}} \end{aligned} \quad (557)$$



$$V_6^6 = (x + iy)^6$$

$$\begin{aligned} \langle j + 6 m + 6 | V_6^6 | j m \rangle &= (-1)^m 64 \sqrt{\frac{\pi}{3003}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j+6}^{-(m+6)} Y_6^6 Y_j^m \\ &= \frac{\sqrt{(j+m+12)(j+m+11)(j+m+10)(j+m+9)(j+m+8)(j+m+7)(j+m+6)(j+m+5)(j+m+4)(j+m+3)(j+m+2)(j+m+1)}}{(2j+3)(2j+5)(2j+7)(2j+9)(2j+11)\sqrt{(2j+13)(2j+1)}} \end{aligned} \quad (558)$$

$$\begin{aligned} \langle j + 4 m + 6 | V_6^6 | j m \rangle &= (-1)^m 64 \sqrt{\frac{\pi}{3003}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j+4}^{-(m+6)} Y_6^6 Y_j^m \\ &= -6 \cdot \frac{\sqrt{(j+m+10)(j+m+9)(j+m+8)(j+m+7)(j+m+6)(j+m+5)(j+m+4)(j+m+3)(j+m+2)(j+m+1)(j-m)(j-m-1)}}{(2j-1)(2j+3)(2j+5)(2j+7)(2j+11)\sqrt{(2j+9)(2j+1)}} \end{aligned} \quad (559)$$

$$\begin{aligned} \langle j + 2 m + 6 | V_6^6 | j m \rangle &= (-1)^m 64 \sqrt{\frac{\pi}{3003}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j+2}^{-(m+6)} Y_6^6 Y_j^m \\ &= 15 \cdot \frac{\sqrt{(j+m+8)(j+m+7)(j+m+6)(j+m+5)(j+m+4)(j+m+3)(j+m+2)(j+m+1)(j-m)(j-m-1)(j-m-2)(j-m-3)}}{(2j-3)(2j-1)(2j+3)(2j+7)(2j+9)\sqrt{(2j+5)(2j+1)}} \end{aligned} \quad (560)$$

$$\begin{aligned} \langle j m + 6 | V_6^6 | j m \rangle &= (-1)^m 64 \sqrt{\frac{\pi}{3003}} \int d\Omega \sin \theta Y_j^{-(m+6)} Y_6^6 Y_j^m \\ &= -20 \cdot \frac{\sqrt{(j+m+6)(j+m+5)(j+m+4)(j+m+3)(j+m+2)(j+m+1)(j-m)(j-m-1)(j-m-2)(j-m-3)(j-m-4)(j-m-5)}}{(2j-5)(2j-3)(2j-1)(2j+3)(2j+5)(2j+7)} \end{aligned} \quad (561)$$

$$\begin{aligned} \langle j - 2 m + 6 | V_6^6 | j m \rangle &= (-1)^m 64 \sqrt{\frac{\pi}{3003}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j-2}^{-(m+6)} Y_6^6 Y_j^m \\ &= 15 \cdot \frac{\sqrt{(j-m)(j-m-1)(j-m-2)(j-m-3)(j-m-4)(j-m-5)(j-m-6)(j-m-7)(j+m+4)(j+m+3)(j+m+2)(j+m+1)}}{(2j-7)(2j-5)(2j-1)(2j+3)(2j+5)\sqrt{(2j+1)(2j-3)}} \end{aligned} \quad (562)$$

$$\begin{aligned} \langle j - 4 m + 6 | V_6^6 | j m \rangle &= (-1)^m 64 \sqrt{\frac{\pi}{3003}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j-4}^{-(m+6)} Y_6^6 Y_j^m \\ &= -6 \cdot \frac{\sqrt{(j-m)(j-m-1)(j-m-2)(j-m-3)(j-m-4)(j-m-5)(j-m-6)(j-m-7)(j-m-8)(j-m-9)(j+m+1)(j+m+2)}}{(2j-9)(2j-5)(2j-3)(2j-1)(2j+3)\sqrt{(2j+1)(2j-7)}} \end{aligned} \quad (563)$$

$$\begin{aligned} \langle j - 6 m + 6 | V_6^6 | j m \rangle &= (-1)^m 64 \sqrt{\frac{\pi}{3003}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j+6}^{-(m+6)} Y_6^6 Y_j^m \\ &= \frac{\sqrt{(j-m)(j-m-1)(j-m-2)(j-m-3)(j-m-4)(j-m-5)(j-m-6)(j-m-7)(j-m-8)(j-m-9)(j-m-10)(j-m-11)}}{(2j-9)(2j-7)(2j-5)(2j-3)(2j-1)\sqrt{(2j+1)(2j-11)}} \end{aligned} \quad (564)$$

$$V_6^{-6} = (x - iy)^6$$

$$\begin{aligned} \langle j+6 \ m-6 | V_6^{-6} | jm \rangle &= (-1)^m 64 \sqrt{\frac{\pi}{3003}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j+6}^{-(m-6)} Y_6^{-6} Y_j^m \\ &= \frac{\sqrt{(j-m+12)(j-m+11)(j-m+10)(j-m+9)(j-m+8)(j-m+7)(j-m+6)(j-m+5)(j-m+4)(j-m+3)(j-m+2)(j-m+1)}}{(2j+3)(2j+5)(2j+7)(2j+9)(2j+11)\sqrt{(2j+13)(2j+1)}} \end{aligned} \quad (565)$$

$$\begin{aligned} \langle j+4 \ m-6 | V_6^{-6} | jm \rangle &= (-1)^m 64 \sqrt{\frac{\pi}{3003}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j+4}^{-(m-6)} Y_6^{-6} Y_j^m \\ &= -6 \cdot \frac{\sqrt{(j-m+10)(j-m+9)(j-m+8)(j-m+7)(j-m+6)(j-m+5)(j-m+4)(j-m+3)(j-m+2)(j-m+1)(j+m)(j+m-1)}}{(2j-1)(2j+3)(2j+5)(2j+7)(2j+11)\sqrt{(2j+9)(2j+1)}} \end{aligned} \quad (566)$$

$$\begin{aligned} \langle j+2 \ m-6 | V_6^{-6} | jm \rangle &= (-1)^m 64 \sqrt{\frac{\pi}{3003}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j+2}^{-(m-6)} Y_6^{-6} Y_j^m \\ &= 15 \cdot \frac{\sqrt{(j-m+8)(j-m+7)(j-m+6)(j-m+5)(j-m+4)(j-m+3)(j-m+2)(j-m+1)(j+m)(j+m-1)(j+m-2)(j+m-3)}}{(2j-3)(2j-1)(2j+3)(2j+7)(2j+9)\sqrt{(2j+5)(2j+1)}} \end{aligned} \quad (567)$$

$$\begin{aligned} \langle j \ m-6 | V_6^{-6} | jm \rangle &= (-1)^m 64 \sqrt{\frac{\pi}{3003}} \int d\Omega \sin \theta Y_j^{-(m-6)} Y_6^{-6} Y_j^m \\ &= -20 \cdot \frac{\sqrt{(j-m+6)(j-m+5)(j-m+4)(j-m+3)(j-m+2)(j-m+1)(j+m)(j+m-1)(j+m-2)(j+m-3)(j+m-4)(j+m-5)}}{(2j-5)(2j-3)(2j-1)(2j+3)(2j+5)(2j+7)} \end{aligned} \quad (568)$$

$$\begin{aligned} \langle j-2 \ m-6 | V_6^{-6} | jm \rangle &= (-1)^m 64 \sqrt{\frac{\pi}{3003}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j-2}^{-(m-6)} Y_6^{-6} Y_j^m \\ &= 15 \cdot \frac{\sqrt{(j+m)(j+m-1)(j+m-2)(j+m-3)(j+m-4)(j+m-5)(j+m-6)(j+m-7)(j-m+4)(j-m+3)(j-m+2)(j-m+1)}}{(2j-7)(2j-5)(2j-1)(2j+3)(2j+5)\sqrt{(2j+1)(2j-3)}} \end{aligned} \quad (569)$$

$$\begin{aligned} \langle j-4 \ m-6 | V_6^{-6} | jm \rangle &= (-1)^m 64 \sqrt{\frac{\pi}{3003}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j-4}^{-(m-6)} Y_6^{-6} Y_j^m \\ &= -6 \cdot \frac{\sqrt{(j+m)(j+m-1)(j+m-2)(j+m-3)(j+m-4)(j+m-5)(j+m-6)(j+m-7)(j+m-8)(j+m-9)(j-m+1)(j-m+2)}}{(2j-9)(2j-5)(2j-3)(2j-1)(2j+3)\sqrt{(2j+1)(2j-7)}} \end{aligned} \quad (570)$$

$$\begin{aligned} \langle j-6 \ m-6 | V_6^{-6} | jm \rangle &= (-1)^m 64 \sqrt{\frac{\pi}{3003}} \int d\Omega \sin \theta Y_{j+6}^{-(m-6)} Y_6^{-6} Y_j^m \\ &= \frac{\sqrt{(j+m)(j+m-1)(j+m-2)(j+m-3)(j+m-4)(j+m-5)(j+m-6)(j+m-7)(j+m-8)(j+m-9)(j+m-10)(j+m-11)}}{(2j-9)(2j-7)(2j-5)(2j-3)(2j-1)\sqrt{(2j+1)(2j-11)}} \end{aligned} \quad (571)$$

### 6.3 統計性と期待値同士の関係

これは本論とは無関係であるが一応書き添えたい。フェルミ統計とボーズ統計とがあるパラメータ（ここでは一般的な量である温度を用いる）で変わるときその期待値には普遍的な量が現れる。これは数学的な事実から導かれることである。（議論の中で用いる級数展開の原点の選び方が任意なので科学ポテンシャル、フェルミ準位は0としている）

調和級数と交代級数はゼータ関数  $\zeta(n)$  とイータ関数  $\eta(n)$  で次のように表現される。（ $\Gamma(n)$  はガンマ関数である）

$$\zeta(n) = 1 + \frac{1}{2^n} + \frac{1}{3^n} + \frac{1}{4^n} + \cdots = \sum_p \frac{1}{p^n} = \frac{1}{\Gamma(n)} \int_0^\infty \frac{x^{n-1}}{e^x - 1} dx \quad (572)$$

$$\eta(n) = 1 - \frac{1}{2^n} + \frac{1}{3^n} - \frac{1}{4^n} + \cdots = \sum_p \frac{(-1)^{p-1}}{p^n} = \frac{1}{\Gamma(n)} \int_0^\infty \frac{x^{n-1}}{e^x + 1} dx \quad (573)$$

ボーズ粒子とフェルミ粒子に関する物理量  $\mathcal{A}$  の期待値  $\langle \mathcal{A} \rangle_b$ 、 $\langle \mathcal{A} \rangle_f$  は状態密度  $N$  と分布関数  $n$  を用いて次のようになる。 $n_b(x) = 1/(e^x - 1)$ 、 $n_f(x) = 1/(e^x + 1)$  である。

$$\langle \mathcal{A} \rangle_b = \int_0^\infty \mathcal{A}\left(\frac{\epsilon}{k_B T}\right) N_b\left(\frac{\epsilon}{k_B T}\right) n_b\left(\frac{\epsilon}{k_B T}\right) d\epsilon \quad (574)$$

$$\langle \mathcal{A} \rangle_f = \int_0^\infty \mathcal{A}\left(\frac{\epsilon}{k_B T}\right) N_f\left(\frac{\epsilon}{k_B T}\right) n_f\left(\frac{\epsilon}{k_B T}\right) d\epsilon \quad (575)$$

ゼータ関数  $\zeta(n)$  とイータ関数  $\eta(n)$  は次の恒等式で結ばれる。

$$\eta(n) = \sum_{p=1}^{\infty} \frac{(-1)^{p-1}}{p^n} = \sum_{p=1}^{\infty} \frac{1}{p^n} - 2 \sum_{p=1}^{\infty} \frac{1}{(2p)^n} = (1 - 2^{1-n}) \zeta(n) \quad (576)$$

それぞれの量を次のような級数展開した一番低次の項を取り出して考えると

$$\mathcal{A} = \sum_n \mathcal{A}^{(n)} \left(\frac{\epsilon}{k_B T}\right)^n, \quad N_{f,b} = \sum_s N_{f,b}^{(s)} \left(\frac{\epsilon}{k_B T}\right)^s \quad (577)$$

$$\langle \mathcal{A} \rangle_b \sim \mathcal{A}^{(n)} N_b^{(s)} \Gamma(n+s+1) \zeta(n+s+1) \quad (578)$$

$$\langle \mathcal{A} \rangle_f \sim \mathcal{A}^{(n)} N_f^{(s')} \Gamma(n+s'+1) \eta(n+s'+1) \quad (579)$$

$\langle \mathcal{A} \rangle / N^{(s)} \equiv \langle \bar{\mathcal{A}} \rangle$  と定める。統計性が変わる前後で粒子の状態密度の関数系の変化が無視できるとすると  $s = s'$  として

$$\langle \bar{\mathcal{A}} \rangle_b / \langle \bar{\mathcal{A}} \rangle_f = \zeta(n + s + 1) / \eta(n + s + 1) = \frac{2^{n+s}}{2^{n+s} - 1} \quad (580)$$

すなわち統計性が変わる前後で物理量は現実的に連続的に繋がることはほぼ有り得ないと結論される。

## 6.4 Sr<sub>4</sub>IrO<sub>6</sub> の構造解析結果

### *Experimental*

#### Data Collection

A black block crystal of IrO<sub>6</sub>Sr<sub>4</sub> having approximate dimensions of 0.100 x 0.100 x 0.100 mm was mounted on a glass fiber. All measurements were made on a Rigaku R-Axis RAPID diffractometer using graphite monochromated Mo-K $\alpha$  radiation.

The crystal-to-detector distance was 127.40 mm.

Cell constants and an orientation matrix for data collection corresponded to a R-centered trigonal cell (laue class:  $\bar{3}m1$ ) with dimensions:

$$\begin{aligned} a &= 9.75699 \text{ \AA} & \alpha &= 89.94460^\circ \\ c &= 11.85080 \text{ \AA} \\ V &= 977.38698 \text{ \AA}^3 \end{aligned}$$

For  $Z = 6$  and F.W. = 638.70, the calculated density is 6.510 g/cm<sup>3</sup>. Based on the reflection conditions of:

$$\begin{aligned} \text{hkil: } & -h+k+l = 3n \\ \text{h-h0l: } & l = 2n \end{aligned}$$

packing considerations, a statistical analysis of intensity distribution, and the successful solution and refinement of the structure, the space group was determined to be:

R-3c(h) (#167)

The data were collected at a temperature of  $23 \pm 1^\circ\text{C}$  to a maximum  $2\theta$  value of  $54.9^\circ$ . A total of 44 oscillation images were collected. A sweep of data was done using  $\omega$  scans from  $130.0$  to  $135.0^\circ$  in  $5.00^\circ$  step, at  $\chi=45.0^\circ$  and  $\phi = 0.0^\circ$ . The exposure rate was 700.2 [sec./ $^\circ$ ]. A second sweep was performed using  $\omega$  scans from  $135.0$  to  $140.0^\circ$  in  $5.00^\circ$  step, at  $\chi=45.0^\circ$  and  $\phi = 0.0^\circ$ . The exposure rate was 700.2 [sec./ $^\circ$ ]. Another sweep was performed using  $\omega$  scans from  $140.0$  to  $145.0^\circ$  in  $5.00^\circ$  step, at  $\chi=45.0^\circ$  and

$\phi = 0.0^\circ$ . The exposure rate was 700.2 [sec./ $^\circ$ ]. Another sweep was performed using  $\omega$  scans from 145.0 to 150.0 $^\circ$  in 5.00 $^\circ$  step, at  $\chi=45.0^\circ$  and  $\phi = 0.0^\circ$ . The exposure rate was 700.2 [sec./ $^\circ$ ]. Another sweep was performed using  $\omega$  scans from 150.0 to 155.0 $^\circ$  in 5.00 $^\circ$  step, at  $\chi=45.0^\circ$  and  $\phi = 0.0^\circ$ . The exposure rate was 700.2 [sec./ $^\circ$ ]. Another sweep was performed using  $\omega$  scans from 155.0 to 160.0 $^\circ$  in 5.00 $^\circ$  step, at  $\chi=45.0^\circ$  and  $\phi = 0.0^\circ$ . The exposure rate was 700.2 [sec./ $^\circ$ ]. Another sweep was performed using  $\omega$  scans from 160.0 to 165.0 $^\circ$  in 5.00 $^\circ$  step, at  $\chi=45.0^\circ$  and  $\phi = 0.0^\circ$ . The exposure rate was 700.2 [sec./ $^\circ$ ]. Another sweep was performed using  $\omega$  scans from 165.0 to 170.0 $^\circ$  in 5.00 $^\circ$  step, at  $\chi=45.0^\circ$  and  $\phi = 0.0^\circ$ . The exposure rate was 700.2 [sec./ $^\circ$ ]. Another sweep was performed using  $\omega$  scans from 170.0 to 175.0 $^\circ$  in 5.00 $^\circ$  step, at  $\chi=45.0^\circ$  and  $\phi = 0.0^\circ$ . The exposure rate was 700.2 [sec./ $^\circ$ ]. Another sweep was performed using  $\omega$  scans from 175.0 to 180.0 $^\circ$  in 5.00 $^\circ$  step, at  $\chi=45.0^\circ$  and  $\phi = 0.0^\circ$ . The exposure rate was 700.2 [sec./ $^\circ$ ]. The crystal-to-detector distance was 127.40 mm. Readout was performed in the 0.100 mm pixel mode.

#### Data Reduction

Of the 2606 reflections were collected, where 252 were unique ( $R_{\text{int}} = 0.1653$ ); equivalent reflections were merged.

The linear absorption coefficient,  $\mu$ , for Mo-K $\alpha$  radiation is 528.622 cm $^{-1}$ . An empirical absorption correction was applied which resulted in transmission factors ranging from 0.001 to 0.005. The data were corrected for Lorentz and polarization effects. A correction for secondary extinction<sup>1</sup> was applied (coefficient = 0.000230).

#### Structure Solution and Refinement

The structure was solved by direct methods<sup>2</sup> and expanded using Fourier techniques. The non-hydrogen atoms were refined anisotropically. The final cycle of full-matrix least-squares refinement<sup>3</sup> on  $F^2$  was based on 252 observed reflections and 20 variable parameters and converged (largest parameter shift was 0.00 times its esd) with unweighted and weighted agreement factors of:

$$R1 = \sum |IF_{\text{ol}} - IF_{\text{cl}}| / \sum IF_{\text{ol}} = 0.0686$$

$$wR2 = [\sum (w (F_o^2 - F_c^2)^2) / \sum w(F_o^2)^2]^{1/2} = 0.1720$$

The goodness of fit<sup>4</sup> was 1.13. Unit weights were used. Plots of  $\sum w (|F_o| - |F_c|)^2$  versus  $|F_o|$ , reflection order in data collection,  $\sin \theta/\lambda$  and various classes of indices showed no unusual trends. The maximum and minimum peaks on the final difference Fourier map corresponded to 12.09 and -5.51 e<sup>-</sup>/Å<sup>3</sup>, respectively.

Neutral atom scattering factors were taken from International Tables for Crystallography (IT), Vol. C, Table 6.1.1.4<sup>5</sup>. Anomalous dispersion effects were included in F<sub>calc</sub><sup>6</sup>; the values for  $\Delta f'$  and  $\Delta f''$  were those of Creagh and McAuley<sup>7</sup>. The values for the mass attenuation coefficients are those of Creagh and Hubbell<sup>8</sup>. All calculations were performed using the CrystalStructure<sup>9</sup> crystallographic software package except for refinement, which was performed using SHELXL2013<sup>10</sup>.

### References

(1) Larson, A.C. (1970), *Crystallographic Computing*, 291-294. F.R. Ahmed, ed. Munksgaard, Copenhagen (equation 22, with V replaced by the cell volume).

(2) SIR2011: Burla, M. C., Caliandro, R., Camalli, M., Carrozzini, B., Cascarano, G. L., Giacovazzo, C., Mallamo, M., Mazzone, A., Polidori, G. and Spagna, R. (2012). *J. Appl. Cryst.* 45, 357-361.

(3) Least Squares function minimized: (SHELXL2013)

$$\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 \quad \text{where } w = \text{Least Squares weights.}$$

(4) Goodness of fit is defined as:

$$[\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (N_o - N_v)]^{1/2}$$

where:  $N_o$  = number of observations  
 $N_v$  = number of variables

- (5) International Tables for Crystallography, Vol.C (1992). Ed. A.J.C. Wilson, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Netherlands, Table 6.1.1.4, pp. 572.
- (6) Ibers, J. A. & Hamilton, W. C.; *Acta Crystallogr.*, 17, 781 (1964).
- (7) Creagh, D. C. & McAuley, W.J. ; "International Tables for Crystallography", Vol C, (A.J.C. Wilson, ed.), Kluwer Academic Publishers, Boston, Table 4.2.6.8, pages 219-222 (1992).
- (8) Creagh, D. C. & Hubbell, J.H.; "International Tables for Crystallography", Vol C, (A.J.C. Wilson, ed.), Kluwer Academic Publishers, Boston, Table 4.2.4.3, pages 200-206 (1992).
- (9) CrystalStructure 4.1: Crystal Structure Analysis Package, Rigaku Corporation (2000-2014). Tokyo 196-8666, Japan.
- (10) SHELXL2013: Sheldrick, G. M. (2008). *Acta Cryst.* A64, 112-122.



## EXPERIMENTAL DETAILS

### A. Crystal Data

Empirical Formula	IrO <sub>6</sub> Sr <sub>4</sub>
Formula Weight	638.70
Crystal Color, Habit	black, block
Crystal Dimensions	0.100 X 0.100 X 0.100 mm
Crystal System	trigonal
Lattice Type	R-centered
Lattice Parameters	a = 9.75699 Å c = 11.85080 Å V = 977.38698 Å <sup>3</sup>
Space Group	R-3c (#167)
Z value	6
D <sub>calc</sub>	6.510 g/cm <sup>3</sup>
F <sub>000</sub>	1662.00
μ(MoKα)	528.622 cm <sup>-1</sup>

### C. Structure Solution and Refinement

Structure Solution	Direct Methods (SIR2011)
Refinement	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Function Minimized	$\Sigma w (F_o^2 - F_c^2)^2$
Least Squares Weights	$w = 1 / [ \sigma^2(F_o^2) + (0.0689 \cdot P)^2 + 577.4957 \cdot P ]$ where $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2F_c^2) / 3$
$2\theta_{\text{max}}$ cutoff	54.9°
Anomalous Dispersion	All non-hydrogen atoms
No. Observations (All reflections)	252
No. Variables	20
Reflection/Parameter Ratio	12.60
Residuals: R1 ( $I > 2.00\sigma(I)$ )	0.0686
Residuals: R (All reflections)	0.0753
Residuals: wR2 (All reflections)	0.1720
Goodness of Fit Indicator	1.132
Max Shift/Error in Final Cycle	0.000
Maximum peak in Final Diff. Map	12.09 e <sup>-</sup> /Å <sup>3</sup>
Minimum peak in Final Diff. Map	-5.51 e <sup>-</sup> /Å <sup>3</sup>

## 参考文献

- [1] Witczak-Krempa, G., Baek Kim, Y., Leon Balents, Annual Review of Condensed Matter Physics, Vol. 5:57-82 (2014).
- [2] Peter Rennert, Phys. Rev. B **48** 13559 (1993).
- [3] 阿波賀邦夫、横山 利彦、小谷正博 (2012) . 大学院講義、物理化学第 2 版 III 固体の化学と物性 東京化学同人
- [4] 橋爪弘雄、岩住俊明 (2007) . 放射光 X 線磁気分光と散乱 アイシーピー
- [5] 原著 Wendell T. Hill, III and Chi H. Lee 翻訳 廣瀬千秋 (2007) 光と物質の相互作用 外部場の中の原子・分子の挙動と非線形光学 エヌ・ティー・エス
- [6] Jeroen van den Brink and Michel van veenendaal, Synchrotron radiation newS, Vol. 25, No. 4, 2012
- [7] B. J. Kim, Hosub Jin, S. J. Moon, J.-Y. Kim, B.-G. Park, C. S. Leem, Jaejun Yu, T. W. Noh, C. Kim, S.-J. Oh, J.-H. Park, V. Durairaj, G. Cao, and E. Rotenberg, Phys. Rev. Lett. **101**, 076402 (2008).
- [8] Yasuyuki Hirata, Kenya Ohgushi, Jun-ichi Yamaura, Hiroyuki Ohsumi, Soshi Takeshita, Masaki Takata and Taka-hisa Arima, Phys. Rev. B **87**, 161111(R) (2013).
- [9] M. Moretti Sala, K. Ohgushi, A. Al-Zein, Y. Hirata, G. Monaco and M. Krisch., Phys. Rev. Lett. **112**, 176402 (2014)
- [10] TORU MORIYA Phys. Rev. **120**, 91, 1960 APS.
- [11] "Realistic Modeling of Strongly Correlated Electron Systems" Georg Keller (2005) Logos
- [12] Feng Ye, Songxue Chi, Bryan C. Chakoumakos, Jaime A. Fernandez-Baca, Tongfei Qi and G. Cao, Phys. Rev. B **87**, 140406(R) (2013).
- [13] Jungho Kim, D. Casa, M. H. Upton, T. Gog, Young-June Kim, J. F. Mitchell, M. van Veenendaal, M. Daghofer, J. van den Brink, G. Khaliullin, B. J. Kim., Phys. Rev. Lett. **108**, 177003 (2012).
- [14] K. Ishii, I. Jarrige, M. Yoshida, K. Ikeuchi, J. Mizuki, K. Ohashi, T. Takayama, J. Matsuno and H. Takagi, Phys. Rev. B **83**, 115121 (2011).
- [15] M. Moretti Sala, M. Rossi, S. Boseggia, J. Akimitsu, N. B. Brookes, M. Isobe, M. Minola, H. Okabe, H. M. Rnnow, L. Simonelli, D. F. McMorrow and G. Monaco, Phys. Rev. B **89**, 121101(R) (2014).
- [16] Jungho Kim, M. Daghofer, A.H. Said, T. Gog, J. van den Brink, G. Khaliullin, .J. Kim., Nat. Commun. **5**:4453 doi: 10.1038 ncomms5453 (2014).
- [17] K. Matsuhira, M. Wakeshima, Y. Hinatsu, and S. Takagi, Journal of the Physical Society of Japan **80**, 094701 (2011).
- [18] K. Ueda, J. Fujioka, Y. Takahashi, T. Suzuki, S. Ishiwata, Y. Taguchi and Y. Tokura Phys. Rev. Lett. **109**, 136402 (2012)
- [19] S. Zhao, J. M. Mackie, D. E. MacLaughlin, O. O. Bernal, J. J. Ishikawa, Y. Ohta, and S. Nakatsuji, Phys. Rev. B **83**, 180402 (2011).
- [20] J. J. Ishikawa, E. C. T. O' Farrell, and S. Nakatsuji, Phys. Rev. B **85**, 245109 (2012).

- [21] A S Wills, M E Zhitomirsky, B Canals, J P Sanchez, P Bonville, P Dalmas de Re otier and A Yaouanc, *J. Phys.: Condens. Matter* **18** (2006) L37-L42.
- [22] Keisuke TOMIYASU, Kazuyuki MATSUHIRA, Kazuaki IWASA, Masanori WATAHIKI, Seishi TAKAGI, Makoto WAKESHIMA, Yukio HINATSU, Makoto YOKOYAMA, Kenji OHYAMA, and Kazuyoshi YAMADA, *JPSJ* **81** (2012) 034709.
- [23] H. Sagayama, D. Uematsu, T. Arima, K. Sugimoto, J.J. Ishikawa, E. O'Farrell and S. Nakatsuiji, *Phys. Rev. B* **87**, 100403 (2013).
- [24] Hiroshi Shinaoka, Shintaro Hoshino, Matthias Troyer, and Philipp Werner., *Phys. Rev. Lett.* **115**, 156401 (2015)
- [25] Vamshi M Katsukuri, S Nishimoto, V Yushankhai, A Stoyanova, H Kandpal, Sungkyun Choi, R Coldea, I Rousochatzakis, L Hozoi and Jeroen van der Brink., *New Journal of Physics* **16**, (2014) 013056
- [26] Yoshihiko Okamoto, Minoru Nohara, Hiroko Aruga-Katori and Hidenori Takagi., *Phys. Rev. Lett.* **99**, 137207 (2007)
- [27] Michael Becker, Maria Hermanns, Bela Bauer, Markus Garst, and Simon Trebst., *Phys. Rev. B* **91**, 155135 (2015)
- [28] Matthew J. Davis, Mark D. Smith and Hans-Conrad zur Loye. *Acta Cryst.* **C57**, 1234-1236 (2001)
- [29] Nanu Segal, Jaap F. Vente, Timothy S. Bush and Peter D. Battle., *J. Mater. Chem.*, 1996, **6**(3), 395-401(1996)
- [30] I. Franke, P. J. Baker, S. J. Blundell, T. Lancaster, W. Hayes, F. L. Pratt and G. Cao, *Phys. Rev. B* **83**, 094416 (2011)
- [31] S. Calder, G.-X. Cao, S. Okamoto, J. W. Kim, V. R. Cooper, Z. Gai, B. C. Sales, M. D. Lumsden, D. Mandrus and A. D. Christianson *Phys. Rev. B* **89**, 081104(R) (2014)
- [32] S. Calder, L. Li, S. Okamoto, Y. Choi, R. Mukherjee, D. Haskel and D. Mandrus., *Phys. Rev. B* **92**, 180413(R) (2015).
- [33] 伊藤泰司 他 (1998) . 物質と材料の基本化学 共立出版
- [34] 日本化学会編 (1997) . ペロブスカイト関連化合物ー機能の宝庫 (季刊化学総説 (No.32)) 学会出版センター
- [35] 日本化学会 (1999) . 実験化学講座 16 無機化合物 丸善
- [36] Jasmine N. Millican, Robin T. Macaluso, Satoru Nakatsuji, Yo Machida, Yoshiteru, Julia Y. Chan, *Materials Research Bulletin* 42 928-934 (2007).
- [37] V. E. DMITRIENKO., *Acta Cryst.* (1983). **A39**, 29-35
- [38] Anthony V. Powell, Peter D. Battle and Jon G. Gore., *Acta. Cryst.* **C49**, 852-854 (1993).
- [39] Shoichi Nagata, Nobuhiro Matsumoto, Yoshiaki Kato, Takao Furubayashi, Takehiko Matsumoto, Jean Pierre Sanchez and Paul Vulliet., *Phys. Rev. B* **49**, 21 (1998).
- [40] Brendan F. Phelan, Jason Krizan, Weiwei Xie, Quinn Gibson, and R. J. Cava, *Phys. Rev. B* **91**, 155117 (2015).

- [41] Fumiyuki Ishii, Yo Pierre Mizuta, Takehiro Kato, Taisuke Ozaki, Hongming Weng and Shigeki Onoda, *JPSJ* **84**, 073703 (2015).
- [42] M. C. Shapiro, Scott C. Riggs, M. B. Stone, C. R. de la Cruz, S. Chi, A. A. Podlesnyak and I. R. Fisher, *Phys. Rev. B* **85**, 214434 (2012).
- [43] Songrui Zhao, J. M. Mackie, D. E. MacLaughlin, O. O. Bernal, J. J. Ishikawa, Y. Ohta and S. Nakatsuji, *Phys. Rev. B* **83**, 180402(R) (2011).
- [44] [https://www.ifj.edu.pl/msd/rozprawy\\_dr/rozpr\\_Blasiak.pdf](https://www.ifj.edu.pl/msd/rozprawy_dr/rozpr_Blasiak.pdf)
- [45] "On angular Momentum" Julian Schwinger (2015) Dover Publications
- [46] Masatoshi Yamamura, Toru Suzuki and Hiroshi Ichihashi, *Progress of Theoretical Physics*, Vol. 60, No.1 (1978).
- [47] <http://www.colorado.edu/engineering/cas/courses.d/NFEM.d/NFEM.AppA.d/NFEM.AppA.pdf>.
- [48] [https://www.physik.tu-dresden.de/~timm/personal/teaching/thmag\\_w09/lecturenotes.pdf](https://www.physik.tu-dresden.de/~timm/personal/teaching/thmag_w09/lecturenotes.pdf).
- [49] <https://uwaterloo.ca/institute-for-quantum-computing/sites/ca.institute-for-quantum-computing/files/uploads/files/lecture-6.pdf>.
- [50] [http://www.th.phys.titech.ac.jp/~oka/lectures/Other\\_lectures/Rotational\\_group](http://www.th.phys.titech.ac.jp/~oka/lectures/Other_lectures/Rotational_group).
- [51] J. A. Gaunt, *Roy. Soc. Proc.*, vol27, p.63 (1878).
- [52] Michael A. Morrison and Gregory A. Parker, *Aust. J. Phys.*, **40** 465-497 (1987).
- [53] ROBIN P. SHERMAN and ROGER GRINTER, *Journal of Molecular Structure (Theorem)*, **135** 127-133 (1986).

## 7 謝辞

本研究は大変多くの方々からのご指導と支援によって進めることができました。

指導教員である有馬孝尚教授には懇切丁寧なご教授によりの確に誤りを正していただき、まとまった結果を得ることができました。国内の物理学会だけでなく磁性の国際学会でも発表機会を与えていただきました。

副指導教員である永長直人教授には、解析に関する指摘を始め、数々のご意見のお陰で修論の成果を形にすることができました。深く感謝申し上げます。

博士論文を審査していただいた岡本博教授、岡本敏宏准教授、吉信淳教授、求幸年教授には有益なご意見を頂きました。深く感謝申し上げます。

本研究室の阿部伸行助教には基本的な試料作製の方法や装置の扱い方等をご指導いただきました。新しい実験の試行に関しては的確に器具を組み合わせて実験ができるように工夫してくださいました。実験に必要な参考文献もその都度教えていただきました。深く感謝申し上げます。

PhotonFactory の職員である中尾裕紀准教授、佐賀山基さん、山崎裕一さんには実験の際、大変お世話になりました。深く感謝申し上げます。

SPring-8 の実験においては水木純一郎教授、高木英典教授、石井賢治博士、吉田雅洋さん、杉本 邦久さんには大変お世話になりました。深く感謝申し上げます。

物性研の中辻知教授、中辻研の石川殉さん、E.O'Farrell さんの提供していただいた単結晶試料によって多くの有益な成果を得ることができました。深く感謝申し上げます。

秘書の高峯悦子さん、上村美江子さんには旅費の管理や諸々の事務などで大変お世話になりました。卒業されていった方を始め、現在他の研究室に移られた方々も含め、有馬研の学生の皆様に日々支えられ大変感謝しています。本当にありがとうございます。

最後になりましたが、研究生活を様々な面で支えてくれた両親、家族に対する筆舌に尽くしがたいほどの感謝を記して本稿の結びとさせていただきます。