N–维库仑–施图尔姆函数与非整数量子数。

阿里·巴˘格吉*Computational and Gravitational Physics Laboratory,
Department of Physics, Faculty of Science, Pamukkale University, Denizli, Turkey

库仑–施图尔姆函数是完备且正交归一的，并包含连续态的全谱。受边界条件与正交归一条件的约束，它们被限制为量子数的整数值。Ba˘gcı–霍根指数–型轨道通过将量子数推广到分数阶，消除了这一限制。

推导了 N–维Ba˘gcı–霍根轨道的微分方程。结果表明，库仑–施图尔姆函数满足这些方程的一个特例。此外，古塞诺夫的 Ψ^{α}–指数型轨道被认定为具有平移维数参数 α的 N–维库仑–施图尔姆函数，而并非加权希尔伯特空间中一组独立的完备正交归一基。

Ke关键词： Ba˘gcı–Hoggan ETO、库仑–Sturmian 函数、分数量子数

arXiv:2602.01704v1 [quant-ph] 2 Feb 2026

Ba˘gcı–Hoggan 完备正交指数–型轨道（BH–ETOs）[1]源自狄拉克方程在非 [2] 相对论–极限下的解。它们表示为：

$$\mathcal{R}^{\nu}_{n^*l^*}(\zeta,r)=\mathcal{N}^{\nu}_{n^*l^*}(\zeta)\times(2\zeta r)^{l^*+\nu-1}e^{-\zeta r}\mathcal{L}^{2l^*+2\nu}_{n^*-l^*-\nu}(2\zeta r) \quad (1)$$

这里， $0<\nu\leq 1$，参数上方的星号（如 x^*）表示这些参数属于实数集（$x\in\mathbb{R}$）。 $\mathcal{N}^{\nu}_{n^*l^*}$ 为归一化常数。它们表示为：

$$\mathcal{N}^{\nu}_{n^*l^*}(\zeta)=\left[\frac{(2\zeta)^3\,\Gamma\left[n^*-l^*-\nu+1\right]}{\Gamma\left[n^*+l^*+\nu+1\right]}\right]^{1/2} \quad (2)$$

$\mathcal{L}^{p^*}_{q^*-p^*}$ 为广义拉盖尔多项式，满足以下正交关系：

$$\int_0^{\infty}(2\zeta r)^{p^*}e^{-2\zeta r}\mathcal{L}^{p^*}_{q^*-p^*}(2\zeta r)\,\mathcal{L}^{p'^*}_{q'^*-p'^*}(2\zeta r)\,dr=\frac{\Gamma\left[q^*+1\right]}{\Gamma\left[q^*-p^*+1\right]}\delta_{q^*-p^*,q'^*-p'^*}. \quad (3)$$

BH–ETOs来自由Infeld和Hull [3] 使用因式分解法所表述的开普勒问题。由此得到一种紧凑的解析表示 [1]，其方法是借助分数阶微积分将伴随拉盖尔多项式推广到非整数阶 [4], ，其中引入过渡拉盖尔多项式，作为伴随拉盖尔多项式与广义拉盖尔多项式之间的中间形式。随后通过这一形式体系完成了BH–ETOs的完整解析推导。与Guseinov的 Ψ^{α}–ETOs [5], 相类似，BH–ETOs定义在加权希尔伯特空间中 $L^2_{r^{\alpha}}(\mathbb{R}^3)$ [6] as,

$$\mathcal{R}^{\alpha\nu}_{n^*l^*}(\zeta,r)=\mathcal{N}^{\alpha\nu}_{n^*l^*}(\zeta)\times(2\zeta r)^{l^*+\nu-1}e^{-\zeta r}\mathcal{L}^{2l^*+2\nu-\alpha}_{n^*-l^*-\nu}(2\zeta r) \quad (4)$$

由BH–ETOs张成的函数空间超越了标准希尔伯特空间，这可能需要引入适当的希尔伯特–索博列夫空间。对于每一类BH–ETOs，都指定了相应的离散化方案，且相关轨道张成一个索博列夫空间 [7]。

Ψ^{α}–ETOs 的微分方程首先依据 Guseinov [8]，利用以下拉盖尔多项式关系推导得出：

$$\frac{d}{dx}\mathcal{L}^{p^*}_{q^*-p^*}(x)=\mathcal{L}^{p^*+1}_{q^*-p^*-1}(x), \quad (5)$$

and,

$$x\frac{d^2}{dx^2}\mathcal{L}^{p^*}_{q^*-p^*}(x)+(p^*+1-x)\frac{d}{dx}\mathcal{L}^{p^*}_{q^*-p^*}(x)+(q^*-p^*)\mathcal{L}^{p^*}_{q^*-p^*}(x)=0 \quad (6)$$

对于标准库仑–施图尔米函数和 Ψ^{α}–指数型轨道， $p^*=p$， $q^*=q$， $\{p,q\}\in\mathbb{N}_0$。然而，所得形式对应于对变量–相关项与常数项的不当分离，从而掩盖了库仑–施图尔米函数的真实性质。这一问题的根源在于，在推导微分方程（Guseinov， 2012 [8]）之前过早应用了单–中心展开方法（Guseinov， 2002 [5]）。 Ψ^{α}–指数型轨道受到了相当多的批评 [9–13], 其中一些关切主要针对希尔伯特空间表示和收敛特性 [9–11], ，其前提是认为参数 α 是可观测量或变分参数。作者 [12, 13] 最近已证实， α 既不是可观测量，也不适合作为变分参数。

本文指出，Guseinov 在加权希尔伯特空间中构造完备正交函数集的方法，只是表示库仑–Sturmian 函数的另一种途径

* abagci@pau.edu.tr

N–维空间 [14–16]。这里唯一的区别在于，以三–维情形作为参考。研究表明，BH–ETO 不存在这类缺陷，并为库仑–Sturmian 函数推广到非整数 量子数提供了适当的–推广。这是通过考察 Dirac–库仑方程的非–相对论极限实现的，其解即为 BH–ETO。

Ψ^{α}–当$\nu=1$时，ETOs 是方程（4）的一个特例。将 $p=2l+2-\alpha$、 $q=n+l+1-\alpha$和 $x=2\zeta r$ 代入方程（6 中给出的拉盖尔多项式微分方程，经过直接代数运算可确认， Ψ^{α}-ETOs 的微分方程可化简为文献 [8]中所报告的形式：$\mathcal{R}^{\alpha}_{nl}(x)\equiv\mathcal{R}^{\alpha}_{nl}$,

$$x\frac{d^2}{dx^2}\mathcal{R}^{\alpha}_{nl}+(3-\alpha)\frac{d}{dx}\mathcal{R}^{\alpha}_{nl}+\left[n+(1-\alpha)\left(\frac{1}{2}-\frac{l}{x}\right)-\frac{l(l+1)}{x}-\frac{x}{4}\right]\mathcal{R}^{\alpha}_{nl}=0. \quad (7)$$

方程（7）中给出的微分方程无法直接推广到相对论情形，因为它对变量–相关项与常数项进行了不恰当的分离。任何一致的重新排列都必须与库仑–Sturmian 微分方程相容，并兼顾轨道角动量算符 $\hat{\mathbf{L}}$ 与自旋算符 $\hat{\sigma}$之间的自旋–轨道耦合；二者共同决定总角动量 $\hat{\mathbf{J}}=\hat{\mathbf{L}}+\frac{1}{2}\hat{\sigma}$。这可由电子在库仑势中的狄拉克哈密顿量的对称性与可积性得出。狄拉克–库仑问题的可积结构由一组对易算符 $\left\{\hat{H}_D、\hat{J}^2、\hat{J}_z、\hat{K}\right\}$刻画，其中 $\hat{K}$ 是狄拉克不变量 [17]（另见其中所引文献）。具体而言，狄拉克不变量算符定义为 $K=\beta(\sigma\cdot L+\hbar\mathbb{I})$；在原子单位（$\hbar=1$）制下，它化为 $\hat{K}=\beta(\sigma\cdot\hat{L}+\mathbb{I})$，其中 β 是标准狄拉克 β 矩阵，$\mathbb{I}$ 是旋量空间中的单位算符。 K的本征值记为 κ，取离散值 $\kappa=\pm(j+\frac{1}{2})$；其中，轨道角动量量子数在 $\kappa<0$ 时为 $l=-\kappa-1$ （对应于 $j=l+\frac{1}{2}$），在 $\kappa>0$ 时为 $l=\kappa$ （对应于 $j=l-\frac{1}{2}$），表示总角动量量子数为 j的自旋–轨道耦合态。

因此，正确的表述必须在非相对论极限下保留自旋–轨道耦合结构，而库仑–Sturmian 函数满足狄拉克–库仑问题的这一要求。式（7）可改写如下：

$$x\frac{d^2}{dx^2}\mathcal{R}^{\alpha}_{nl}+(3-\alpha)\frac{d}{dx}\mathcal{R}^{\alpha}_{nl}+\left[n+(1-\alpha)\left(\frac{1}{x}+\frac{1}{2}\right)-\frac{l(l+1-\alpha)}{x}-\frac{x}{4}\right]\mathcal{R}^{\alpha}_{nl}=0. \quad (8)$$

通过将变量改为 $r=\frac{x}{2\zeta}$，并应用—随后的代数化简，微分方程可化简为以下形式：

$$-\frac{1}{r}\frac{d}{dr}\mathcal{R}^{\alpha}_{nl}-\frac{1}{(3-\alpha)}\frac{d^2}{dr^2}\mathcal{R}^{\alpha}_{nl}+\frac{l(l+2-\alpha)}{(3-\alpha)r^2}-\frac{\zeta(2n+1-\alpha)}{(3-\alpha)r}\mathcal{R}^{\alpha}_{nl}-E\mathcal{R}^{\alpha}_{nl}=0, \quad (9)$$

其中，$(3-\alpha)E=-\zeta^2$。合并径向导数项后，微分方程为：

$$\left[-\frac{1}{(3-\alpha)r^{3-\alpha}}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^{3-\alpha}\frac{\partial}{\partial r}\right)+\frac{l(l+2-\alpha)}{(3-\alpha)r^2}-\frac{\zeta(2n+1-\alpha)}{(3-\alpha)r}-E\right]\mathcal{R}^{\alpha}_{nl}=0. \quad (10)$$

式（10）与 [14, 15], 中给出的相同，其中$\alpha=4-N$， N 表示维数。类似地， N–维 BH–ETOs 的微分方程可写为：

$$\left[-\frac{1}{(3-\alpha)r^{3-\alpha}}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^{3-\alpha}\frac{\partial}{\partial r}\right)+\frac{(l^*+\nu-1)(l^*+\nu+1-\alpha)}{(3-\alpha)r^2}-\frac{\zeta(2n+1-\alpha)}{(3-\alpha)r}-E\right]\mathcal{R}^{\nu\alpha}_{nl}=0. \quad (11)$$

广义N–维情形下的角动量本征值可表示为 $\lambda^{(N)}_{l^*},_{\nu}=(l^*+\nu-1)(l^*+\nu+N-3)$。为建立与标准超球谐函数的联系，引入有效角动量量子数，记为$l'^*=l^*+\nu-1$。于是本征值具有标准形式 $\lambda^{(N)}_{l'^*}=l'^*(l'^*+N-2)$，与拉普拉斯–贝尔特拉米算子作用于定义在（$N-1$）–维超球面 [14] 上的超球谐函数 $Y_{(N)\,l'^*}(\Omega_N)$ 时的本征值类似。在极限情形 $\nu=1$ 下，还可得到 $\lambda^{(N)}_{l^*}=l^*(l^*+N-2)$，由此确认，当 $\nu=1$ 时，BH–ETOs 与常规的N维库仑–Sturmian 函数一致，其中 $l^*=l$, $l\in\mathbb{N}_0$。考虑三–维情形（$N=3$, $\alpha=1$），本征值化简为 $\lambda^{(3)}_{l^*},_{\nu}=(l^*+\nu-1)(l^*+\nu)$。再次令 $l'^*=l^*+\nu-1$，可得熟悉的形式 $l'^*(l^*+1)$，即具有分数角动量量子数的标准球谐函数。这种分数阶推广需要将 Gegenbauer 多项式 $C^{(\lambda)}_n(x)$ 扩展至非整数指标，或者如 [17]所示修订动能算子。

致谢

作者声明不存在利益冲突。

[1] Ba˘gcı A, Hoggan PE (2023) *Complete and orthonormal sets of exponential−type orbitals with non−integer quantum numbers.* **56** 33 335205 J. Phys. A: Math. Theor. ( ): . doi: https://doi.org/10.1088/1751-8121/ace6e2[2] Dirac PAM (1928 *The quantum theory of the electron.*) Proc. R. Soc. Lond. Ser. A Contain. Pap. Math. Phys. Character 117(778): 610–624. doi: https://doi. org/ 10 1098 1928 0023 . /rspa. . Infeld L, [3] 1951 Hull TE ( ) *The Factorization Method.* Rev. Mod. Phys. 23(1): 21–68. doi: https://link.aps.org/ doi/10.1103/RevModPhys.23.21[4] Kilbas AA, Srivastava HM and Trujillo JJ (2006) *Theory and Applications of Fractional Differential Equations*(North−Holland Mathematics Studies, 爱思唯尔)[5]Guseinov II (2002) *New complete orthonormal sets of exponential-type orbitals and their application to translation of Slater orbitals.* **90** 1 114 Int. J. Quant. Chem. ( ): – 118. doi: https://doi.org/10.1002/qua.927[6] Klahn B, Bingel WA (1977 *The convergence of the Rayleigh−Ritz Method in quantum chemistry.*) Theor. Chim. Acta 44(1): 27–43. doi: https://doi.org/10. 1007/BF00548027[7] Sobolev SL (1963 *Applications of Functional Analysis in Mathematical Physics.*) (美国物理学会, 罗得岛州) [8]Guseinov II (2012) *New Complete Orthonormal Sets of Exponential−Type Orbitals in Standard Convention and Their Origin.* **85** 12 1386 Bull.Chem.Soc.Jpn ( ): – 1389. doi: https://doi.org/10.1246/bcsj.20120207[9] Weniger EJ (2007) *Extended Comment on "One−Range Addition Theorems for Coulomb Interaction Potential and Its Derivatives" by I. I. Guseinov [Chem. Phys. Vol. 309 (2005), pp. 209 - 213).* 0704 1088 3 [ ] arXiv: . v math-ph . doi: https://doi.org/ 10 48550 0704 1088 . /arXiv. . [10] 2008 *On the analyticity of Laguerre series.* Weniger EJ ( ) J. Phys. A: Math. Theor. 41(42): 425207. doi: https: // doi.org/10.1088/1751-8113/41/42/425207

[11]Weniger EJ (2012) *On the mathematical nature of Guseinovs rearranged one-range addition theorems for Slater-type functions.* **50** 1 17 81 J. Math. Chem.（ ）: –。doi: https://doi.org/10.1007/s10910-011-9914-4[12] Ba ˘ 2025 *New atomic orbital functions. Complete and orthonormal sets of ETOs with non−integer quantum numbers. Results for He−like atoms.* **92** 51 69 gcı A, Hoggan PE（ ）Adv. Quant. Chem.: –。doi: https://doi.org/10.1016/bs.aiq.2025.07.004[13]Ba ˘gcı A, Hoggan PE（ 2025） *Complete and orthonormal sets of exponential−type orbitals with non−integer quantum numbers. On the results for many−electron atoms using Roothaan's LCAO method.* Adv. Quant. Chem. 92: 71–92。doi: https://doi.org/10.1016/bs. aiq.2025.07.006 [14] Avery J（ 2002 *Hyperspherical Harmonics and Generalized Sturmians.* ）载于《理论化学进展与物理学丛书》。（Springer Dordrecht）。doi: https://doi.org/10.1007/0-306-46944-8[15]Aquilanti V, Cavalli S, Coletti C, Domenico D snd Grossi G（2001） *Hyperspherical harmonics as Sturmian orbitals in momentum space: A systematic approach to the few−body Coulomb problem.* Int. Rev. Phys. Chem. 20(4): 673–709。doi: https://doi.org/10.1080/01442350110075926[16]Coletti C, Calderini D and Aquilanti V（2013） *d−Dimensional Kepler−Coulomb Sturmians and Hyperspherical Harmonics as Complete Orthonormal Atomic and Molecular Orbitals.* **67** 73 127 Adv. Quant. Chem.: –。doi: https://doi.org/10.1016/B978-0-12-411544-6.00005-4[17] Ba˘gcı A, Hoggan PE（2025） *Relativistic exponential−type spinor orbitals and their use in many−electron Dirac equation solution.* **91** 67 93 Adv. Quant. Chem.: –。doi: https://doi.org/10.1016/bs.aiq.2025.03.007