(2) Método Variacional (ou Método de Ritz)

AULA 16

Esse método pode ser usado para calcular o valor aproximado de energia do estado fundamental do sistema. O método perturbativo supõe que conheçamos a solução exata de um problema próximo. O método variacional não requer nada parecido. De fato esse é o método preferido no estudo de sistemas complexos tal como átomos com muitos elétrons e moléculas. Sua aplicação prática envolve, em geral, computação numérica. O método repousa sobre o teorema variacional.

Teorema Variacional

Se E_0 é o estado de mais baixa energia do espectro de H então para qualquer $|\psi\rangle$ temos

$$E_0 \leq \frac{\langle\psi|H|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle} \qquad (1)$$

<u>Prova</u>: $H|n\rangle = E_n|n\rangle$ então $\{|n\rangle\}$ é uma base logo $\forall\, |\psi\rangle$ no espaço de Hilbert

$$|\psi\rangle = \sum_n c_n|n\rangle$$

$$\langle\psi|H|\psi\rangle = \sum_n E_n |\langle\psi|n\rangle|^2 \geq E_0 \sum_n |\langle\psi|n\rangle|^2 = E_0 \langle\psi|\psi\rangle$$

c.q.d.

O método variacional, aplicado ao cálculo do autovalor menor, consiste em escolher uma função teste ψ que depende de um ou mais parâmetros e variar esses parâmetros para obter o valor mínimo do lado direito de (1). Não importa como as funções testes são escolhidas, o teorema garante que o valor menor obtido é a melhor estimativa para E_0.

Se definirmos o funcional de $|\psi\rangle$ como

$$\mathcal{L}[\psi] = \frac{\langle\psi|H|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle}$$

podemos mostrar que ele é estacionário com respeito a variações arbitrarias de $|\psi\rangle$ perto de qualquer solução $|\psi_n\rangle$ de $(H-E_n)|\psi_n\rangle = 0$

Aqui $|\psi\rangle$ e ~~o~~ seu bra $\langle\psi|$ devem ser tratados de forma independente no cálculo de $\delta\mathcal{L}[\psi]$ por que as funções de onda tais como $\langle q|\psi\rangle$ são complexas. Variando assim apenas $|\psi\rangle$

$$\delta\mathcal{L}[\psi] = \frac{\langle\psi|H|\psi\rangle + \langle\psi|H|\delta\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle + \langle\psi|\delta\psi\rangle} - \mathcal{L}[\psi]$$

$$= \frac{\langle\psi|H|\psi\rangle + \langle\psi|H|\delta\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle\left[1 + \frac{\langle\psi|\delta\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle}\right]} - \frac{\langle\psi|H|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle} =$$

$$= \frac{1}{\langle\psi|\psi\rangle}\left[\cancel{\langle\psi|H|\psi\rangle} - \langle\psi|H|\psi\rangle\frac{\langle\psi|\delta\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle} + \langle\psi|H|\delta\psi\rangle\right] - \cancel{\frac{\langle\psi|H|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle}} + \mathcal{O}(\delta\psi^2)$$

$$= \frac{1}{\langle\psi|\psi\rangle}\left[\langle\psi|H|\delta\psi\rangle - \mathcal{L}[\psi]\langle\psi|\delta\psi\rangle\right] + \mathcal{O}(\delta\psi^2)$$

vemos que se $H|\psi\rangle = \overset{E_n|\psi_n\rangle}{H|\psi_n\rangle} \Rightarrow \mathcal{L}[\psi_n] = E_n \Rightarrow \delta\mathcal{L}[\psi] = 0$

EXEMPLO: $H = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2\hat{x}^2 \Rightarrow \frac{-\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\varphi(x) + \frac{1}{2}m\omega^2x^2\varphi(x) = E\varphi(x)$

função teste $\langle x|\varphi_\alpha(x)\rangle = \varphi_\alpha(x) = \sqrt{\frac{2}{\pi}}\,\alpha^{3/2}\,\frac{1}{x^2+\alpha^2}$

$\int_{-\infty}^{+\infty} \varphi_\alpha^2(x)\,dx = 1$ já está normalizada.

$$\mathcal{L} \equiv \langle\varphi|H|\varphi\rangle = \frac{\hbar^2}{2m}\int_{-\infty}^{+\infty} dx \left(\frac{d\varphi_\alpha}{dx}\right)^2 + \frac{1}{2}m\omega^2\int_{-\infty}^{+\infty} x^2\varphi_\alpha^2(x)\,dx$$

$$= \frac{\hbar^2}{4m}\frac{1}{\alpha^2} + \frac{1}{2}m\omega^2\alpha^2$$

$$\frac{\partial\mathcal{L}}{\partial\alpha} = -\frac{\hbar^2}{2m\alpha^3} + m\omega^2\alpha = 0 \qquad \alpha_0^2 = \frac{\hbar}{\sqrt{2}\,m\omega}$$

$$\mathcal{L}[\varphi_{\alpha_0}(x)] = \frac{\hbar^2}{4m}\frac{\sqrt{2}\,m\omega}{\hbar} + \frac{1}{2}m\omega^2\frac{\hbar}{\sqrt{2}\,m\omega} = \frac{\hbar\omega}{\sqrt{2}} > \hbar\omega/2$$

$\boxed{\text{ÁTOMO DE HIDROGÊNIO}}$

O sistema atômico mais simples que temos é feito por um único próton ($Z=1$) e um único elétron ligados. Há várias maneiras de encontrar os estados estacionários desse sistema

— Gottfried, cap. 3.6(c) usa o comportamento assintótico que discutimos e chega à equação de Kummer que define as funções hipergeométricas confluentes, ${}_1F_1(a;c;z)$

— Weinberg, cap. 2.3 usa o método de Frobenius para construir os chamados polinômios associados de Laguerre ($L^{2\ell+1}_{n-\ell-1}$)

— Merzbacher, cap. 10.6 e 10.7 chega às funções de onda do átomo de Hidrogênio em termos de polinômios associados de Laguerre e em termos da hipergeométrica confluente ${}_1F_1(a,c;z)$ e mostra a relação entre elas Eq. (10.93)

Nós aqui vamos explorar as simetrias do problema que leva à extraordinária degenerescência dos níveis de energia do átomo de Hidrogênio. Essas simetrias estão relacionadas ao fato que esse sistema é um protótipo do chamado problema de Kepler.

O problema de Kepler clássico lida com uma força atrativa, a gravitacional, que deriva de um potencial $1/r$ levando a órbitas ligadas fechadas. Esse fato está relacionado à existência de uma constante de movimento o chamado vetor de Runge-Lenz que aponta do centro na direção do semi-eixo maior da elipse.

Pauli que em 1926 foi responsável pela primeira derivação dos níveis de energia do átomo de hidrogênio, usou o método algébrico que vamos discutir aqui e que repousa sobre essa simetria dinâmica. Os geradores dessa simetria não só comutam com o Hamiltoniano do sistema como também tem comutadores uns com (15) os outros que dependem do Hamiltoniano, como veremos, o que nos permitirá calcular os níveis de energia de forma algébrica.

Considere o seguinte operador:

$$\vec{R} \equiv -\frac{Ze^2}{r}\,\vec{r} + \frac{1}{2\mu}\left(\vec{p}\times\vec{L} - \vec{L}\times\vec{p}\right) \quad (1)$$

(vetor de Runge-Lenz)

onde $\vec{L}$ é o operador de momento angular $\vec{L} \equiv \vec{r}\times\vec{p}$, classicamente $\vec{p}\times\vec{L} = -\vec{L}\times\vec{p}$, mas na mecânica quântica isso não é verdade pois $\vec{p}$ é um operador vetorial. Classicamente $\vec{R}$ é conservado o que tem como conseqüência que as órbitas clássicas formam curvas fechadas. A contra partida quântica é que

$$H = \frac{\vec{p}^2}{2\mu} - \frac{Ze^2}{r} \quad (2)$$

$$[H, \vec{R}] = 0 \quad (3)$$

É conveniente usar $[p_k, L_m] = i\,\varepsilon_{kml}\,p_l$ para escrever

$$(\vec{p}\times\vec{L} - \vec{L}\times\vec{p})_i = \varepsilon_{ijk}(p_j L_k - L_j p_k) = \varepsilon_{ijk}\left(p_j L_k - p_k L_j + i\varepsilon_{kjl}\,p_l\right)$$

$$= 2\varepsilon_{ijk}\,p_j L_k + i\left(-2\delta_{il}\,p_l\right)$$

$$\Longrightarrow \; 2(\vec{p}\times\vec{L}) - 2i\vec{p}$$ que podemos subs. em (1)

$$\vec{R} = -\frac{Ze^2}{r}\,\vec{r} + \frac{1}{\mu}\left(\vec{p}\times\vec{L}\right) - i\,\frac{\vec{p}}{\mu} \quad (4)$$

é fácil mostrar que

$$\vec{R}\cdot\vec{L} = \vec{L}\cdot\vec{R} = 0 \quad (\text{Mostre})$$

o momento angular é ortogonal às três componentes de $\vec{R}$ em (4)

Para calcular $\vec{R}^2$ usamos

$$\vec{r}\cdot(\vec{p}\times\vec{L}) = x_i\,\varepsilon_{ijk}\,p_j\,L_k = L_k^2 = L^2 \quad (6a)$$

$$(\vec{p}\times\vec{L})\cdot\vec{r} = \varepsilon_{ijk}\,p_j\,L_k\,x_i = \varepsilon_{ijk}\left(L_k\,p_j + i\,\varepsilon_{jkl}\,p_l\right)x_i$$

$$= L^2 + 2i\,\delta_{il}\,p_l\,x_i = L^2 + 2i\,\vec{p}\cdot\vec{r} \quad (6b)$$

$$\vec{p}\cdot(\vec{p}\times\vec{L}) = p_i\,\varepsilon_{ijk}\,p_j\,L_k = 0 \quad (6c)$$

$$(\vec{p}\times\vec{L})\cdot\vec{p} = \varepsilon_{ijk}\,p_j\,L_k\,p_i = \cancelto{0}{\varepsilon_{ijk}\,L_k\,p_j\,p_i} + i\,\underbrace{\varepsilon_{ijk}\,\varepsilon_{jkl}}_{2\delta_{il}}\,p_l\,p_i$$

$$= 2i\,\vec{p}^2 \quad (6d)$$

$$(\vec{p}\times\vec{L})^2 = \vec{p}^2\,\vec{L}^2 \quad (6e) \quad (\text{Mostre!})$$

Assim:

$$\vec{R}^2 = \left[-Ze^2\frac{\vec{r}}{r} + \frac{1}{\mu}(\vec{p}\times\vec{L}) - i\frac{\vec{p}}{\mu}\right]\cdot\left[-Ze^2\frac{\vec{r}}{r} + \frac{1}{\mu}(\vec{p}\times\vec{L}) - i\frac{\vec{p}}{\mu}\right]$$

$$= Z^2e^4 - \frac{Ze^2}{\mu}\left(\frac{\vec{r}}{r}\cdot(\vec{p}\times\vec{L}) - i\,\frac{\vec{r}}{r}\cdot\vec{p} + (\vec{p}\times\vec{L})\cdot\frac{\vec{r}}{r} - i\,\vec{p}\cdot\frac{\vec{r}}{r}\right)$$

$$+ \frac{1}{\mu^2}(\vec{p}\times\vec{L})^2 - \frac{i}{\mu^2}(\vec{p}\times\vec{L})\cdot\vec{p} - \cancelto{0}{\frac{i\,\vec{p}}{\mu^2}\cdot(\vec{p}\times\vec{L})} - \frac{\vec{p}^2}{\mu^2}$$

$$\vec{R}^2 = Z^2e^4 - \frac{Ze^2}{\mu}\left(2\frac{\vec{L}^2}{r} + 2i\,\vec{p}\cdot\frac{\vec{r}}{r} - i\,\vec{p}\cdot\frac{\vec{r}}{r} - i\frac{\vec{r}}{r}\cdot\vec{p}\right)$$

$$+\frac{\vec{p}^2\vec{L}^2}{\mu^2} - \frac{i}{\mu^2}\left(2i\,\vec{p}^2\right) - \frac{\vec{p}^2}{\mu^2}$$

$$= Z^2e^4 + \underbrace{\left(\frac{\vec{p}^2}{2\mu} - \frac{Ze^2}{r}\right)}_{H}\frac{1}{\mu}\left(2\vec{L}^2\right) + \frac{\vec{p}^2}{\mu^2} - \frac{Ze^2}{\mu}\left(i\,\vec{p}\cdot\frac{\vec{r}}{r}\right.$$

$$\left.-i\frac{\vec{r}}{r}\cdot\vec{p}\right)$$

$$i\,\vec{p}\cdot\frac{\vec{r}}{r} - i\frac{\vec{r}}{r}\cdot\vec{p} = i\left\{\left[p_x, \frac{x}{r}\right] + \left[p_y, \frac{y}{r}\right] + \left[p_z, \frac{z}{r}\right]\right\}$$

$$\left[p_x, \frac{x}{r}\right] = -i\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{x}{r}\right) = -i\left(\frac{1}{r} - \frac{x^2}{r^3}\right) \text{ etc...}$$

logo $i\left\{\left[p_x, \frac{x}{r}\right] + \dots\right\} = \left(\frac{3}{r} - \frac{r^2}{r^3}\right) = \frac{2}{r}$

$$\therefore \boxed{\vec{R}^2 = Z^2e^4 + \frac{2H}{\mu}\left(L^2+1\right)} \quad (7)$$

(Mostre!)

É possível mostrar que $[R_i, R_j] = \frac{-2i}{\mu} H \varepsilon_{ijk} L_k$ (8)

e como $\vec{R}$ é um operador vetorial que

$[R_i, L_j] = i\varepsilon_{ijk} R_k$ (9)

Vamos definir o operador

$$\vec{K} \equiv \sqrt{\frac{-\mu}{2H}}\,\vec{R} \quad (10)$$

$[K_i, K_j] = i\varepsilon_{ijk} L_k$ (11a) formam uma álgebra fechada

$[K_i, L_j] = i\varepsilon_{ijk} K_k$ (11b)

$[L_i, L_j] = i\varepsilon_{ijk} L_k$ (11c)

Usando (10) e (7) podemos escrever

$$\vec{K}^2 = -\frac{\mu}{2H}\vec{R}^2 = -\frac{\mu Z^2 e^4}{2H} - (L^2+1)$$

$$\boxed{H = -\frac{Z^2 e^4 \mu}{2(K^2+L^2+1)}} \quad (12)$$

Podemos definir os operadores

$$\vec{A}_+ = \frac{1}{2}(\vec{L}+\vec{K}) \quad (13a)$$

$$\vec{A}_- = \frac{1}{2}(\vec{L}-\vec{K}) \quad (13b)$$

$$[A_{+i}, A_{+j}] = i\varepsilon_{ijk} A_{+k}$$

$$[A_{-i}, A_{-j}] = i\varepsilon_{ijk} A_{-k}$$

$$[A_{+i}, A_{-j}] = 0$$

Vemos que temos aqui 2 grupos de rotação em 3D independentes $SO(3) \otimes SO(3)$

dois momentos angulares que comutam!

$$\vec{L} = \vec{A}_+ + \vec{A}_- \qquad l = |a_+ - a_-|, \ldots, (a_+ + a_-) \quad (14)$$

soma de 2 mom. angulares

Sabemos tudo sobre os autovetores e autovalores de $\vec{A}_\pm$

Podemos encontrar os autoestados simultâneos de:

$A_+^2, A_{+z}, A_-^2, A_{-z}$: $|a_+ \, a_{+z} \, a_- \, a_{-z}\rangle$

$$A_\pm^2 |a_+ \, a_{+z} \, a_- \, a_{-z}\rangle = a_\pm(a_\pm+1) |a_+ \, a_{+z} \, a_- \, a_{-z}\rangle$$

$$A_{\pm z}|a_+ \, a_{+z} \, a_- \, a_{-z}\rangle = a_{\pm z} |a_+ \, a_{+z} \, a_- \, a_{-z}\rangle$$

$a_\pm = 0, 1/2, 1, 3/2, \ldots \qquad a_{\pm z} = -a_+, -a_+ +1, \ldots, a_+ -1, a_+$

$$\vec{A}_+^2 = \frac{1}{4}\left(\vec{L}^2 + \vec{R}^2\right) \qquad \text{pois } (\vec{L}\cdot\vec{R} = \vec{R}\cdot\vec{L} = 0!)$$

$$= \frac{1}{4}\left(\vec{L}^2 + \left(\frac{-\mu}{2H}\right)\vec{R}^2\right) = a_+(a_+ +1)$$

$$= \vec{A}_-^2 = a_-(a_- +1) \qquad \therefore a_+ = a_- = a \quad (14)$$

$$|a_+ \, a_{z+} \, a_- \, a_{z-}\rangle \longrightarrow |a \, a_{z+} \, a_{z-}\rangle \quad \text{(notação simplificada)}$$

$$H|a \, a_{z+} \, a_{z-}\rangle \overset{(12)}{=} -\frac{Z^2 e^4 \mu}{2(K^2+L^2+1)} |a \, a_{z+} \, a_{z-}\rangle$$

$$= -\frac{Z^2 e^4 \mu}{2(4a(a+1)+1)} |a \, a_{z+} \, a_{z-}\rangle$$

$$E = \frac{-Z^2 e^4 \mu}{2(2a+1)^2}$$

definimos o número quântico principal n:

$$n \equiv 2a+1$$

$$n = 1, 2, 3, \ldots \qquad (20)$$

$$E_n = -\frac{Z^2 e^4 \mu}{2n^2} \quad (15) \qquad \begin{array}{l} n = 1, 2, 3, \ldots \\ l = 0, 1, 2, \ldots, n-1 \end{array}$$

Contemos o número de degenerescências. Para um valor fixo de $a = a_+ = a_-$, existem $2a+1$ valores diferentes de a_{z+} e $2a+1$ valores diferentes de a_{z-}, logo existem $(2a+1)^2 = n^2$ estados diferentes, todos com a mesma energia E_n.

Note que os estados $|a\, a_{z+}\, a_{z-}\rangle$ são autoestados de $L_z = A_{+z} + A_{-z}$ com autovalor $m = a_{z+} + a_{z-}$, sempre inteiro! Eles porém <u>não</u> são autoestados de L^2! Esses estados são de fato combinações lineares de $|nlm\rangle$ com n fixo, m fixo, mas valores diferentes de l!

$$|nlm\rangle = \sum_{a_{z+}=-a}^{a} \sum_{a_{z-}=-a}^{a} |a\, a_{z+} a_{z-}\rangle\langle a\, a_{z+} a_{z-}|\, lm\rangle$$

onde $n = 2a+1$ e $m = a_{z+} + a_{z-}$

Podemos construir as autofunções usando essencialmente a mesma técnica que para o oscilador harmônico.

Consideremos o estado fundamental $n = 1$, $l = 0$, $m = 0$ que corresponde a $a = 0 = a_{z+} = a_{z-}$ que chamaremos de $|1\rangle$

como $a = a_{z+} = a_{z-} = m = 0$ p/ $|1\rangle$ então

$$\vec{A}_{\pm}|1\rangle = \vec{L}|1\rangle = 0 \implies \hat{\vec{R}}|1\rangle = 0$$

$$\hat{\vec{R}} = -\frac{Ze^2}{r}\hat{\vec{r}} + \frac{1}{\mu}\hat{\vec{p}} \times \hat{\vec{L}} - i\frac{\hat{\vec{p}}}{\mu}$$

colocamos "^" para lembrar

$$\to \left(i\hat{\vec{p}} + Ze^2\mu\frac{\hat{\vec{r}}}{r}\right)|1\rangle = 0 \quad (16)$$ que são operadores aqui

se $\vec{r}'$ é o auto valor de $\hat{\vec{r}}$, $\psi_{10}(\vec{r}') = \langle\vec{r}'|1\rangle = Y_{00}(\theta', \phi')\, R_{10}(r')$

é a função de onda do estado fundamental então

$$\langle\vec{r}'|\, i\hat{\vec{p}} + Ze^2\mu\frac{\hat{\vec{r}}}{r}|1\rangle = \left(\vec{\nabla}_{r'} + Ze^2\mu\,\hat{r}'\right)\psi_{10}(\vec{r}') = 0 \quad (16')$$

mas

$$\vec{\nabla}_{r'} = \frac{\partial}{\partial r'}\hat{r}' + \frac{1}{r'}\frac{\partial}{\partial\theta'}\hat{\theta}' + \frac{1}{r'\operatorname{sen}\theta'}\frac{\partial}{\partial\phi'}\hat{\phi}'$$

como $Y_{00} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} = \text{const}$, então (16′) fica simplesmente

$$\frac{d}{dr'}R_{10}(r') + Ze^2\mu\, R_{10}(r') = 0 \qquad R_{10}(r') = 2\left(Ze^2\mu\right)^{3/2} e^{-Ze^2\mu r}$$

$$\int_0^\infty r^2 |R_{10}|^2 dr = 1 \qquad \psi_{10}(r') = \sqrt{\frac{(Ze^2\mu)^3}{\pi}}\, e^{-Ze^2\mu r'}$$

$(\hbar = 1)$

normalmente definindo $a \equiv \frac{\hbar^2}{e^2 Z\mu} \equiv \frac{1}{Z}a_0$ ← raio de Bohr

$$\psi_{10}(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi a^3}}\, e^{-r/a}$$

As funções de onda dos estados excitados podem ser construídas selecionando para um dado $\underline{\underline{n}}$, o máximo valor de $l = n-1$ e $m = l$. Esse estado é único e também satisfaz uma equação diferencial de 1º ordem. Chamaremos esse estado genericamente de $|n;+\rangle$. As funções de onda do multipleto podem ser construídas a partir da função de onda de $|n;+\rangle$ por diferenciação.

$$\left(A_{\pm 1} + i A_{\pm 2}\right)|n;+\rangle = 0$$

$$\left(L_1 + i L_2\right)|n;+\rangle = 0$$

$$\Longrightarrow \left(R_1 + i R_2\right)|n;+\rangle = 0$$

$$-i\left(P_1 + i P_2\right) - \frac{Ze^2\mu}{r}\left(r_1 + i r_2\right) + \left[\left(P_2 L_3 - P_3 L_2\right) + i\left(P_3 L_1 - P_1 L_3\right)\right]$$

$$= -i\left(P_1 + i P_2\right)\left(L_3 + 1\right) - \frac{Ze^2\mu}{r}\left(r_1 + i r_2\right) + i P_3\left(L_1 + i L_2\right) \equiv R_1 + i R_2$$

mas $\left(L_3 + 1\right)|n;+\rangle = n|n;+\rangle$ assim

$$\left[i\left(P_1 + i P_2\right)n + \frac{Ze^2\mu}{r}\left(r_1 + i r_2\right)\right]|n;+\rangle = 0$$

$$\left[n\left(\frac{\partial}{\partial x} + i\frac{\partial}{\partial y}\right) + Ze^2\mu\,\frac{\left(x + i y\right)}{r}\right]\psi_{n;+}(\vec{r}) = 0$$

$R_{n,n-1}(r) = C\left(\frac{r}{a}\right)^{n-1} e^{\frac{-r}{an}}$ onde $\langle\vec{r}|n;+\rangle \equiv \psi_{n;+}(\vec{r}) = Y_{n-1\,m}(\theta,\phi) R_{n\,n-1}(r)$

(23)

usando a mesma definição de $a = \frac{\hbar^2}{e^2 Z \mu}$

$$R_{10} = 2\, a^{-3/2}\, e^{-r/a}$$

$$R_{20} = 2\, (2a)^{-3/2} \left(1 - \frac{r}{2a}\right) e^{-r/2a}$$

$$R_{21} = (2a)^{-3/2} \frac{1}{\sqrt{3}} \left(\frac{r}{a}\right) e^{-r/2a}$$

$$\int_0^\infty r^2 \, |R_{nl}|^2 dr = 1$$

$$R_{nl}(r) = C_{nl} \left(\frac{r}{a}\right)^l e^{\frac{-r}{na}} {}_1F_1\left(l+1-n;\, 2l+2;\, \frac{2r}{an}\right)$$

$$\psi_{10}(r) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \cdot 2\, a^{-3/2}\, e^{-r/a}$$

$$= \sqrt{\frac{1}{\pi a^3}}\; e^{-r/a}$$