Tarea 7: Física Atómica y Materia Condensada

Tomás Ricardo Basile Álvarez
316617194

April 10, 2022

Problema 1

Obtener la energía del ion de hidrógeno molecular H_2^+ como función de la distancia internuclear R empleando funciones de onda de hidrógeno atómico como prueba. Usar la expresión:

$$E_{\pm} = E_{1s} + \frac{C \pm D}{1 \pm S} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R}$$

Las integrales S, C, D en este caso se pueden calcular de manera cerrada si se emplean coordenadas elípticas (ξ, η, ϕ), donde

$$\xi = \frac{r_a + r_b}{R}$$
$$\eta = \frac{r_a - r_b}{R}$$

r_a es la distancia al núcleo a, r_b la distancia al núcleo b, separados por una distancia R y el ángulo ϕ tiene el mismo significado que en coordenadas esféricas o cilíndricas. El intervalo de variación de estas coordenadas es:

$$1 \leq \xi < \infty$$
$$-1 \leq \eta \leq 1$$
$$0 \leq \phi < 2\pi$$

El elemento de volumen es:

$$dV = \frac{R^3}{8}(\xi^2 - \eta^2) d\xi d\eta d\phi$$

Emplear la función de onda $1s$ de hidrógeno atómico:

$$\psi_{1s}(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{a_0^{3/2}} \exp(-r/a_0)$$

Inciso a

Calcular la integral de traslape S:

$$S = \int \psi_{1s}(r_a)\psi_{1s}(r_b) dV$$

Empezamos sustituyendo las funciones de onda:

$$\begin{aligned} S &= \int \psi_{1s}(r_a)\psi_{1s}(r_b) dV \\ &= \int \frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{a_0^{3/2}} \exp(-r_a/a_0) \frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{a_0^{3/2}} \exp(-r_b/a_0) dV \\ &= \frac{1}{\pi a_0^3} \int \exp(-(r_a + r_b)/a_0) dV \end{aligned}$$

Multiplicamos y dividimos el exponente por R para que quede $e^{-\frac{R(r_a+r_b)}{Ra_0}}$ y reconocemos que $(r_a+r_b)/R=\xi$, por lo que el exponente queda como $e^{-\frac{R\xi}{a_0}}$ y nos queda:

$$S=\frac{1}{\pi a_0^3}\int e^{-R\xi/a_0}dV$$

Sustituimos la diferencial de volumen que nos dan en el enunciado e integramos sobre los intervalos de las coordenadas.

$$\begin{aligned}
S&=\frac{1}{\pi a_0^3}\int_0^{2\pi}\int_{-1}^{1}\int_1^{\infty}e^{-R\xi/a_0}\frac{R^3}{8}(\xi^2-\eta^2)d\xi d\eta d\phi\\
&=\frac{R^3}{8\pi a_0^3}\int_0^{2\pi}d\phi\int_{-1}^{1}\int_1^{\infty}e^{-R\xi/a_0}(\xi^2-\eta^2)d\xi d\eta\\
&=\frac{R^3}{8\pi a_0^3}(2\pi)\int_{-1}^{1}\int_1^{\infty}e^{-R\xi/a_0}(\xi^2-\eta^2)d\xi d\eta\\
&=\frac{R^3}{4a_0^3}\int_{-1}^{1}\int_1^{\infty}e^{-R\xi/a_0}(\xi^2-\eta^2)d\xi d\eta\\
&\text{Cambiamos el orden de las integrales}\\
&=\frac{R^3}{4a_0^3}\int_1^{\infty}\int_{-1}^{1}e^{-R\xi/a_0}(\xi^2-\eta^2)d\eta d\xi\\
&=\frac{R^3}{4a_0^3}\int_1^{\infty}\left[\int_{-1}^{1}e^{-R\xi/a_0}\xi^2-\eta^2e^{-R\xi/a_0}d\eta\right]d\xi\\
&=\frac{R^3}{4a_0^3}\int_1^{\infty}\left[e^{-R\xi/a_0}\xi^2\int_{-1}^{1}d\eta-e^{-R\xi/a_0}\int_{-1}^{1}\eta^2d\eta\right]d\xi
\end{aligned}$$

Podemos hacer las integrales respecto a η de forma sencilla. La primera integral tiene como resultado $\int_{-1}^{1}d\eta=1-(-1)=2$ y la segunda $\int_{-1}^{1}\eta^2d\eta=\eta^3/3\big|_{-1}^{1}=1/3-(-1)^3/3=2/3$. Por lo tanto, nos queda que:

$$\begin{aligned}
S&=\frac{R^3}{4a_0^3}\int_1^{\infty}\left[e^{-R\xi/a_0}\xi^2(2)-e^{-R\xi/a_0}(2/3)\right]d\xi\\
&=\frac{R^3}{4a_0^3}2\int_1^{\infty}\xi^2e^{-R\xi/a_0}d\xi-\frac{R^3}{4a_0^3}(2/3)\int_1^{\infty}e^{-R\xi/a_0}d\xi
\end{aligned}$$

La primera integral se puede hacer usando una de las integrales que nos dan en el enunciado, que es $\int u^2\exp(\lambda u)du=\left(\frac{u^2}{\lambda}-\frac{2u}{\lambda^2}+\frac{2}{\lambda^3}\right)\exp(\lambda u)$ con $\lambda=-R/a_0$ y $u=\xi$. Mientras que la segunda integral indefinida se puede hacer directamente y da como resultado $\int e^{-R\xi/a_0}d\xi=-\frac{a_0}{R}e^{-R\xi/a_0}$. Entonces nos queda:

$$S=\frac{R^3}{4a_0^3}2\left(\frac{\xi^2}{(-R/a_0)}-\frac{2\xi}{(-R/a_0)^2}+\frac{2}{(-R/a_0)^3}\right)e^{-R\xi/a_0}\bigg|_1^{\infty}-\frac{R^3}{4a_0^3}(2/3)\left(-\frac{a_0}{R}e^{-R\xi/a_0}\right)\bigg|_1^{\infty}$$

Como todas las expresiones tienen una exponencial negativa $\exp(-R\xi/a_0)$, al evaluar en infinito todos los términos son 0. Luego, sólo queda la parte evaluada en 1:

$$\begin{aligned}
S&=-\frac{R^3}{2a_0^3}\left(\frac{1}{(-R/a_0)}-\frac{2(1)}{(-R/a_0)^2}+\frac{2}{(-R/a_0)^3}\right)e^{-R/a_0}+\frac{R^3}{2a_0^3}\frac{1}{3}\left(-\frac{a_0}{R}e^{-R/a_0}\right)\\
&=-\frac{R^3}{2a_0^3}\left(-\frac{a_0}{R}-\frac{2a_0^2}{R^2}-\frac{2a_0^3}{R^3}\right)e^{-R/a_0}-\frac{R^2}{2a_0^2}\frac{1}{3}e^{-R/a_0}\\
&=e^{-R/a_0}\left(\frac{R^2}{2a_0^2}+\frac{R}{a_0}+1-\frac{R^2}{6a_0^2}\right)
\end{aligned}$$

Definimos ahora como en las notas $\rho = R/a_0$ y nos queda:

$$S = e^{-\rho}\left(\frac{\rho^2}{2} + \rho + 1 - \frac{\rho^2}{6}\right)$$
$$= \boxed{e^{-\rho}\left(\frac{\rho^2}{3} + \rho + 1\right)}$$

Inciso b

Calcular la energía de interacción de Coulomb C:

$$C = \int \psi_{1s}(r_a)\left(-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_b}\right)\psi_{1s}(r_a)dV$$

Sustituimos las expresiones de ψ_{1s} y nos queda:

$$C = \int \frac{1}{\sqrt{\pi}}\frac{1}{a_0^{3/2}}\exp(-r_a/a_0)\left(-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_b}\right)\frac{1}{\sqrt{\pi}}\frac{1}{a_0^{3/2}}\exp(-r_a/a_0)dV$$
$$= -\frac{1}{\pi a_0^3}\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\int \frac{1}{r_b}\exp(-2r_a/a_0)dV$$
$$= -\frac{e^2}{4\pi^2 a_0^3\epsilon_0}\int \frac{1}{r_b}\exp(-2r_a/a_0)dV$$

Ahora pasamos a coordenadas elípticas. Para hacerlo, sabemos que $\xi = \dfrac{r_a + r_b}{R}$ y $\eta = \dfrac{r_a - r_b}{R}$, lo cual implica que $R\xi = r_a + r_b$ y $R\eta = r_a - r_b$. Y por lo tanto $r_a = \dfrac{R(\xi+\eta)}{2}$ y $r_b = \dfrac{R(\xi-\eta)}{2}$. Sustituimos esto en la integral y nos queda:

$$C = -\frac{e^2}{4\pi^2 a_0^3\epsilon_0}\int \frac{2}{R(\xi-\eta)}e^{-R(\xi+\eta)/a_0}\, dV$$

Sustituimos dV y los intervalos de integración:

$$C = -\frac{e^2}{4\pi^2 a_0^3\epsilon_0}\int_0^{2\pi}\int_{-1}^{1}\int_1^{\infty}\frac{2}{R(\xi-\eta)}e^{-R(\xi+\eta)/a_0}\frac{R^3}{8}(\xi^2-\eta^2)d\xi d\eta d\phi$$
$$= -\frac{e^2R^2}{16\pi^2 a_0^3\epsilon_0}\int_0^{2\pi}\int_{-1}^{1}\int_1^{\infty}\frac{\xi^2-\eta^2}{\xi-\eta}e^{-R(\xi+\eta)/a_0}\, d\xi d\eta d\phi$$

Podemos excribir $\xi^2 - \eta^2$ como $(\xi-\eta)(\xi+\eta)$ y cancelar el $\xi - \eta$ con el del denominador y nos queda:

$$C = -\frac{e^2R^2}{16\pi^2 a_0^3\epsilon_0}\int_0^{2\pi}\int_{-1}^{1}\int_1^{\infty}(\xi+\eta)e^{-R(\xi+\eta)/a_0}\, d\xi d\eta d\phi$$
$$= -\frac{e^2R^2}{16\pi^2 a_0^3\epsilon_0}\int_0^{2\pi}d\phi\int_{-1}^{1}\int_1^{\infty}(\xi+\eta)e^{-R(\xi+\eta)/a_0}\, d\xi d\eta$$
$$= -\frac{e^2R^2}{16\pi^2 a_0^3\epsilon_0}(2\pi)\int_{-1}^{1}\int_1^{\infty}(\xi+\eta)e^{-R(\xi+\eta)/a_0}\, d\xi d\eta$$
$$= -\frac{e^2R^2}{8\pi a_0^3\epsilon_0}\int_{-1}^{1}\int_1^{\infty}(\xi+\eta)e^{-R(\xi+\eta)/a_0}\, d\xi d\eta$$

Reemplazamos $\rho = R/a_0$ y separamos la suma:

$$C = -\frac{e^2\rho^2}{8\pi a_0\epsilon_0}\int_{-1}^{1}\int_1^{\infty}(\xi+\eta)e^{-\rho(\xi+\eta)}\, d\xi d\eta$$
$$= -\frac{e^2\rho^2}{8\pi a_0\epsilon_0}\left[\int_{-1}^{1}\int_1^{\infty}\xi e^{-\rho(\xi+\eta)}\, d\xi d\eta + \int_{-1}^{1}\int_1^{\infty}\eta e^{-\rho(\xi+\eta)}\, d\xi d\eta\right]$$

Intercambiamos el orden de integración de la segunda integral:

$$\begin{aligned}
C &= -\frac{e^2\rho^2}{8\pi a_0\epsilon_0}\left[\int_{-1}^{1}\int_{1}^{\infty}\xi e^{-\rho(\xi+\eta)}\ d\xi d\eta + \int_{1}^{\infty}\int_{-1}^{1}\eta e^{-\rho(\xi+\eta)}\ d\eta d\xi\right] \\
&= -\frac{e^2\rho^2}{8\pi a_0\epsilon_0}\left[\int_{-1}^{1} e^{-\rho\eta} d\eta \int_{1}^{\infty}\xi e^{-\rho\xi}\ d\xi + \int_{1}^{\infty} e^{-\rho\xi} d\xi \int_{-1}^{1}\eta e^{-\rho\eta}\ d\eta\right]
\end{aligned}$$

Las integrales de exponenciales se resuelven inmediatamente usando $\int e^{\lambda u} = \frac{1}{\lambda}e^{\lambda u}$ y las otras integrales se resuelven usando lo que nos dan en el ejercicio $\int u e^{\lambda u} = \left(\frac{u}{\lambda} - \frac{1}{\lambda^2}\right)e^{\lambda u}$ con $\lambda = -\rho$.

$$\begin{aligned}
C &= -\frac{e^2\rho^2}{8\pi a_0\epsilon_0}\left[-\frac{1}{\rho}e^{-\rho\eta}\Big|_{-1}^{1}\left(\frac{\xi}{-\rho} - \frac{1}{(-\rho)^2}\right)e^{-\rho\xi}\Big|_{1}^{\infty} - \frac{1}{\rho}e^{-\rho\xi}\Big|_{1}^{\infty}\left(\frac{\eta}{-\rho} - \frac{1}{(-\rho)^2}\right)e^{-\rho\eta}\Big|_{-1}^{1}\right] \\
&= -\frac{e^2\rho^2}{8\pi a_0\epsilon_0}\left[-\frac{1}{\rho}e^{-\rho\eta}\Big|_{-1}^{1}\left(-\frac{\xi}{\rho} - \frac{1}{\rho^2}\right)e^{-\rho\xi}\Big|_{1}^{\infty} - \frac{1}{\rho}e^{-\rho\xi}\Big|_{1}^{\infty}\left(-\frac{\eta}{\rho} - \frac{1}{\rho^2}\right)e^{-\rho\eta}\Big|_{-1}^{1}\right]
\end{aligned}$$

Los términos que hay que evaluar en ∞ valen 0 porque todos tienen exponenciales negativas evaluadas en infinito. Por lo tanto, nos queda:

$$\begin{aligned}
C &= -\frac{e^2\rho^2}{8\pi a_0\epsilon_0}\left[\left(-\frac{1}{\rho}e^{-\rho} + \frac{1}{\rho}e^{\rho}\right)\left(\frac{1}{\rho} + \frac{1}{\rho^2}\right)e^{-\rho} + \frac{1}{\rho}e^{-\rho}\left(\left(-\frac{1}{\rho} - \frac{1}{\rho^2}\right)e^{-\rho} - \left(\frac{1}{\rho} - \frac{1}{\rho^2}\right)e^{\rho}\right)\right] \\
&= -\frac{e^2\rho^2}{8\pi a_0\epsilon_0}\left[\frac{1}{\rho}\left(-e^{-2\rho} + 1\right)\left(\frac{1}{\rho} + \frac{1}{\rho^2}\right) + \frac{1}{\rho}\left(-\frac{1}{\rho} - \frac{1}{\rho^2}\right)e^{-2\rho} - \frac{1}{\rho}\left(\frac{1}{\rho} - \frac{1}{\rho^2}\right)\right] \\
&= -\frac{e^2\rho^2}{8\pi a_0\epsilon_0}\left[-\frac{1}{\rho^2}e^{-2\rho} - \frac{1}{\rho^3}e^{-2\rho} + \frac{1}{\rho^2} + \frac{1}{\rho^3} - \frac{1}{\rho^2}e^{-2\rho} - \frac{1}{\rho^3}e^{-2\rho} - \frac{1}{\rho^2} + \frac{1}{\rho^3}\right] \\
&= -\frac{e^2\rho^2}{8\pi a_0\epsilon_0}\left[-\frac{2}{\rho^2}e^{-2\rho} - \frac{2}{\rho^3}e^{-2\rho} + \frac{2}{\rho^3}\right] \\
&= \frac{e^2}{4\pi a_0\epsilon_0}\left[e^{-2\rho} + \frac{1}{\rho}e^{-2\rho} - \frac{1}{\rho}\right] \\
&= \boxed{\frac{e^2}{4\pi a_0\epsilon_0}\left[\left(1 + \frac{1}{\rho}\right)e^{-2\rho} - \frac{1}{\rho}\right]}
\end{aligned}$$

Inciso c

Calcular la integral de intercambio D:

$$D = \int \psi_{1s}(r_a) \left(-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_a} \right) \psi_{1s}(r_b) dV$$

Reemplazamos las funciones de onda:

$$\begin{aligned} D &= \int \frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{a_0^{3/2}} \exp(-r_a/a_0) \left(-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_a} \right) \frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{a_0^{3/2}} \exp(-r_b/a_0) dV \\ &= -\frac{e^2}{4\pi^2\epsilon_0 a_0^3} \int e^{-r_a/a_0} \frac{1}{r_a} e^{-r_b/a_0} dV \end{aligned}$$

Ahora pasamos a coordenadas elípticas. Para hacerlo, sabemos que $\xi = \dfrac{r_a + r_b}{R}$ y $\eta = \dfrac{r_a - r_b}{R}$, lo cual implica que $R\xi = r_a + r_b$ y $R\eta = r_a - r_b$. Y por lo tanto $r_a = \dfrac{R(\xi+\eta)}{2}$ y $r_b = \dfrac{R(\xi-\eta)}{2}$. Sustituimos esto en la integral y nos queda:

$$\begin{aligned} D &= -\frac{e^2}{4\pi^2\epsilon_0 a_0^3} \int e^{-R(\xi+\eta)/2a_0} \frac{2}{R(\xi+\eta)} e^{-R(\xi-\eta)/2a_0} dV \\ &= -\frac{e^2}{4\pi^2\epsilon_0 a_0^3} \int \frac{2}{R(\xi+\eta)} e^{-R\xi/a_0} dV \end{aligned}$$

Sustituimos dV y los intervalos de integración:

$$\begin{aligned} D &= -\frac{e^2}{4\pi^2\epsilon_0 a_0^3} \int_0^{2\pi} \int_{-1}^{1} \int_1^{\infty} \frac{2}{R(\xi+\eta)} e^{-R\xi/a_0} \frac{R^3}{8} (\xi^2 - \eta^2) d\xi d\eta d\phi \\ &= -\frac{e^2 R^2}{16\pi^2\epsilon_0 a_0^3} \int_0^{2\pi} \int_{-1}^{1} \int_1^{\infty} \frac{\xi^2 - \eta^2}{\xi+\eta} e^{-R\xi/a_0} d\xi d\eta d\phi \end{aligned}$$

Podemos escribir $\xi^2 - \eta^2$ como $(\xi-\eta)(\xi+\eta)$ y este segundo término se cancela con el denominador, por lo que nos queda:

$$D = -\frac{e^2 R^2}{16\pi^2\epsilon_0 a_0^3} \int_0^{2\pi} \int_{-1}^{1} \int_1^{\infty} (\xi-\eta) e^{-R\xi/a_0} d\xi d\eta d\phi$$

Sustituimos $\rho = R/a_0$ y resolvemos la integral azimutal, que es simplemente 2π

$$\begin{aligned} D &= -\frac{e^2 \rho^2}{16\pi^2\epsilon_0 a_0} \int_0^{2\pi} \int_{-1}^{1} \int_1^{\infty} (\xi-\eta) e^{-\rho\xi} d\xi d\eta d\phi \\ &= -\frac{e^2 \rho^2}{16\pi^2\epsilon_0 a_0} (2\pi) \int_{-1}^{1} \int_1^{\infty} (\xi-\eta) e^{-\rho\xi} d\xi d\eta \\ &= -\frac{e^2 \rho^2}{8\pi\epsilon_0 a_0} \int_{-1}^{1} \int_1^{\infty} (\xi-\eta) e^{-\rho\xi} d\xi d\eta \end{aligned}$$

Cambiamos el orden de integración e integramos respecto a η:

$$\begin{aligned}
D &= -\frac{e^2\rho^2}{8\pi\epsilon_0 a_0}\int_1^\infty\int_{-1}^1 (\xi-\eta)e^{-\rho\xi}d\eta d\xi \\
&= -\frac{e^2\rho^2}{8\pi\epsilon_0 a_0}\int_1^\infty \frac{-(\xi-\eta)^2}{2}e^{-\rho\xi}\bigg|_{-1}^1 d\xi \\
&= \frac{e^2\rho^2}{16\pi\epsilon_0 a_0}\int_1^\infty (\xi-\eta)^2 e^{-\rho\xi}\bigg|_{-1}^1 d\xi \\
&= \frac{e^2\rho^2}{16\pi\epsilon_0 a_0}\int_1^\infty (\xi-1)^2 e^{-\rho\xi}-(\xi+1)^2 e^{-\rho\xi} d\xi \\
&= \frac{e^2\rho^2}{16\pi\epsilon_0 a_0}\int_1^\infty e^{-\rho\xi}[(\xi-1)^2-(\xi+1)^2] d\xi \\
&= \frac{e^2\rho^2}{16\pi\epsilon_0 a_0}\int_1^\infty e^{-\rho\xi}[\xi^2-2\xi+1-\xi^2-2\xi-1] d\xi \\
&= \frac{e^2\rho^2}{16\pi\epsilon_0 a_0}\int_1^\infty e^{-\rho\xi}(-4\xi) d\xi \\
&= -\frac{e^2\rho^2}{4\pi\epsilon_0 a_0}\int_1^\infty \xi e^{-\rho\xi} d\xi
\end{aligned}$$

Esta integral la podemos resolver usando una de las integrales que nos dan en el enunciado, que es $\int ue^{\lambda u}du = \left(\frac{u}{\lambda}-\frac{1}{\lambda^2}\right)e^{\lambda u}$ con $\lambda=-\rho$ y $u=\xi$.

$$D = -\frac{e^2\rho^2}{4\pi\epsilon_0 a_0}\left(\frac{\xi}{-\rho}-\frac{1}{(-\rho)^2}\right)e^{-\rho\xi}\bigg|_1^\infty$$

Por tener una exponencial negativa, al evaluar en ∞ el resultado es 0 y por tanto sólo queda la parte evaluada en 1:

$$\begin{aligned}
D &= \frac{e^2\rho^2}{4\pi\epsilon_0 a_0}\left(\frac{1}{-\rho}-\frac{1}{(-\rho)^2}\right)e^{-\rho} \\
&= \frac{e^2\rho^2}{4\pi\epsilon_0 a_0}\left(-\frac{1}{\rho}-\frac{1}{\rho^2}\right)e^{-\rho} \\
&= -\frac{e^2\rho^2}{4\pi\epsilon_0 a_0}\left(\frac{1}{\rho}+\frac{1}{\rho^2}\right)e^{-\rho} \\
&= \boxed{-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0}(\rho+1)e^{-\rho}}
\end{aligned}$$

Inciso d

Calcular la energía total del ión molecular en este estado.

Usamos la expresión para la energía que nos da el enunciado:

$$E_\pm = E_{1s} + \frac{C\pm D}{1\pm S} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R}$$

Sustituimos las expresiones de C, D, S que encontramos en los incisos anteriores:

$$E_\pm = E_{1s} + \frac{\frac{e^2}{4\pi a_0\epsilon_0}\left[\left(1+\frac{1}{\rho}\right)e^{-2\rho} - \frac{1}{\rho}\right] \pm -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0}(\rho+1)e^{-\rho}}{1 \pm e^{-\rho}\left(\frac{\rho^2}{3}+\rho+1\right)} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R}$$

$$= E_{1s} + \frac{e^2}{4\pi a_0\epsilon_0}\frac{\left(1+\frac{1}{\rho}\right)e^{-2\rho} \mp (\rho+1)e^{-\rho} - \frac{1}{\rho}}{1 \pm e^{-\rho}\left(\frac{\rho^2}{3}+\rho+1\right)} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R}$$

$$= E_{1s} + \frac{e^2}{4\pi a_0\epsilon_0}\frac{\left(1+\frac{1}{\rho}\right)e^{-\rho} \mp (\rho+1) - \frac{1}{\rho}e^{\rho}}{e^{\rho} \pm \left(\frac{\rho^2}{3}+\rho+1\right)} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R}$$

Para seguir simplificando, sustituimos $R = a_0\rho$:

$$E_\pm = E_{1s} + \frac{e^2}{4\pi a_0\epsilon_0}\frac{\left(1+\frac{1}{\rho}\right)e^{-\rho} \mp (\rho+1) - \frac{1}{\rho}e^{\rho}}{e^{\rho} \pm \left(\frac{\rho^2}{3}+\rho+1\right)} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0}\frac{1}{\rho}$$

$$= E_{1s} + \frac{e^2}{4\pi a_0\epsilon_0}\left[\frac{\left(1+\frac{1}{\rho}\right)e^{-\rho} \mp (\rho+1) - \frac{1}{\rho}e^{\rho}}{e^{\rho} \pm \left(\frac{\rho^2}{3}+\rho+1\right)} + \frac{1}{\rho}\right]$$

$$= E_{1s} + \frac{e^2}{4\pi a_0\epsilon_0}\left[\frac{\left(1+\frac{1}{\rho}\right)e^{-\rho} \mp (\rho+1) - \frac{1}{\rho}e^{\rho}}{e^{\rho} \pm \left(\frac{\rho^2}{3}+\rho+1\right)} + \frac{\frac{1}{\rho}e^{\rho} \pm \frac{1}{\rho}\left(\frac{\rho^2}{3}+\rho+1\right)}{e^{\rho} \pm \left(\frac{\rho^2}{3}+\rho+1\right)}\right]$$

$$= E_{1s} + \frac{e^2}{4\pi a_0\epsilon_0}\left[\frac{\left(1+\frac{1}{\rho}\right)e^{-\rho} \mp \rho \mp 1 \pm \frac{\rho}{3} \pm 1 \pm \frac{1}{\rho}}{e^{\rho} \pm \left(\frac{\rho^2}{3}+\rho+1\right)}\right]$$

$$= E_{1s} + \frac{e^2}{4\pi a_0\epsilon_0}\left[\frac{\left(1+\frac{1}{\rho}\right)e^{-\rho} \mp \frac{2\rho}{3} \pm \frac{1}{\rho}}{e^{\rho} \pm \left(\frac{\rho^2}{3}+\rho+1\right)}\right]$$

Sustituimos $\rho = R/a_0$ y nos queda:

$$E_\pm = E_{1s} + \frac{e^2}{4\pi a_0\epsilon_0}\left[\frac{\left(1+\frac{a_0}{R}\right)e^{-R/a_0} \mp \frac{2R}{3a_0} \pm \frac{a_0}{R}}{e^{R/a_0} \pm \left(\frac{R^2}{3a_0^2}+\frac{R}{a_0}+1\right)}\right]$$