

$$E = \sum_m E_m + \sum_{m < n} \sum J_{mn} - \sum_{m < n} \sum K_{mn}$$

上式中第一个和，代表各个电子的总动能以及电子与原子核间吸引的总势能。第二个和代表电子间总的平均排斥能，其积分表达式为：

$$J_{mn} \equiv \iint \Psi_{m(i)} \Psi_{m(i)} \frac{e^2}{r_{ij}} \Psi_{n(j)} \Psi_{n(j)} d\tau_i d\tau_j \quad (1.1)$$

但须假设处于个别轨道 $\Psi_m$ 中的这些电子，彼此独立运动，互不相干。前两项加起来等于忽略电子自旋效应与Pauli原理的Hartree法的总能量。

方程中最后一个和，表示当把电子自旋效应包括在内时对总排斥能的校正，其积分表达式为：

$$K_{mn} \equiv \iint \Psi_{m(i)} \Psi_{n(i)} \frac{e^2}{r_{ij}} \Psi_{m(j)} \Psi_{n(j)} d\tau_i d\tau_j \quad (1.2)$$

包括在 $K_{mn}$ 项中的所谓交换能，通过以下这个例子理解它的物理意义。

一个双电子体系的波函数 $f(x_1, y_1, z_1, \sigma_1; x_2, y_2, z_2, \sigma_2)$ 是两个电子的8个坐标(6个空间坐标，2个自旋坐标)的函数，这个函数对于两个电子的交换必须是反对称的。因此  $f(x_1, y_1, z_1, \sigma_1; x_2, y_2, z_2, \sigma_2) = -f(x_2, y_2, z_2, \sigma_2; x_1, y_1, z_1, \sigma_1)$

若 $\sigma_1 \neq \sigma_2$ ，即此二电子自旋相反，这对波函数空间部分的形式没有限制。但若 $\sigma_1 = \sigma_2 = \alpha$ （例如），则

$$f(x_1, y_1, z_1, \alpha; x_2, y_2, z_2, \alpha) = -f(x_2, y_2, z_2, \alpha; x_1, y_1, z_1, \alpha)$$

可见若 $x_1 = x_2$        $y_1 = y_2$        $z_1 = z_2$  则

$$f(x_1, y_1, z_1, \alpha; x_2, y_2, z_2, \alpha) = -f(x_1, y_1, z_1, \alpha; x_1, y_1, z_1, \alpha) = 0$$

因此，若两个电子自旋平行，它们就决不可能占据空间的相同位置。