במציאות, עקב דחיה קולומבית, אלקטרון 1 ימנע מאיזורים במרחב המאוכלסים ע"י אלקטרון 2 כך שתנועת האלקטרונים תהיה מתואמת.

כמו כן נראה כי האלקטרונים בלתי תלויים וכי ההמילטוניאן ניתן ע"י משוואה (158) קיימת בעיה בסיסית במכפלת Hartree. פונקציית גל זו אינה מתייחסת לעובדה כי האלקטרונים בלתי נבחנים זה מזה והיא מציגה את אלקטרון מס' 1 עם ספין-אורביטל 1 ואת אלקטרון 2 עם ספין-אורביטל 2 וכו'... דבר זה סותר את עקרון האנטי-סימטריזציה לפיו פונקציות הגל תשנה סימנה תחת החלפת הקואורדינטות המרחביות והספיניות של 2 אלקטרונים כלשהם.

6. דטרמיננטות slater

ניתן לפתור בעיה זו ע"י בניית פונקציות גל אנטי-סימטריות המתבססות על מכפלת Hartree. דבר זה נעשה ע"י כלי מתמטי הנקרא דטרמיננטת סלייטר. נתבונן לדוגמא במקרה הדו-אלקטרוני בו מאוכלסות שתי ספין-אורביטלות χ_α ו-χ_β. נוכל לבנות שתי מכפלות Hartree שונות, באחת אלקטרון 1 מאוכלס באורביטל χ_α ואלקטרון 2 באורביטל χ_β והשניה בה אלקטרון 2 מאוכלס באורביטל χ_α ואלקטרון 1 מאוכלס באורביטל χ_β:

$$\begin{cases} \Psi_{12}^{HP}(\vec{x}_1,\vec{x}_2)=\chi_\alpha(\vec{x}_1)\chi_\beta(\vec{x}_2) \\ \Psi_{21}^{HP}(\vec{x}_1,\vec{x}_2)=\chi_\alpha(\vec{x}_2)\chi_\beta(\vec{x}_1) \end{cases} \qquad (164)$$

ניתן לראות כי כל מכפלת Hartree מבחינה בין האלקטרונים, אולם ניתן לבנות מהן פונקציית גל אשר אינה מבחינה בין האלקטרונים ואשר מקיימת את דרישת האנטי-סימטריזציה ע"י הקומבינציה הלינארית המתאימה:

$$\Psi(\vec{x}_1,\vec{x}_2)=\frac{1}{\sqrt{2}}\left[\chi_\alpha(\vec{x}_1)\chi_\beta(\vec{x}_2)-\chi_\beta(\vec{x}_1)\chi_\alpha(\vec{x}_2)\right]=\frac{1}{\sqrt{2}}\left(\Psi_{12}^{HP}-\Psi_{21}^{HP}\right) \qquad (165)$$

הפקטור $\frac{1}{\sqrt{2}}$ הוא מקדם נרמול וסימן ה-"-" דואג ש-$\Psi(\vec{x}_1,\vec{x}_2)$ תהיה אנטי-סימטרית להחלפת אלקטרונים:

$$\Psi(\vec{x}_2,\vec{x}_1)=\frac{1}{\sqrt{2}}\left[\chi_\alpha(\vec{x}_2)\chi_\beta(\vec{x}_1)-\chi_\beta(\vec{x}_2)\chi_\alpha(\vec{x}_1)\right]=-\frac{1}{\sqrt{2}}\left[\chi_\alpha(\vec{x}_1)\chi_\beta(\vec{x}_2)-\chi_\beta(\vec{x}_1)\chi_\alpha(\vec{x}_2)\right]=$$
$$=-\Psi(\vec{x}_1,\vec{x}_2) \qquad (166)$$

מתוך משוואה (165) ניתן לראות כי פונקציית הגל מתאפסת כאשר שני האלקטרונים מאוכלסים באותו הספין-אורביטל ($\beta=\alpha$) כך שעקרון האנטי-סימטריזציה מוביל באופן טבעי לניסוח עקרון Pauli לפיו כל ספין-אורביטל לא יכולה להיות מאוכלסת ביותר מאלקטרון אחד.

דרך אלטרנטיבית לרישום פונקציית הגל (165) היא בעזרת כתיבת הדטרמיננטה:

$$\Psi(\vec{x}_1,\vec{x}_2)=\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{vmatrix}\chi_\alpha(\vec{x}_1) & \chi_\beta(\vec{x}_1)\\ \chi_\alpha(\vec{x}_2) & \chi_\beta(\vec{x}_2)\end{vmatrix} \qquad (167)$$

הנקראית דטרמיננטת סלייטר.

ההכללה עבור המקרה של N-אלקטרונים היא:

$$\Psi(\vec{x}_1,\vec{x}_2,\dots,\vec{x}_N)=\underbrace{(N!)^{-1/2}}_{\text{מקדם נירמול}}\begin{vmatrix}\chi_\alpha(\vec{x}_1) & \chi_\beta(\vec{x}_1) & \cdots & \chi_\nu(\vec{x}_1)\\ \chi_\alpha(\vec{x}_2) & \chi_\beta(\vec{x}_2) & \cdots & \chi_\nu(\vec{x}_2)\\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots\\ \chi_\alpha(\vec{x}_N) & \chi_\beta(\vec{x}_N) & \cdots & \chi_\nu(\vec{x}_N)\end{vmatrix} \qquad (168)$$

דטרמיננטה זו מאוכלסת N אלקטרונים ב-N ספין-אורביטלים בלי לציין איזה אלקטרון נמצא באיזה ספין-אורביטל. השורות מסומנות ע"י מס' האלקטרון בעוד שהעמודות מסומנות ע"י זהות הספין-אורביטל. החלפת הקואורדינטות של שני אלקטרונים מקבילה לשחלוף שתי שורות בדטרמיננטה ולכן מובילה החלפת סימן בהתאם לדרישת האנטי-סימטריזציה. אכלוס שני אלקטרונים באותו ספין-אורביטל תוביל לשתי עמודות זהות, דבר אשר יאפס את הדטרמיננטה כך שכל אלקטרון יאכלס ספין-אורביטל אחרת.

נהוג לסמן את דטרמיננטת סלייטר בכתיב מקוצר המכיל את מקדם הנירמול ואיברי האלכסון באופן הבא:

$$\Psi(\vec{x}_1,\vec{x}_2,\dots,\vec{x}_N)=|\chi_\alpha(\vec{x}_1)\chi_\beta(\vec{x}_2)\cdots\chi_\nu(\vec{x}_N)\rangle \qquad (169)$$

ואם נשמור תמיד את סדר האלקטרונים כ- $\vec{x}_1,\vec{x}_2,\dots,\vec{x}_N$ ניתן לקצר סימון זה אף יותר:

$$\Psi(\vec{x}_1,\vec{x}_2,\dots,\vec{x}_N)=|\chi_\alpha\chi_\beta\cdots\chi_\nu\rangle \qquad (170)$$

כיוון שהחלפת עמודות בדטרמיננטה משנה את סימנה, סדר הספין אורביטלים בסימון המקוצר הוא חשוב כך שעקרון האנטיסימטריזציה מתקיים:

$$|\chi_\alpha\chi_\beta\dots\chi_\nu\rangle=-|\chi_\beta\chi_\alpha\dots\chi_\nu\rangle \qquad (171)$$

עד כדי סימן, דטרמיננטת סלייטר מוגדרת באופן מלא ע"י הספין-אורביטלות המאוכלסות.

דטרמיננטות סלייטר המורכבות מספין-אורביטלות אורתונורמליות הינן מנורמלות.

דטרמיננטות-סלייטר N-אלקטרוניות המורכבות מספין-אורביטלות אורתונורמליות מאוכלסות שונות הינן אורתונורמליות.

בסיכום הקודם הראנו כי מכפלות Hartree הינן פונקציות גל רב-אלקטרוניות המתארות אלקטרונים בלתי תלויים ולכן שכן ההסתברות למציאת האלקטרונים בקונפיגורציה מסוימת במרחב הינה בלתי-מותנית.

כפיית תנאי האנטיסימטריזציה מכניסה אפקטי שחלוף Exchange המכונים כך כיוון שהם נובעים מדרישת האינווריאנטיות של $|\Psi|^2$ לשחלוף אלקטרונים.

למרות שהדטרמיננטה עדיין עצמית להמילטוניאן המורכב מסכום המילטוניאנים חד אלקטרוניים (158) ולא להמילטוניאן המלא, דטרמיננטת סלייטר מכילה קורלציות שחלוף בין התנועה של שני אלקטרונים בעלי ספין זהה אינה בלתי-תלויה. כיוון שהתנועה של אלקטרונים בעלי ספין הפוך נשארת בלתי תלויה, נהוג לכנות דטרמיננטות סלייטר כפונקציות גל לא קורלטיביות.

בכדי להראות זאת נתבונן בהשפעת האנטיסימטריזציה על הצפיפות האלקטרונית. נתבונן במערכת דו-אלקטרונית הניתנת לתאור ע"י דטרמיננטת סלייטר של הספין-אורביטלות המאוכלסות χ_α , χ_β:

$$\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = |\chi_{I}\chi_{II}\rangle \qquad (172)$$

אם לאלקטרונים ספינים הפוכים והם מאכלסים אורביטלים מרחביים שונים נקבל:

$$\begin{cases} \chi_{I} = \psi_I(\vec{r}_1)|\alpha(1)\rangle \\ \chi_{II} = \psi_{II}(\vec{r}_2)|\beta(2)\rangle \end{cases} \qquad (173)$$

כך שההסתברות למצוא את אלקטרון 1 סביב $\vec{x}_1$ ובו-זמנית את אלקטרון 2 סביב $\vec{x}_2$ נתונה ע"י:

$$|\Psi|^2 d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 = \frac{1}{2}\left|\psi_I(\vec{r}_1)|\alpha(1)\rangle\psi_{II}(\vec{r}_2)|\beta(2)\rangle - \psi_I(\vec{r}_2)|\alpha(2)\rangle\psi_{II}(\vec{r}_1)|\beta(1)\rangle\right|^2 d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \qquad (174)$$

נסמן ב-$P(\vec{r}_1, \vec{r}_2)d\vec{r}_1 d\vec{r}_2$ ההסתברות למשוואת אלקטרון 1 בנפח $d\vec{r}_1$ סביב הנקודה המרחבית $\vec{r}_1$ ובו-זמנית את אלקטרון 2 בנפח $d\vec{r}_2$ סביב הנקודה המרחבית $\vec{r}_2$. הסתברות זו נתונה ע"י מיצוע (אינטגרציה) של משוואה (174) על קואורדינטות הספין.

$$\rho(\vec r_1,\vec r_2)\,d\vec r_1 d\vec r_2=\frac{1}{2}\left[\psi_I^*(\vec r_1)\langle\alpha(1)|\psi_{II}^*(\vec r_2)\langle\beta(2)|-\psi_I^*(\vec r_2)\langle\alpha(2)|\psi_{II}^*(\vec r_1)\langle\beta(1)|\right]\cdot$$

$$\left[\psi_I(\vec r_1)|\alpha(1)\rangle\psi_{II}(\vec r_2)|\beta(2)\rangle-\psi_I(\vec r_2)|\alpha(2)\rangle\psi_{II}(\vec r_1)|\beta(1)\rangle\right]=$$

$$=\frac{1}{2}\Big[|\psi_I(\vec r_1)|^2|\psi_{II}(\vec r_2)|^2\underbrace{\langle\alpha(1)|\alpha(1)\rangle}_{1}\underbrace{\langle\beta(2)|\beta(2)\rangle}_{1}+$$

$$+|\psi_I(\vec r_2)|^2|\psi_{II}(\vec r_1)|^2\underbrace{\langle\alpha(2)|\alpha(2)\rangle}_{1}\underbrace{\langle\beta(1)|\beta(1)\rangle}_{1}-$$

$$-\psi_I^*(\vec r_1)\psi_I(\vec r_2)\psi_{II}^*(\vec r_2)\psi_{II}(\vec r_1)\underbrace{\langle\alpha(1)|\beta(1)\rangle}_{0}\underbrace{\langle\beta(2)|\alpha(2)\rangle}_{0}-$$

$$-\psi_I^*(\vec r_2)\psi_I(\vec r_1)\psi_{II}^*(\vec r_1)\psi_{II}(\vec r_2)\underbrace{\langle\alpha(2)|\beta(2)\rangle}_{0}\underbrace{\langle\beta(1)|\alpha(1)\rangle}_{0}\Big]=$$

$$=\frac{1}{2}\left[|\psi_I(\vec r_1)|^2|\psi_{II}(\vec r_2)|^2+|\psi_I(\vec r_2)|^2|\psi_{II}(\vec r_1)|^2\right]$$

כלומר:

$$\rho(\vec r_1,\vec r_2)\,d\vec r_1 d\vec r_2=\frac{1}{2}\left[|\psi_I(\vec r_1)|^2|\psi_{II}(\vec r_2)|^2+|\psi_I(\vec r_2)|^2|\psi_{II}(\vec r_1)|^2\right]d\vec r_1 d\vec r_2 \qquad (175)$$

האיבר הראשון הינו ההסתברות למצוא את אלקטרון 1 בנפח $d\vec r_1$ סביב $\vec r_1$ כפול ההסתברות למצוא את אלקטרון 2 בנפח $d\vec r_2$ סביב $\vec r_2$ כשאלקטרון 1 נמצא ב ψ_I ואלקטרון 2 מאכלס את ψ_{II}. האיבר השני מתאר את המצב ההפוך בו אלקטרון 2 מאכלס את ψ_I ואלקטרון 1 מאכלס את ψ_{II}. כיוון שהאלקטרונים בלתי ניתנים להבחנה, ההסתברות הכוללת ניתנת ע"י מיצוע ע"ג שני המצבים. כך שתנועות האלקטרונים אינם מתואמות. ניתן לראות זאת עבור המצב בו $\psi_I=\psi_{II}$ כלומר האלקטרונים מאכלסים אותו אורביטל מרחבי בספינים הפוכים:

$$\rho(\vec r_1,\vec r_2)=|\psi_I(\vec r_1)|^2|\psi_I(\vec r_2)|^2 \qquad (176)$$

מכאן שבאופן כללי $\rho(\vec r_1,\vec r_1)\neq 0$ כלומר קיימת הסתברות סופית למצוא שני האלקטרונים באותה הנקודה המרחבית. במציאות הדחיה הקולומבית תקטין הסתברות זו לאפס.

כאשר לשני האלקטרונים ספין זהה:

$$\begin{cases}\chi_I(\vec x_1)=\psi_I(\vec r_1)|\beta(1)\rangle\\ \chi_{II}(\vec x_2)=\psi_{II}(\vec r_2)|\beta(2)\rangle\end{cases} \qquad (177)$$

נקבל כי:

$$P(\vec{r}_1,\vec{r}_2)=\frac{1}{2}\Big\{|\psi_I(\vec{r}_1)|^2|\psi_{II}(\vec{r}_2)|^2+|\psi_I(\vec{r}_2)|^2|\psi_{II}(\vec{r}_1)|^2-$$

$$-\left[\psi_I^*(\vec{r}_1)\psi_{II}(\vec{r}_1)\psi_{II}^*(\vec{r}_2)\psi_I(\vec{r}_2)+\psi_I(\vec{r}_1)\psi_{II}^*(\vec{r}_1)\psi_{II}(\vec{r}_2)\psi_I^*(\vec{r}_2)\right]\Big\} \quad (178)$$

כאן מופיע איבר מוצלב אשר הופך את ההסתברויות למתואמות.
[illegible] עבור אלקטרונים בעלי ספין זהה.
כאשר $\psi_I=\psi_{II}$ נקבל:

$$P(\vec{r}_1,\vec{r}_2)=\frac{1}{2}\left\{2|\psi_I(\vec{r}_1)|^2|\psi_I(\vec{r}_2)|^2-2|\psi_I(\vec{r}_1)|^2|\psi_I(\vec{r}_2)|^2\right\}=0$$

הנובע מעקרון פאולי.

בנוסף כאשר $\vec{r}_1=\vec{r}_2$ ו- $\psi_I\neq\psi_{II}$ נקבל:

$$P(\vec{r}_1,\vec{r}_1)=\frac{1}{2}\left\{\cancel{2|\psi_I(\vec{r}_1)|^2|\psi_{II}(\vec{r}_1)|^2}-\left[\cancel{2|\psi_I(\vec{r}_1)|^2|\psi_{II}(\vec{r}_1)|^2}\right]\right\}=0 \quad (179)$$

כלומר ההסתברות למציאת שני אלקטרונים בעלי ספין זהה באותה נקודה במרחב (גם אם הם מאוכלסים בשני אורביטלות שונות) מתאפסת!

נהוג לומר כי סביב כל אלקטרון קיים חור פרמי Fermi hole שבו ההסתברות למצוא אלקטרון נוסף (עקב היות האלקטרונים פרמיונים) מתאפסת.
לסיכום, תחת התאור של דטרמיננטת סלייטר התנועה של אלקטרונים בעלי ספין זהה הינה מתואמת בעוד התנועה של אלקטרונים בעלי ספין הפוך אינה מתואמת.

אלקטרון שני לא יכול להתקרב לאזור – לכן נקרא "חור"