ECPM 1ère année

Examen de Mécanique Quantique

janvier 2017

Durée de l'épreuve : 1h45

Tous les documents ainsi que les calculatrices sont interdits.

Le barème proposé est uniquement indicatif.

---

1. Questions de cours notées sur 9 points

a) **[3 pts]** Soit $\Psi(\mathbf{r}, t)$ la fonction d'onde dépendante du temps qui décrit un électron dont l'énergie potentielle d'interaction à la position $\mathbf{r} \equiv (x, y, z)$ vaut $V(\mathbf{r})$. Écrire l'équation satisfaite par $\Psi(\mathbf{r}, t)$ au cours du temps. Comment la transforme-t-on en une équation indépendante du temps ? Que vaut $V(\mathbf{r})$ dans l'atome d'hydrogène ?

b) **[2 pts]** Donner la définition mathématique d'un opérateur linéaire hermitien. Expliquer pourquoi, en faisant référence aux postulats de la mécanique quantique, la notion d'hermiticité d'un opérateur est fondamentale dans l'étude d'un système quantique.

c) **[3 pts]** Soit $\varphi(x)$ la fonction d'onde (indépendante du temps) décrivant une particule se déplaçant sur l'axe des x. Quel sens physique donne-t-on à la fonction $|\varphi(x)|^2$ et pourquoi impose-t-on la condition $\int_{\mathbb{R}} \mathrm{d}x\, |\varphi(x)|^2 = 1$? Quel est le sens physique de l'intégrale $\int_{\mathbb{R}} \mathrm{d}x\, x|\varphi(x)|^2$?

d) **[1 pt]** Peut-on parler de déterminisme en mécanique quantique ? Justifiez votre réponse.

2. Problème noté sur 16 points : spectroscopie d'un système quantique à deux états

Soit un système quantique quelconque (un atome ou une molécule par exemple) pour lequel on considère, pour simplifier, un espace des états quantiques de dimension 2 dont une base **orthonormée** est notée $\{|\Psi_0\rangle, |\Psi_1\rangle\}$. Afin de simuler une expérience de spectroscopie pour ce système, on considère l'hamiltonien dépendant du temps $\hat{H}^\epsilon(t)$ où ϵ est une constante égale à l'intensité du champ électrique appliqué (*via* un faisceau laser) et dont la représentation dans la base $\{|\Psi_0\rangle, |\Psi_1\rangle\}$ est

$$\left[\hat{H}^\epsilon(t)\right] = \begin{bmatrix} E_0 & -\epsilon D_{01}\cos(\omega t) \\ -\epsilon D_{01}\cos(\omega t) & E_1 \end{bmatrix}, \tag{1}$$

avec $E_0 < E_1$, D_{01} représentant le couplage entre les états $|\Psi_0\rangle$ et $|\Psi_1\rangle$, et ω étant la pulsation du laser irradiant le système. Dans l'atome d'hydrogène, par exemple, le couplage pour un champ électrique dirigé suivant l'axe des z vaut

$$D_{01} = -\int_{\mathbb{R}^3} \mathrm{d}\mathbf{r}\; z\, \Psi_0(\mathbf{r})\Psi_1(\mathbf{r}), \tag{2}$$

où $\Psi_0(\mathbf{r})$ et $\Psi_1(\mathbf{r})$ sont deux orbitales réelles ($1s$, $2s$, $2p$, ...) correspondant aux états $|\Psi_0\rangle$ et $|\Psi_1\rangle$, respectivement. On notera que E_0, E_1, ϵ, D_{01} et ω sont des **nombres réels**.

a) **[1 pt]** Quel est le sens physique de E_0 et E_1 ? **Aide** : considérer l'hamiltonien du système en l'absence de laser ($\epsilon = 0$).

b) **[1 pt]** D'après l'équation (1), qu'obtient-on en appliquant $\hat{H}^\epsilon(t)$ à $|\Psi_0\rangle$? Qu'obtient-on en l'appliquant à $|\Psi_1\rangle$?

c) **[1 pt]** Soit $|\Psi^\epsilon(t)\rangle$ l'état quantique du système au cours du temps ($t \geq 0$) pour une intensité de champ électrique donnée ϵ. L'équation de Schrödinger dépendante du temps permet de déduire $|\Psi^\epsilon(t)\rangle$ de $\hat{H}^\epsilon(t)$. Écrire cette équation.

d) **[2 pts]** On peut écrire, dans la base considérée, $|\Psi^\epsilon(t)\rangle = C_0^\epsilon(t)|\Psi_0\rangle + C_1^\epsilon(t)|\Psi_1\rangle$. **On supposera dans la suite du problème qu'à l'instant initial $t = 0$ le système est dans l'état $|\Psi_0\rangle$ et ce, quelle que soit la valeur de ϵ.** Soit $\mathcal{P}^\epsilon(t) = |\langle\Psi_1|\Psi^\epsilon(t)\rangle|^2$. Quel est le sens physique de ce nombre ? Montrer que $\mathcal{P}^\epsilon(t) = |C_1^\epsilon(t)|^2$ et donner sa valeur à l'instant initial $t = 0$.

e) **[2 pts]** Montrer, à l'aide des questions 2.b), 2.c) et 2.d), que

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\mathrm{d}C_0^\epsilon(t)}{\mathrm{d}t} = E_0 C_0^\epsilon(t) - \epsilon D_{01}\cos(\omega t) C_1^\epsilon(t), \tag{3}$$

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\mathrm{d}C_1^\epsilon(t)}{\mathrm{d}t} = E_1 C_1^\epsilon(t) - \epsilon D_{01}\cos(\omega t) C_0^\epsilon(t). \tag{4}$$

f) **[2 pts]** On s'intéresse tout d'abord au système en l'absence de laser ($\epsilon = 0$). Vérifier que $C_0^{(\epsilon=0)}(t) = C_0^{(\epsilon=0)}(0)e^{-\mathrm{i}E_0 t/\hbar}$ et $C_1^{(\epsilon=0)}(t) = C_1^{(\epsilon=0)}(0)e^{-\mathrm{i}E_1 t/\hbar}$. Donner les valeurs de $C_0^{(\epsilon=0)}(0)$ et $C_1^{(\epsilon=0)}(0)$ puis en déduire la valeur de $\mathcal{P}^{(\epsilon=0)}(t)$. Interpréter le résultat.

g) **[2 pts]** On considère maintenant le système irradié ($\epsilon \neq 0$) et l'on pose $C_0^\epsilon(t) = \tilde{C}_0^\epsilon(t)e^{-\mathrm{i}E_0 t/\hbar}$ et $C_1^\epsilon(t) = \tilde{C}_1^\epsilon(t)e^{-\mathrm{i}E_1 t/\hbar}$. Expliquer pourquoi $\mathcal{P}^\epsilon(t) = |\tilde{C}_1^\epsilon(t)|^2$ puis montrer que l'équation (4) se simplifie comme suit,

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\mathrm{d}\tilde{C}_1^\epsilon(t)}{\mathrm{d}t} = -\epsilon D_{01}e^{\mathrm{i}\omega_{01}t}\cos(\omega t)\tilde{C}_0^\epsilon(t), \tag{5}$$

où $\omega_{01} = (E_1 - E_0)/\hbar$.

h) **[1 pt]** Si l'intensité du laser est faible ($\epsilon << 1$), il est possible de remplacer $\tilde{C}_0^\epsilon(t)$ dans l'équation (5) par sa valeur en l'absence de laser $\tilde{C}_0^{(\epsilon=0)}(t)$. On parle d'approximation linéaire. Déduire des questions 2.f) et 2.g) que, dans le cadre de cette approximation, l'équation (5) devient

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\mathrm{d}\tilde{C}_1^\epsilon(t)}{\mathrm{d}t} \approx -\frac{\epsilon}{2}D_{01}\left(e^{\mathrm{i}(\omega_{01}-\omega)t} + e^{\mathrm{i}(\omega_{01}+\omega)t}\right). \tag{6}$$

i) **[1 pt]** Expliquer pourquoi $\tilde{C}_1^\epsilon(0) = 0$ puis vérifier, à l'aide de l'équation (6), que

$$\tilde{C}_1^\epsilon(t) \approx \frac{\epsilon}{2\hbar}D_{01}\left(\frac{e^{\mathrm{i}(\omega_{01}-\omega)t} - 1}{\omega_{01}-\omega} + \frac{e^{\mathrm{i}(\omega_{01}+\omega)t} - 1}{\omega_{01}+\omega}\right). \tag{7}$$

j) **[1 pt]** On suppose enfin que la pulsation du laser ω est proche de ω_{01}, permettant ainsi de négliger le second terme dans le membre de droite de l'équation (7). En déduire, d'après la question 2.g), que

$$\mathcal{P}^\epsilon(t) \approx \frac{\epsilon^2 t^2}{4\hbar^2}D_{01}^2 F\Big((\omega_{01}-\omega)t/2\Big), \tag{8}$$

où la fonction $F(\xi) = \dfrac{\sin^2(\xi)}{\xi^2}$ est représentée dans la Figure 1.

k) **[2 pts]** On considère le système à un instant t donné qui sera fixé dans la suite. D'après l'équation (8), le comportement du système est-il sensible au choix de la pulsation du laser ? Quel résultat connu retrouve-t-on ? L'intensité du champ électrique joue-t-elle un rôle déterminant dans le passage du système de l'état $|\Psi_0\rangle$ à l'état $|\Psi_1\rangle$? Est-il possible que cette transition n'ait pas lieu ? Pour répondre à cette dernière question, on pourra utiliser l'équation (2) et considérer la transition $1s \to 2s$ dans l'atome d'hydrogène en prenant $\Psi_0(\mathbf{r}) = \dfrac{e^{-r/a_0}}{\sqrt{\pi}a_0^{3/2}}$ (orbitale $1s$) et $\Psi_1(\mathbf{r}) = \dfrac{e^{-r/2a_0}}{4\sqrt{2\pi}a_0^{3/2}}\left[2 - \dfrac{r}{a_0}\right]$ (orbitale $2s$) où $r = \sqrt{x^2+y^2+z^2}$ et a_0 est le rayon de Bohr. Qu'en est-il de la transition $1s \to 2p_z$ pour laquelle $\Psi_1(\mathbf{r}) = \dfrac{e^{-r/2a_0}}{4\sqrt{2\pi}a_0^{3/2}}\dfrac{z}{a_0}$ (orbitale $2p_z$)? En déduire qu'il existe ce que l'on appelle des "règles de sélection" pour les transitions en spectroscopie.

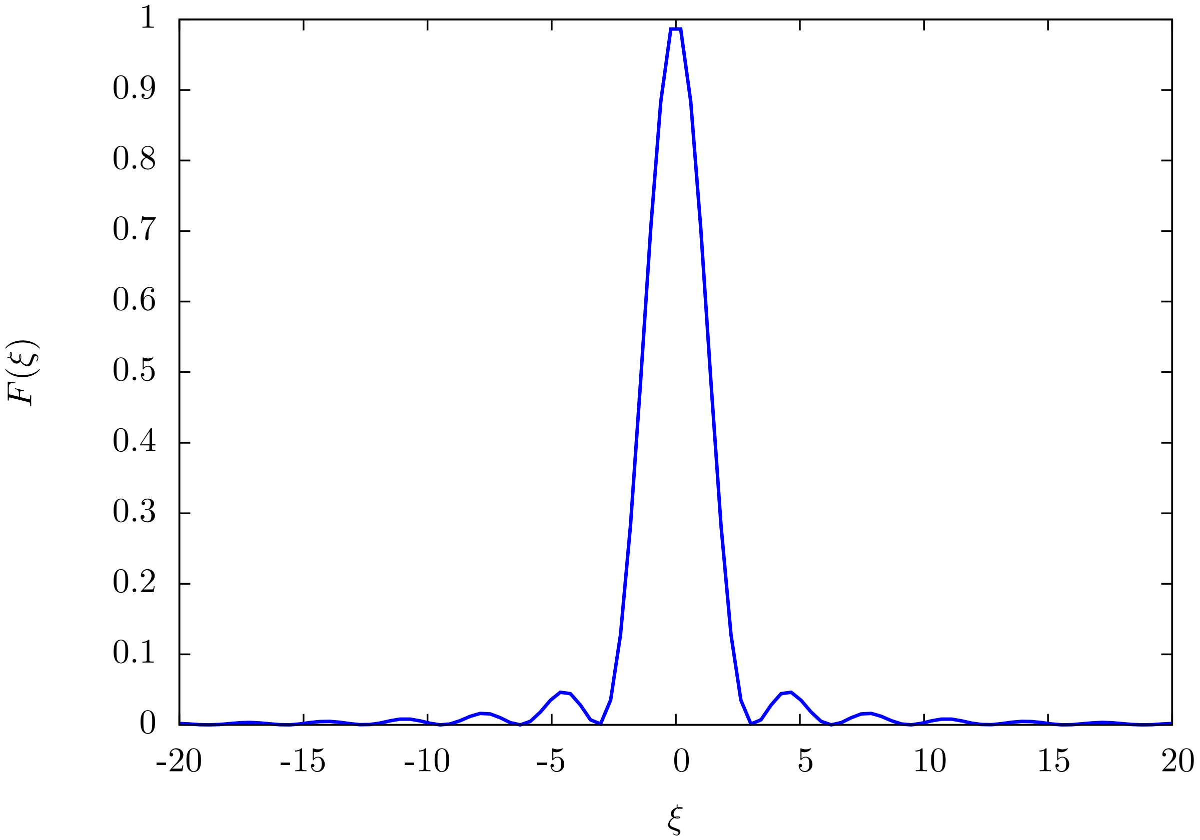

Figure 1: Représentation graphique de la fonction $F : \xi \mapsto \dfrac{\sin^2(\xi)}{\xi^2}$

Exam - Quantum mechanics - 2016-2017

a) $$[\underbrace{\hat{H}^{(\varepsilon=0)}(t)}_{\text{time-independent}}] = [\hat{H}^{(\varepsilon=0)}(0)] = \begin{bmatrix} E_0 & 0 \\ 0 & E_1 \end{bmatrix} = [\hat{H}] \Leftrightarrow \begin{cases} \hat{H}|\psi_0\rangle = E_0|\psi_0\rangle \\ \hat{H}|\psi_1\rangle = E_1|\psi_1\rangle \end{cases}$$

In the absence of laser, $|\psi_0\rangle$ is eigenvector of $\hat{H}$ with eigenvalue E_0
$|\psi_1\rangle$ ——————— E_1

E_0 is the ground-state energy of the unperturbed quantum system.
E_1 is the energy of the first excited state.

b) $$\hat{H}^{\varepsilon}(t)|\psi_0\rangle = E_0|\psi_0\rangle - \varepsilon D_{01}(\cos\omega t)|\psi_1\rangle \quad (E1)$$
$$\hat{H}^{\varepsilon}(t)|\psi_1\rangle = -\varepsilon D_{01}(\cos\omega t)|\psi_0\rangle + E_1|\psi_1\rangle \quad (E2)$$

c) $$\hat{H}^{\varepsilon}(t)|\psi^{\varepsilon}(t)\rangle = i\hbar \frac{d|\psi^{\varepsilon}(t)\rangle}{dt} \quad (E3)$$

d) • $\mathcal{P}^{\varepsilon}(t) = |\langle\psi_1|\psi^{\varepsilon}(t)\rangle|^2 \leftarrow$ probability that, at time t, the system is in the state $|\psi_1\rangle$. Since, at time $t=0$, the system is in the state $|\psi_0\rangle$, $\mathcal{P}^{\varepsilon}(t)$ can be interpreted as the probability that the transition $|\psi_0\rangle \to |\psi_1\rangle$ occurs.

• Since $|\psi^{\varepsilon}(t)\rangle = c_0^{\varepsilon}(t)|\psi_0\rangle + c_1^{\varepsilon}(t)|\psi_1\rangle$, (E4)

$$\langle\psi_1|\psi^{\varepsilon}(t)\rangle = c_0^{\varepsilon}(t)\underbrace{\langle\psi_1|\psi_0\rangle}_{0} + c_1^{\varepsilon}(t)\underbrace{\langle\psi_1|\psi_1\rangle}_{1}$$

orthonormal basis

$$\rightarrow \mathcal{P}^{\varepsilon}(t) = |c_1^{\varepsilon}(t)|^2 \; *$$

• $|\psi^{\varepsilon}(0)\rangle = |\psi_0\rangle \rightarrow \boxed{\begin{matrix} c_0^{\varepsilon}(0) = 1 \\ c_1^{\varepsilon}(0) = 0 \end{matrix}} \rightarrow \boxed{\mathcal{P}^{\varepsilon}(0) = 0}$

$\forall \varepsilon$

(E4 bis)

e) According to (E3) and (E4)

$$c_0^{\varepsilon}(t)\hat{H}^{\varepsilon}(t)|\psi_0\rangle + c_1^{\varepsilon}(t)\hat{H}^{\varepsilon}(t)|\psi_1\rangle$$
$$= i\hbar\left(\frac{dc_0^{\varepsilon}(t)}{dt}\right)|\psi_0\rangle + i\hbar\left(\frac{dc_1^{\varepsilon}(t)}{dt}\right)|\psi_1\rangle$$
$$= E_0 c_0^{\varepsilon}(t)|\psi_0\rangle - \varepsilon c_0^{\varepsilon}(t) D_{01}(\cos\omega t)|\psi_1\rangle$$
$$- \varepsilon c_1^{\varepsilon}(t) D_{01}(\cos\omega t)|\psi_0\rangle + E_1 c_1^{\varepsilon}(t)|\psi_1\rangle$$

according to (E1) and (E2)

$$\Leftrightarrow \begin{cases} i\hbar \dfrac{dc_0^{\varepsilon}(t)}{dt} = E_0 c_0^{\varepsilon}(t) - \varepsilon c_1^{\varepsilon}(t) D_{01}\cos\omega t & (E5) \\ i\hbar \dfrac{dc_1^{\varepsilon}(t)}{dt} = E_1 c_1^{\varepsilon}(t) - \varepsilon c_0^{\varepsilon}(t) D_{01}(\cos\omega t) & (E6) \end{cases}$$

f) If $\varepsilon = 0$ then (E5) and (E6) become

$$\begin{cases} i\hbar \dfrac{dc_0^{(\varepsilon=0)}(t)}{dt} = E_0 c_0^{(\varepsilon=0)}(t) \\ i\hbar \dfrac{dc_1^{(\varepsilon=0)}(t)}{dt} = E_1 c_1^{(\varepsilon=0)}(t) \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} c_0^{(\varepsilon=0)}(t) = c_0^{(\varepsilon=0)}(0)\, e^{-iE_0 t/\hbar} \\ c_1^{(\varepsilon=0)}(t) = c_1^{(\varepsilon=0)}(0)\, e^{-iE_1 t/\hbar} \end{cases} \quad (E7)$$

According to (E4 bis), when $\varepsilon = 0$, $c_0^{(\varepsilon=0)}(0) = 1$ and $c_1^{(\varepsilon=0)}(0) = 0$

$$\xrightarrow{\text{according to (E7)}} c_1^{(\varepsilon=0)}(t) = 0 \xrightarrow{*} \boxed{\mathcal{P}^{(\varepsilon=0)}(t) = 0}$$

Conclusion: In the absence of laser, the system remains in its ground state $|\psi_0\rangle$ (which is an eigenvector of the Hamiltonian $\hat{H}^{(\varepsilon=0)}$). It is a stationary state $\Rightarrow$ The transition will never occur without an external perturbation.

g) $\mathcal{P}^{\varepsilon}(t) = |C_1^{\varepsilon}(t)|^2 = |\tilde{C}_1^{\varepsilon}(t)\, e^{-iE_1 t/\hbar}|^2$

$= |\tilde{C}_1^{\varepsilon}(t)|^2$

Since $\dfrac{dC_1^{\varepsilon}(t)}{dt} = e^{-iE_1 t/\hbar}\dfrac{d\tilde{C}_1^{\varepsilon}(t)}{dt} - \dfrac{iE_1}{\hbar} C_1^{\varepsilon}(t)$

it comes from (E6)

$$i\hbar\, e^{-iE_1 t/\hbar}\frac{d\tilde{C}_1^{\varepsilon}(t)}{dt} + \cancel{E_1 C_1^{\varepsilon}(t)} = \cancel{E_1 C_1^{\varepsilon}(t)} - \varepsilon D_{01}(\cos\omega t)\,\tilde{C}_0^{\varepsilon}(t)\, e^{-iE_0 t/\hbar}$$

$$\Rightarrow\quad i\hbar\frac{d\tilde{C}_1^{\varepsilon}(t)}{dt} = -\varepsilon D_{01}(\cos\omega t)\,\tilde{C}_0^{\varepsilon}(t)\,\underbrace{e^{i(E_1-E_0)t/\hbar}}_{e^{i\omega_{01}t}}$$

$$\Leftrightarrow\quad \boxed{i\hbar\frac{d\tilde{C}_1^{\varepsilon}(t)}{dt} = -\varepsilon D_{01}(\cos\omega t)\,\tilde{C}_0^{\varepsilon}(t)\, e^{i\omega_{01}t}} \qquad \text{(E8)}$$

h) Within the linear (response) approximation

$$\tilde{C}_0^{\varepsilon}(t) \longrightarrow \tilde{C}_0^{(\varepsilon=0)}(t) = 1 \quad \text{since} \quad C_0^{(\varepsilon=0)}(t) = \underbrace{\overset{\overset{1}{\parallel}}{C_0^{(\varepsilon=0)}(0)}}_{\tilde{C}_0^{(\varepsilon=0)}(t)}\, e^{-iE_0 t/\hbar}$$

thus leading to, according to (E8),

$$\text{(E9)}\quad i\hbar\frac{d\tilde{C}_1^{\varepsilon}(t)}{dt} \simeq -\varepsilon D_{01}\underbrace{(\cos\omega t)}_{\frac{e^{i\omega t}+e^{-i\omega t}}{2}}\, e^{i\omega_{01}t} = -\frac{\varepsilon D_{01}}{2}\left[e^{i(\omega_{01}-\omega)t} + e^{i(\omega_{01}+\omega)t}\right]$$

i) $\tilde{C}_1^{\varepsilon}(t) = e^{+iE_1 t/\hbar} C_1^{\varepsilon}(t) \longrightarrow \tilde{C}_1^{\varepsilon}(0) = C_1^{\varepsilon}(0) = 0$ (E10)

(E4 bis)

According to (E9) and (E10)

$$\tilde{C}_1^{\varepsilon}(t) = \int_0^t \frac{d\tilde{C}_1^{\varepsilon}(\tau)}{d\tau}\,d\tau \simeq -\frac{\varepsilon D_{01}}{2i\hbar}\int_0^t d\tau\left[e^{i(\omega_{01}-\omega)\tau} + e^{i(\omega_{01}+\omega)\tau}\right]$$

$$= -\frac{\varepsilon D_{01}}{2i\hbar}\left[\frac{e^{i(\omega_{01}-\omega)\tau}}{i(\omega_{01}-\omega)} + \frac{e^{i(\omega_{01}+\omega)\tau}}{i(\omega_{01}+\omega)}\right]_0^t$$

Therefore

$$\tilde{C}_1^{\varepsilon}(t) \simeq \frac{\varepsilon D_{01}}{2\hbar}\left[\frac{(e^{i(\omega_{01}-\omega)t}-1)}{(\omega_{01}-\omega)} + \frac{(e^{i(\omega_{01}+\omega)t}-1)}{(\omega_{01}+\omega)}\right]$$

j)

dominant term

if neglected (since $\omega_{01}-\omega$ is small)

$$\tilde{C}_1^{\varepsilon}(t) \simeq \frac{\varepsilon D_{01}}{2\hbar}\,\frac{e^{i(\omega_{01}-\omega)t/2}}{(\omega_{01}-\omega)} \times \underbrace{\left[e^{i(\omega_{01}-\omega)t/2} - e^{-i(\omega_{01}-\omega)t/2}\right]}_{2i\sin((\omega_{01}-\omega)t/2)}$$

Since $\mathcal{P}^{\varepsilon}(t) = |\tilde{C}_1^{\varepsilon}(t)|^2$ (see question g)

it comes

$$\mathcal{P}^{\varepsilon}(t) \simeq \frac{\varepsilon^2 D_{01}^2}{\hbar^2}\left[\sin^2((\omega_{01}-\omega)t/2)\right] \times \frac{1}{(\omega_{01}-\omega)^2}$$

$$\rightarrow \; P^{\varepsilon}(t) \simeq \frac{\varepsilon^2 D_{01}^2}{\hbar^2}(t/2)^2 \underbrace{\frac{\sin^2\left((\omega_{01}-\omega)t/2\right)}{\left((\omega_{01}-\omega)t/2\right)^2}}_{F\left((\omega_{01}-\omega)t/2\right)}$$

k) • For a fixed t, $F((\omega_{01}-\omega)t/2) = f(\omega)$ has a maximum at $\omega = \omega_{01}$. Away from the frequency ω_{01}, $P^{\varepsilon}(t)$ becomes rapidly close to zero. Note that, as the time t increases, ω has to be very close to ω_{01} (high resolution) otherwise $(\omega_{01}-\omega)t/2$ is too large and the probability is small (no transition). Thus we recover the well-known fact that, if we want the transition $|\psi_0\rangle \rightarrow |\psi_1\rangle$ to occur, the (angular) frequency of the laser must be equal to ω_{01}. In other words, if ν denotes the frequency of the laser,

$$\omega = \omega_{01} \Leftrightarrow 2\pi\nu = (E_1 - E_0)/\hbar = (E_1-E_0)\cdot\frac{2\pi}{h}$$

$$\Leftrightarrow \boxed{h\nu = (E_1 - E_0)}$$

• Note that, even if ε is large (not too large though since we work within the linear response approximation), the probability that the transition occurs will be close to zero if ω is not in the vicinity of ω_{01} (see Fig. 1). Therefore, the strength of the electric field is not the key quantity in spectroscopy, unlike the frequency ω. Of course, ε should not be equal to zero (otherwise there is no transition).

• If $\omega = \omega_{01}$ but $\underbrace{D_{01} = 0}$, there will be no transition.

the coupling term is the second key quantity.

• Example of the hydrogen atom: for the 1s → 2s transition

$$D_{01} = -\int_{\mathbb{R}^3} d\vec{r}\; z\, \psi_0(\vec{r})\, \psi_1(\vec{r})$$

$$= -\frac{1}{4\sqrt{2}\,\pi a_0^3} \underbrace{\int_{\mathbb{R}^3} d\vec{r}\; z\, e^{-\frac{3}{2a_0}r}\left(2 - \frac{r}{a_0}\right)}$$

$$\downarrow$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx \int_{-\infty}^{+\infty} dy \int_{-\infty}^{+\infty} dz\; \underbrace{\left(2-\frac{r}{a_0}\right) e^{-\frac{3}{2a_0}r} z}_{\text{odd function in } z} = 0$$

Therefore the 1s → 2s transition is forbidden.

On the other hand, for the 1s → $2p_z$ transition, we have

$$D_{01} = -\frac{1}{4\sqrt{2}\,\pi a_0^4} \underbrace{\int_{\mathbb{R}^3} d\vec{r}\; e^{-\frac{3}{2}\frac{r}{a_0}} z^2}_{>0}$$

which means that the 1s → $2p_z$ transition is allowed.

Conclusion: Even if $\omega = \omega_{01}$, the transition will be allowed only if $D_{01} \neq 0$ or, in other words, only if $|\psi_0\rangle$ and $|\psi_1\rangle$ are coupled. In the case of the hydrogen atom, this coupling equals the transition dipole moment $-\langle \psi_0 | \hat{z} | \psi_1 \rangle$. Finding of the orbitals $\psi_0(\vec{r})$ and $\psi_1(\vec{r})$ for which the latter is non zero enables to provide the so-called selection rules for the allowed transitions ($\Delta l = 1$).