

et

$$\langle p_{\text{mol}} \rangle = \frac{\int d^3 p \int d^3 x' \left(e z' + \frac{e^2 E}{m \omega_0^2} \right) f(H)}{\int d^3 p \int d^3 x' f(H)} \quad (4.78)$$

H étant une fonction paire de z' , la première intégrale est nulle. Ainsi, quelle que soit la forme de $f(H)$, on obtient :

$$\langle p_{\text{mol}} \rangle = \frac{e^2}{m \omega_0^2} E$$

ce qui est exactement le résultat (4.72), déduit en ignorant l'agitation thermique !

Le second type de polarisabilité résulte de l'alignement partiel de moments dipolaires permanents initialement orientés de manière aléatoire. Cette polarisation d'orientation, qui joue un rôle important dans les substances « polaires » telles que l'acide chlorhydrique (HCl) et l'eau (H₂O), fut pour la première fois étudiée par Debye (1912). Toutes les molécules de ces substances possèdent un moment dipolaire permanent \mathbf{p}_0 , libre de prendre n'importe quelle orientation dans l'espace. En l'absence de champ, l'agitation thermique maintient une orientation aléatoire des molécules, de sorte que le moment dipolaire résultant est nul. En présence d'un champ, les moments tendent à s'aligner parallèlement à ce champ, dans la configuration d'énergie minimale. Il y a donc apparition d'un moment dipolaire moyen non nul. Pour calculer ce moment, remarquons que l'hamiltonien d'une molécule est donné par :

$$H = H_0 - \mathbf{p}_0 \cdot \mathbf{E} \quad (4.79)$$

où H_0 dépend uniquement des coordonnées « internes » de la molécule. Si l'on introduit le facteur de Boltzmann (4.74), le moment dipolaire moyen s'écrit :

$$\langle p_{\text{mol}} \rangle = \frac{\int d\Omega p_0 \cos \theta \exp \left(\frac{p_0 E \cos \theta}{kT} \right)}{\int d\Omega \exp \left(\frac{p_0 E \cos \theta}{kT} \right)} \quad (4.80)$$

où l'on a supposé \mathbf{E} parallèle à l'axe des z , exclu toutes les variables non pertinentes, et utilisé le fait que seule la composante de $\langle \mathbf{p}_0 \rangle$ parallèle au champ est différente de zéro. En règle générale, $(p_0 E / kT)$ est très petit devant 1, sauf aux basses températures. On peut donc développer les exponentielles et obtenir :

$$\langle p_{\text{mol}} \rangle \simeq \frac{1}{3} \frac{p_0^2}{kT} E \quad (4.81)$$

On constate que la polarisation d'orientation dépend de l'inverse de la température, ainsi qu'on pouvait l'attendre d'un phénomène dans lequel le champ appliqué doit surmonter l'opposition de l'agitation thermique.

Habituellement, les deux types de polarisation — induite (électronique et ionique) et d'orientation — sont simultanément présents. La forme générale de la polarisation moléculaire s'écrit alors :

$$\gamma_{\text{mol}} \simeq \gamma_i + \frac{1}{3 \epsilon_0} \frac{p_0^2}{kT} \quad (4.82)$$