

Autrement dit, la polarisabilité est égale à $\gamma = e^2/m\omega_0^2\epsilon_0$. Si chaque molécule contient un ensemble de charges e_j , de masses m_j et de fréquences d'oscillation ω_j , la polarisabilité moléculaire est alors :

$$\gamma_{\text{mol}} = \frac{1}{\epsilon_0} \sum_j \frac{e_j^2}{m_j\omega_j} \quad (4.73)$$

Pour avoir un ordre de grandeur de γ , on peut procéder de deux manières. On sait d'une part que γ a les dimensions d'un volume. Sa valeur est donc au plus égale au volume moléculaire, soit $\gamma_{el} \lesssim 10^{-29} \text{ m}^3$. Mais on sait également que les fréquences de liaison des électrons dans les atomes sont de l'ordre des fréquences lumineuses. Si l'on prend une valeur typique de longueur d'onde lumineuse, par exemple 3000 Å, on trouve $\omega \simeq 6 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$. La contribution électronique à γ est alors $\gamma_{el} \sim (e^2/m\omega^2\epsilon_0) \sim 0,88 \times 10^{-29} \text{ m}^3$, ce qui est cohérent avec l'estimation obtenue en considérant le volume moléculaire. Pour les gaz placés dans les conditions normales de température et de pression, le nombre de molécules par mètre cube est $N = 2,7 \times 10^{25}$, de sorte que leurs susceptibilités vérifient $\chi_e \lesssim 10^{-3}$. Cela signifie que leurs constantes diélectriques diffèrent de quelques millièmes — voire moins — de l'unité. On constate ainsi expérimentalement que les valeurs typiques de constantes diélectriques sont 1,00054 pour l'air, 1,0072 pour la vapeur d'ammoniaque, 1,0057 pour l'alcool méthylique, 1,000068 pour l'hélium. Pour les diélectriques liquides ou solides, $N \sim 10^{28} - 10^{29} \text{ molécules/m}^3$. Leur susceptibilité est donc de l'ordre de l'unité (à un facteur $10^{\pm 1}$) près — ce qui est effectivement observé⁶.

L'agitation thermique des molécules ne modifie pas l'expression (4.73) de la polarisabilité induite. En effet, en mécanique statistique, la distribution de probabilité des particules dans l'espace de phase (l'espace \mathbf{p}, \mathbf{q}) est donnée par une fonction $f(H)$ de l'hamiltonien. Pour un système classique,

$$f(H) = e^{-H/kT} \quad (4.74)$$

on appelle le facteur de Boltzmann. Dans le cas du simple problème d'une charge liée par un mouvement harmonique et soumise à un champ parallèle à l'axe des z , l'hamiltonien s'écrit :

$$H = \frac{1}{2m} \mathbf{p}^2 + \frac{m}{2} \omega_0^2 \mathbf{x}^2 - eEz \quad (4.75)$$

où \mathbf{p} est la quantité de mouvement de la charge. La valeur moyenne du moment dipolaire dans la direction z est :

$$\langle p_{\text{mol}} \rangle = \frac{\int d^3p \int d^3x (ez) f(H)}{\int d^3p \int d^3x f(H)} \quad (4.76)$$

avec le changement de variable $\mathbf{x}' = \mathbf{x} - eE\hat{z}/m\omega_0^2$, on a :

$$H = \frac{1}{2m} \mathbf{p}^2 + \frac{m\omega_0^2}{2} (\mathbf{x}')^2 - \frac{e^2 E^2}{2m\omega_0^2} \quad (4.77)$$

⁶ Voir par exemple le *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 78-ième édition, D. R. Lide éd., Boca Raton, Florida: CRC Press (1997-1998).