

ROZDZIAŁ 12. SUPLEMENT 1

GAZY I CIECZE

Dotychczas zakładaliśmy, że molekula jest unieruchomiona w laboratoryjnym układzie współrzędnych i poddana działaniu pola elektrycznego. Tymczasem w gazie czy cieczy (a także niektórych kryształach) molekuly, oddziałując z polem, rotują. Podczas tej rotacji pewne orientacje molekuly są uprzywilejowane ze względu na energię. Jeśli ktoś chce aplikować pole elektryczne do próbki gazowej lub ciekłej, to otrzyma pewien efekt uśredniony po orientacjach molekuly w przestrzeni i po całym zbiorze molekuli. Założymy, że rotacja jest swobodna¹.

Jak wynika ze wzoru (12.42) (w podręczniku), jeśli w kierunku z laboratoryjnego układu współrzędnych przyłożymy pole ($F_x = 0$, $F_y = 0$, $F_z \neq 0$), to mamy

$$\alpha_{0,zz} = 2 \sum_n' \Delta_n^{-1} \langle 0 | \hat{\mu}_z | n \rangle \langle n | \hat{\mu}_z | 0 \rangle. \quad (1)$$

Wyrażenie to uśrednimy po obrotach molekuly. Będziemy więc mieli uśrednioną (po obrotach) polaryzowalność α

$$\alpha = 2 \sum_n' \Delta_n^{-1} \overline{\langle 0 | \hat{\mu}_z | n \rangle \langle n | \hat{\mu}_z | 0 \rangle}, \quad (2)$$

gdzie kreska nad iloczynem elementów macierzowych momentu dipolowego oznacza właśnie jego uśrednioną wartość. Ale przecież

$$\overline{\langle 0 | \hat{\mu}_z | n \rangle \langle n | \hat{\mu}_z | 0 \rangle} = \overline{\langle 0 | \hat{\mu}_x | n \rangle \langle n | \hat{\mu}_x | 0 \rangle} = \overline{\langle 0 | \hat{\mu}_y | n \rangle \langle n | \hat{\mu}_y | 0 \rangle} \quad (3)$$

z powodu założonego całkowicie *swobodnego* obrotu molekuly. Stąd

$$\begin{aligned} \overline{\langle 0 | \hat{\mu}_z | n \rangle \langle n | \hat{\mu}_z | 0 \rangle} &= \frac{1}{3} \left[\overline{\langle 0 | \hat{\mu}_z | n \rangle \langle n | \hat{\mu}_z | 0 \rangle} + \overline{\langle 0 | \hat{\mu}_x | n \rangle \langle n | \hat{\mu}_x | 0 \rangle} + \overline{\langle 0 | \hat{\mu}_y | n \rangle \langle n | \hat{\mu}_y | 0 \rangle} \right] = \\ &= \frac{1}{3} [\overline{\boldsymbol{\mu}_{0n} \boldsymbol{\mu}_{n0}}], \end{aligned} \quad (4)$$

gdzie w nawiasie kwadratowym mamy uśredniony po obrotach iloczyn skalarny dwóch wektorów $\boldsymbol{\mu}_{0n}$ i $\boldsymbol{\mu}_{n0}$. Jednakże

$$\overline{\boldsymbol{\mu}_{0n} \boldsymbol{\mu}_{n0}} = |\boldsymbol{\mu}_{0n}| |\boldsymbol{\mu}_{n0}| \cos \phi \quad (5)$$

i widać, że wyrażenie to *nie zależy od żadnego obrotu molekuly, lecz od charakterystyki samej molekuly*. A więc

$$\alpha = \frac{2}{3} \sum_n' \Delta_n^{-1} [\overline{\boldsymbol{\mu}_{0n} \boldsymbol{\mu}_{n0}}], \quad (6)$$

gdzie zgodnie z omawianą niezależnością usunięto kreski oznaczające uśrednienie².

¹Ograniczenie rotacji też jest możliwe do uwzględnienia, ale wykracza to poza ramy tej książki.

² α jest jednak po obrotach uśrednione!

Przybliżone obliczenie polaryzowalności obracającej się molekuly

Zastosujmy do wzoru 6 *przybliżenie Unsölda*³, polegające na tym, że różnice energii między stanem podstawowym a którymkolwiek ze stanów wzbudzonych zastępujemy *średnią* różnicą energii Δ . Wtedy

$$\alpha \cong \frac{2}{3}\Delta^{-1}\sum'_n \boldsymbol{\mu}_{0n}\boldsymbol{\mu}_{n0} = \frac{2}{3}\Delta^{-1}\left[\sum_n \boldsymbol{\mu}_{0n}\boldsymbol{\mu}_{n0} - \boldsymbol{\mu}_{00}\boldsymbol{\mu}_{00}\right] = \frac{2}{3}\Delta^{-1}[\langle 0|\hat{\boldsymbol{\mu}}^2|0\rangle - \mu_0^2], \quad (7)$$

gdzie dwa człony w nawiasie dotyczą właściwości tylko stanu podstawowego; pierwszy z nich jest wartością średnią kwadratu momentu dipolowego, drugi (μ_0^2) — kwadratem wartości średniej momentu dipolowego w stanie podstawowym. Polaryzowalność w pewnym przybliżeniu jest więc proporcjonalna do dyspersji momentu dipolowego. Przedostatnia równość we wzorze (7) wynika z tego, że

$$\begin{aligned} \sum'_n \boldsymbol{\mu}_{0n}\boldsymbol{\mu}_{n0} &= \sum'_n \langle 0|\hat{\boldsymbol{\mu}}|n\rangle\langle n|\hat{\boldsymbol{\mu}}|0\rangle = \\ &= \sum_n \langle 0|\hat{\boldsymbol{\mu}}|n\rangle\langle n|\hat{\boldsymbol{\mu}}|0\rangle - \langle 0|\hat{\boldsymbol{\mu}}|0\rangle\langle 0|\hat{\boldsymbol{\mu}}|0\rangle = \\ &= \langle 0|\hat{\boldsymbol{\mu}}\left[\sum_n |n\rangle\langle n|\right]\hat{\boldsymbol{\mu}}|0\rangle - \langle 0|\hat{\boldsymbol{\mu}}|0\rangle\langle 0|\hat{\boldsymbol{\mu}}|0\rangle, \end{aligned} \quad (8)$$

a $\left[\sum_n |n\rangle\langle n|\right] = 1$ („spektralne rozwinięcie jedynek”, por. s.19 w podręczniku).

Molekuła ze środkiem symetrii

Załóżmy, że molekula, którą się zajmujemy, ma *środek symetrii*, w którym umieszczamy początek układu współrzędnych. Wtedy jej moment dipolowy $\boldsymbol{\mu}_e = 0$, a jako polaryzowalność dostajemy w przybliżeniu Unsölda ($\Delta_n = \Delta$):

$$\begin{aligned} \alpha &= \frac{2}{3}\Delta^{-1}[\langle 0|\hat{\boldsymbol{\mu}}^2|0\rangle] = \frac{2}{3}\Delta^{-1}\left\langle 0\left| \left[-\sum_i \mathbf{r}_i + \sum_A Z_A \mathbf{R}_A \right]^2 \right| 0 \right\rangle = \\ &= \frac{2}{3}\Delta^{-1}\left[\left\langle 0\left| \sum_i \sum_j \mathbf{r}_i \mathbf{r}_j - 2 \sum_i \sum_A Z_A \mathbf{r}_i \mathbf{R}_A + \sum_A \sum_\gamma Z_A Z_\gamma \mathbf{R}_A \mathbf{R}_\gamma \right| 0 \right\rangle \right]. \end{aligned} \quad (9)$$

Powstaje więc suma trzech całek. Pierwsza całka $\langle 0|\mathbf{r}_i \mathbf{r}_j|0\rangle$ dla $i \neq j$ jest równa 0. Istotnie, wypisując iloczyn skalarny $\mathbf{r}_i \mathbf{r}_j$, otrzymujemy człony typu $x_i x_j$, podczas gdy całkowanie przebiega po całej przestrzeni o wymiarze $3N$, gdzie N jest liczbą elektronów. Funkcja podcałkowa w takiej przestrzeni i przy tak wybranym początku układu współrzędnych jest nieparzysta ze względu na x_i (również ze względu na x_j) i z tego powodu całka musi być równa zero. We wzorze (9) zostają więc z pierwszej z całek człony diagonalne:

$$\sum_i \langle 0|\mathbf{r}_i^2|0\rangle, \quad (10)$$

³A. Unsöld, *Zeit. Phys.*, **43** (1927) 563.

przy czym sumowanie przebiega po wszystkich elektronach molekuly. Pokażemy teraz, że dwie dalsze całki we wzorze (9) równają się zeru. Istotnie

$$\left\langle 0 \left| -2 \sum_i \sum_A Z_A \mathbf{r}_i \mathbf{R}_A \right| 0 \right\rangle = -2 \sum_A Z_A \mathbf{R}_A \left\langle 0 \left| \sum_i \mathbf{r}_i \right| 0 \right\rangle = 2 \sum_A Z_A \mathbf{R}_A \langle 0 | \hat{\boldsymbol{\mu}}_{\text{el}} | 0 \rangle = 0. \quad (11)$$

Całka ta jest równa zeru z dwóch powodów (oba mają swoje źródło w istnieniu centrum symetrii): ponieważ $\boldsymbol{\mu}_{\text{el}} = 0$, gdzie $\boldsymbol{\mu}_{\text{el}}$ oznacza elektronową część momentu dipolowego w stanie podstawowym, i ponieważ $\sum_A Z_A \mathbf{R}_A = 0$. Całka trzecia:

$$\left\langle 0 \left| \sum_A \sum_B Z_A Z_B \mathbf{R}_A \mathbf{R}_B \right| 0 \right\rangle = \sum_A \sum_B Z_A Z_B \mathbf{R}_A \mathbf{R}_B \quad (12)$$

jest równa zeru, ponieważ dla molekuł z centrum symetrii i w nim wybranym środku układu współrzędnych:

$$\sum_A \sum_B Z_A Z_B \mathbf{R}_A \mathbf{R}_B = \left(\sum_A Z_A \mathbf{R}_A \right) \left(\sum_B Z_B \mathbf{R}_B \right) = 0 \cdot 0 = 0. \quad (13)$$

Jako polaryzowalność α dostajemy więc

$$\alpha = \frac{2}{3} \Delta^{-1} \left\langle 0 \left| \sum_i r_i^2 \right| 0 \right\rangle. \quad (14)$$

Gdy $|0\rangle$ jest funkcją w przybliżeniu *jednowyznacznikowym*, zastosowanie reguł Slatera–Condon’a prowadzi do równości

$$\left\langle 0 \left| \sum_i r_i^2 \right| 0 \right\rangle = \sum_i n_i \langle \varphi_i | r^2 | \varphi_i \rangle, \quad (15)$$

gdzie n_i oznacza obsadzenie orbitalu molekularnego φ_i . Wynika z tego, że

$$\alpha = \frac{2}{3} \Delta^{-1} \sum_i n_i \langle \varphi_i | r^2 | \varphi_i \rangle. \quad (16)$$

Ze wzoru (16) wynika, że polaryzowalność jest w przybliżeniu proporcjonalna do liczby elektronów N , gdyż od każdego elektronu pochodzi przyczynek w sumowaniu. Można zapytać, gdzie w tym wzorze tkwi samo sedno polaryzowalności, tzn. zdolności do przemieszczania elektronów pod wpływem pola elektrycznego. Jeśli wyobrazić sobie układ zamrożonych w pewnych pozycjach w molekule elektronów (np. jako delty Diraca), to i tak dla takiego zamrożonego rozkładu $[\sum_i n_i \langle \varphi_i | r^2 | \varphi_i \rangle] \neq 0$. Jednak zamrożenie rozkładu elektronów oznacza, że rozkład gęstości elektronowej się nie zmienia po przyłożeniu pola, a więc poprawka do funkcji falowej w rachunku zaburzeń równa się zeru. Poprawka ta jest jednak proporcjonalna do Δ_n^{-1} , czy też w przybliżeniu Unsölda do Δ^{-1} , tymczasem dla kompletnie zamrożonego układu $\Delta = \infty$ i $\Delta^{-1} = 0$ oraz $\alpha = 0$. Można więc powiedzieć: jeśli Δ jest duże, to polaryzowalność jest bliska zera (i odwrotnie, z tego powodu polaryzowalność metalu uważa się za nieskończoną, gdyż tam $\Delta = 0$).

Polaryzacja i przenikalność dielektryczna

Wprowadzimy kilka często używanych wielkości elektrycznych charakteryzujących ośrodki makroskopowy. Pierwszą z nich jest *polaryzacja* ośrodka \mathbf{P} w obecności pola elektrycznego. Polaryzacja \mathbf{P} zdefiniowana jest jako

$$\mathbf{P} = N\{\langle \hat{\boldsymbol{\mu}} \rangle\}, \quad (17)$$

gdzie N jest liczbą molekuł w próbce⁴, $\hat{\boldsymbol{\mu}}$ oznacza moment dipolowy molekuly w *obecności* pola (czyli to, co obliczaliśmy poprzednio), a

- nawiasy klamrowe $\{\}$ oznaczają uśrednienie po *wszystkich molekułach* w próbce,
- nawiasy kątowne $\langle \rangle$ oznaczają uśrednienie po *wszystkich stanach danej molekuly*.

Można więc powiedzieć, że

polaryzacja \mathbf{P} jest momentem dipolowym próbki (zawierającej N molekuł) w obecności pola elektrycznego i w określonej temperaturze.

Oczywiście, \mathbf{P} zależy od pola elektrycznego \mathbf{F} . Jeśli ograniczyć się do *małych pól*, to uwzględnienie tylko członu liniowego jest wystarczające, i przy założeniu, że bez pola $\mathbf{P}=0$, otrzymujemy jako składowe x, y, z wektora \mathbf{P}

$$P_q = \sum_{q'} \chi_{qq'} F_{q'}. \quad (18)$$

Jeśli zaniedbać elementy pozadiagonalne, co dla gazu i większości cieczy jest uzasadnione, to

$$P_q = \chi_{qq} F_q. \quad (19)$$

W ośrodku izotropowym $\chi_{qq} = \chi$, czyli $\mathbf{P} = \chi \mathbf{F}$. Wielkość χ jest *podatnością elektryczną* ośrodka. Powiążemy ją z polaryzowalnością molekuł.

Przenikalność dielektryczną ε ośrodka definiuje się jako

$$\varepsilon = 1 + \chi. \quad (20)$$

⁴Jeśli N jest liczbą Avogadra, to \mathbf{P} oznacza polaryzację molową.

Porządkujący efekt pola

Za chwilę obliczymy wszystkie te wielkości dla cieczy (chaotyczne ukierunkowanie molekuł), biorąc pod uwagę, że w pewnej temperaturze T niektóre molekuly są w swoich stanach podstawowych, ale inne są w stanach wzbudzonych. Zgodnie z definicją, przy założeniu rozkładu Boltzmanna w celu uśrednienia po stanach, otrzymujemy

$$\mathbf{P} = N \left\{ \frac{\sum_m \langle m | \hat{\boldsymbol{\mu}} | m \rangle \exp \left[-\frac{E_m(\mathbf{F})}{kT} \right]}{\sum_m \exp \left[-\frac{E_m(\mathbf{F})}{kT} \right]} \right\}. \quad (21)$$

Ale na podstawie poprzednich rozważań moment dipolowy w polu dla stanu nr m to

$$\langle m | \hat{\boldsymbol{\mu}}_q | m \rangle = (\boldsymbol{\mu}_m)_q + \sum_{q'} \alpha_{m,qq'} F_{q'} + \dots, \quad (22)$$

gdzie $(\boldsymbol{\mu}_m)_q$ oznacza q -tą składową momentu dipolowego molekuly w stanie m -tym w *nieobecności pola* elektrycznego. Odpowiednikiem tej wielkości dla $m = 0$ jest trwały moment dipolowy w stanie podstawowym $\boldsymbol{\mu}_0$. Z zależności energii molekuly od pola dostajemy jako czynnik Boltzmanna

$$\exp \left[-\frac{E_m(\mathbf{F})}{kT} \right] = \exp \left[\frac{-E_m^{(0)} + \langle m | \hat{\boldsymbol{\mu}} | m \rangle \mathbf{F} + \dots}{kT} \right]. \quad (23)$$

Drugi człon w wykładniku mówi o nachyleniu $\boldsymbol{\mu}$ (w stanie m -tym) w stosunku do \mathbf{F} . To, co powstaje z tego członu, uwzględnia *porządkujący efekt pola*. Gdyby molekula nie była swobodna, ale uwięziona, np. w kryształach, ten człon byłby praktycznie nieważny w porównaniu z dodatkowym potencjałem ograniczającym ruchy molekuly. Ten dodatkowy potencjał praktycznie powodowałby unieruchomienie molekuly i z tego powodu zmniejszenie polaryzacji, pozwalając jedynie ruchy elektronów, a nie jąder.

Przybliżenie słabego pola i wysokich temperatur

Dla słabych pól i niezbyt niskich temperatur T wartość kT jest bardzo duża w porównaniu z $\langle m | \hat{\boldsymbol{\mu}} | m \rangle \mathbf{F}$, dlatego

$$\begin{aligned} \exp \left[-\frac{E_m(\mathbf{F})}{kT} \right] &= \exp \left[-\frac{E_m^{(0)}(\mathbf{F})}{kT} \right] \exp \left[\frac{\langle m | \hat{\boldsymbol{\mu}} | m \rangle \mathbf{F}}{kT} + \dots \right] = \\ &= \exp \left[-\frac{E_m^{(0)}}{kT} \right] \left(1 + \frac{\langle m | \hat{\boldsymbol{\mu}} | m \rangle \mathbf{F}}{kT} + \dots \right). \end{aligned} \quad (24)$$

W związku z tym, zachowując we wzorze (21) *tylko człony liniowe* względem pola, zapisujemy \mathbf{P} w postaci

$$\begin{aligned} \mathbf{P} &= N \left\{ \frac{\sum_m (\boldsymbol{\mu}_m + \boldsymbol{\alpha}_m \mathbf{F}) \left[1 + (\boldsymbol{\mu}_m + \boldsymbol{\alpha}_m \mathbf{F}) \frac{\mathbf{F}}{kT} \right] \exp \left[-\frac{E_m^{(0)}}{kT} \right]}{\sum_m \exp \left[-\frac{E_m^{(0)}}{kT} \right] \left(1 + \boldsymbol{\mu}_m \cdot \frac{\mathbf{F}}{kT} \right)} \right\} = \\ &= N \left\{ \frac{\sum_m \left[\boldsymbol{\mu}_m + \boldsymbol{\alpha}_m \mathbf{F} + \boldsymbol{\mu}_m \frac{\boldsymbol{\mu}_m \cdot \mathbf{F}}{kT} \right] \exp \left[-\frac{E_m^{(0)}}{kT} \right]}{\sum_m \exp \left[-\frac{E_m^{(0)}}{kT} \right] \left(1 + \frac{\boldsymbol{\mu}_m \cdot \mathbf{F}}{kT} \right)} \right\}, \end{aligned} \quad (25)$$

gdzie symbol $\alpha_m \mathbf{F}$ oznacza $\sum_{q'} \alpha_{m,qq'} F_{q'}$, gdy obliczamy P_q , a α_m oznacza tensor polaryzowalności molekuly w stanie m . Przepiszmy to trochę inaczej:

$$\mathbf{P} = N \frac{\left\{ \left[\sum_m \boldsymbol{\mu}_m + \alpha_m \mathbf{F} + \boldsymbol{\mu}_m (\boldsymbol{\mu}_m \cdot \mathbf{F}) \frac{1}{kT} \right] \exp \left[-\frac{E_m^{(0)}}{kT} \right] \right\}}{\sum_m \exp \left[-\frac{E_m^{(0)}}{kT} \right] + \left\{ \sum_m \boldsymbol{\mu}_m \cdot \mathbf{F} \frac{1}{kT} \exp \left[-\frac{E_m^{(0)}}{kT} \right] \right\}}, \quad (26)$$

Wykorzystanie izotropowości próbki

Funkcja podziału

$$Z(T) = \sum_m \exp \left[-\frac{E_m^{(0)}}{kT} \right] \quad (27)$$

jest kluczową wielkością w mechanice statystycznej (sumowanie jest po stanach układu). Jej znajomość umożliwia obliczenie wszystkich funkcji termodynamicznych układu. Będzie nam ona potrzebna teraz, gdy zastanowimy się nad drugim członem w mianowniku wyrażenia na \mathbf{P} [równ. (25)]:

$$\left\{ \sum_m \boldsymbol{\mu}_m \cdot \mathbf{F} \frac{1}{kT} \exp \left[-\frac{E_m^{(0)}}{kT} \right] \right\} = Z \left\{ Z^{-1} \sum_m \exp \left[-\frac{E_m^{(0)}}{kT} \right] \boldsymbol{\mu}_m \right\} \cdot \mathbf{F} \frac{1}{kT}. \quad (28)$$

Ostatnie wyrażenie w nawiasie klamrowym jest średnim momentem dipolowym próbki w nieobecności pola. Dla cieczy i gazów, którymi tutaj się zajmujemy, wyrażenie to *jest równe zeru z powodu izotropowości próbki*.

Wykorzystując to samo w liczniku wyrażenia \mathbf{P} , dostajemy (przypominam, że $\{ \}$ oznacza uśrednianie po molekułach w próbce):

$$\begin{aligned} \mathbf{P} &= N \frac{\sum_m \left[\{ \alpha_m \} \mathbf{F} + \{ \boldsymbol{\mu}_m (\boldsymbol{\mu}_m \cdot \mathbf{F}) \} \frac{1}{kT} \right] \exp \left[-\frac{E_m^{(0)}}{kT} \right]}{\sum_m \exp \left(-\frac{E_m^{(0)}}{kT} \right)} = \\ &= \frac{N}{Z} \sum_m \left[\{ \alpha_m \} \mathbf{F} + \{ \boldsymbol{\mu}_m (\boldsymbol{\mu}_m \cdot \mathbf{F}) \} \frac{1}{kT} \exp \left[-\frac{E_m^{(0)}}{kT} \right] \right]. \end{aligned} \quad (29)$$

Wybermy kierunek pola zgodny z osią x , tj. $\mathbf{F} = (F, 0, 0)$. Załóżmy⁵, że również $\mathbf{P} = (P, 0, 0)$. Wtedy, po częściowym wykonaniu uśrednienia po molekułach w próbce [uśrednienie do zera składowych $(\mu_m)_x$ i $(\mu_m)_y$]:

$$P_x = P = \frac{N}{Z} \left\{ \sum_m \left[\{ \alpha_{m,xx} \} F + \{ (\boldsymbol{\mu}_m)_x^2 \} F \frac{1}{kT} \right] \exp \left[-\frac{E_m^{(0)}}{kT} \right] \right\}, \quad (30)$$

a po wzięciu pod uwagę, że dla cieczy

$$\{ \alpha_{m,xx} \} = \frac{1}{3} (\alpha_{m,xx} + \alpha_{m,yy} + \alpha_{m,zz}) = \alpha_m \quad (31)$$

oraz

$$\{ (\boldsymbol{\mu}_m)_x^2 \} = \frac{1}{3} \boldsymbol{\mu}_m \boldsymbol{\mu}_m = \frac{1}{3} (\mu_m)^2 \quad (32)$$

⁵Ciecze i gazy poza nielicznymi wyjątkami są izotropowe.

dostajemy

$$P_x = P = \frac{N}{Z} \sum_m \left[\alpha_m F + \frac{1}{3} (\mu_m)^2 F \frac{1}{kT} \right] \exp \left[- \frac{E_m^{(0)}}{kT} \right]. \quad (33)$$

Ekranowanie dielektryczne: elektronowe i orientacyjne

Jeśli teraz założyć, że praktycznie obsadzony jest tylko elektronowy stan podstawowy, to:

otrzymujemy wzór Langevina–Debye’a:

$$P = N \left[\alpha_0 + \frac{(\mu_0)^2}{3kT} \right] F. \quad (34)$$

Wtedy podatność elektryczna

$$\chi = \frac{P}{F} = N \left[\alpha_0 + \frac{(\mu_0)^2}{3kT} \right]. \quad (35)$$

Przenikalność dielektryczna wyraża się wzorem:

$$\varepsilon = 1 + N \left[\alpha_0 + \frac{(\mu_0)^2}{3kT} \right]. \quad (36)$$

Interpretacja tego członu jest przejrzysta. Przenikalność dielektryczna opisuje efekt ekranowania ładunku elektrycznego w cieczy. Ładunek może być ekranowany, bo jego otoczenie tak się reorganizuje, że efektywnie go „zmniejsza”. Ze wzoru wynika, że reorganizacja polega na „otuleniu” ładunku ładunkami przeciwnego znaku (i w ten sposób jego „zmniejszeniu”), przy czym może to zachodzić na dwa sposoby: przez polaryzację chmury elektronowej (poprzez α_0) i/lub obrót sąsiadujących molekuł polarnych (poprzez μ_0), tak aby zwróciły do ładunku swoje końce naładowane przeciwnie niż ładunek.

Jeśli μ_0 jest duże (jak np. dla wody), to dominującym członem jest drugi wkład związany ze zmianą orientacji molekuł pod wpływem pola elektrycznego. W przypadku molekuł niepolarnych, a także takich, które nie mogą orientować się w polu wskutek przeszkód sterycznych (np. molekuły wody w lodzie), człon z $(\mu_0)^2$ znika i mamy

$$\varepsilon = 1 + N\alpha_0. \quad (37)$$

Stąd właśnie przenikalność dielektryczna ciekłego benzenu (molekuły niepolarne) jest rzędu 2, a wody (duży moment dipolowy) jest rzędu 80.