ACADÉMIE POLONAISE DES SCIENCES
CENTRE SCIENTIFIQUE À PARIS

CONFÉRENCES FASCICULE 19

WITOLD POGORZELSKI

L'ACTIVITÉ SCIENTIFIQUE DE LA SECTION DES ÉQUATIONS INTÉGRALES DE L'INSTITUT MATHÉMATIQUE DE L'ACADÉMIE POLONAISE DES SCIENCES

ARKADIUSZ PIEKARA

SUR L'EFFET DE LA SATURATION DIÉLECTRIQUE ET SON RÔLE DANS LA CHIMIE DES COMPOSÉS ORGANIQUES

PAŃSTWOWE WYDAWNICTWO NAUKOWE
WARSZAWA

Rédacteur en chef:

Prof. Paul Szulkin

Directeur du Centre Scientifique à Paris

74, rue Lauriston, Paris 16e

Secrétaire de la Rédaction:

Hélène Devechy

Varsovie, PKiN, XXI, 21-20

Imprimé en Pologne sur l'ordre des éditions Państwowe Wydawnictwo Naukowe Warszawa dans l'imprimerie Drukarnia im. Rewolucji Październikowej. Zam. 560.

ACADÉMIE POLONAISE DES SCIENCES
CENTRE SCIENTIFIQUE À PARIS

CONFÉRENCES FASCICULE 19

WITOLD POGORZELSKI

L'ACTIVITÉ SCIENTIFIQUE DE LA SECTION DES ÉQUATIONS INTÉGRALES DE L'INSTITUT MATHÉMATIQUE DE L'ACADÉMIE POLONAISE DES SCIENCES

ARKADIUSZ PIEKARA

SUR L'EFFET DE LA SATURATION DIÉLECTRIQUE ET SON RÔLE DANS LA CHIMIE DES COMPOSÉS ORGANIQUES

PAŃSTWOWE WYDAWNICTWO NAUKOWE
WARSZAWA

WITOLD POGORZELSKI
Institut Mathématique
de l'Académie Polonaise des Sciences

L'ACTIVITÉ SCIENTIFIQUE DE LA SECTION DES ÉQUATIONS INTÉGRALES DE L'INSTITUT MATHÉMATIQUE DE L'ACADÉMIE POLONAISE DES SCIENCES

(Résumé de la conférence faite à l'Institut Henri-Poincaré le 19 Avril 1961)

Les résultats les plus importants de l'activité scientifique de la Section des Équations Intégrales de l'Academie Polonaise des Sciences concernent : 1) les propriétés des solutions et les problèmes aux limites pour les équations aux dérivées partielles du type elliptique et parabolique, 2) les propriétés des intégrales singulières curvilignes et les problèmes aux limites discontinues dans la théorie des fonctions analytiques, 3) les propriétés des intégrales singulières dans l'espace.

I. PROPRIÉTÉS DES SOLUTIONS ET LES PROBLÈMES AUX LIMITES POUR LES ÉQUATIONS DU TYPE ELLIPTIQUE ET PARABOLIQUE

Les recherches dans ce domaine sont en liaison avec les travaux des éminents mathématiciens français G. Giraud et M. Gevrey. Elles concernent les études de la régularité de la continuité de certaines intégrales des équations du type elliptique et parabolique, analogues aux potentiels de charge spatiale et de simple couche.

Les problèmes aux limites étudiés concernaient en premier lieu les dérivées tangentielles de la fonction inconnue. Il convient de rappeler à ce propos que c'est Henri Poincaré [1] qui le premier a posé et résolu le problème de la recherche d'une fonction u harmonique dans un domaine plan limité par une courbe fermée L de Jordan, dont les valeurs limites et les valeurs limites de ses dérivées dans la direction de la normale et la direction de la tangente vérifient une relation linéaire

$$\frac{du}{dn} + a(s)u + b(s)\frac{du}{ds} = f(s) \tag{1}$$

en tout point (s) de la frontière L.

Le problème de Poincaré fût généralisé par les mathématiciens géorgiens Vécoua et Hvédelidzé dans le cas où les fonctions données $a(s)$, $b(s)$, $f(s)$ et la direction de la tangente vérifient une condition de Hölder.

La plus simple généralisation suivante du problème de Poincarè consiste en la recherche d'une fonction harmonique $u\,(x, y)$ vérifiant une condition aux limites non linéaires (voir[2])

$$\frac{du}{dn} + a(s)u = F\left[s, u(s), \frac{du}{ds}\right]. \tag{2}$$

En exprimant la fonction cherchée $u(s)$ sous une forme du potentiel logarithmique de simple couche de densité inconnue $\varphi(s)$, on amène le problème à la résolution d'une équation intégrale non linéaire à la forte singularité. Cette équation est irrésoluble par la méthode de l'Analyse classique si l'on admet que la fonction $F(s, u, v)$ est höldérienne. Nous avons démontré l'existence de la solution du problème (2) en s'appuyant sur le théorème topologique connu de J. Schauder:

«Si dans un espace de Banach une opération continue transforme un ensemble fermé et convexe en sa partie compacte, alors dans cet ensemble il existe au moins un point invariant de l'opération».

Ensuite le même auteur a posé et résolu le problème généralisé aux dérivées tangentielles pour l'équation elliptique

$$\sum_{\alpha,\beta+1}^{n} a_{\alpha\beta}(X)\frac{\partial^2 u}{\partial x\,\partial x_\beta} + \sum_{\alpha+1}^{n} b_\alpha(X)\frac{\partial u}{\partial x_\alpha} + c(X)u = F\left(X, u, \frac{\partial u}{\partial x_1}, \dots \frac{\partial u}{\partial x_n}\right) \tag{3}$$

(aux coefficients höldériens) dans l'espace à n dimensions. Ce problème (voir [3]) consiste en la recherche d'une fonction $u(X)$ qui vérifie l'équation (3) en tout point intérieur $X(x_1,\ldots,x_n)$ du domaine Ω, limité par la surface S, et qui satisfait à la relation

$$(4) \qquad \frac{du}{dT_P} + g(P)u = G[P,u,u_{s^1_P}, u_{s^2_P},\ldots,u_{s^q_P}]$$

en tout point P de la frontière S. On a désigné par du/dT_P la valeur limite de la dérivée transversale au point P et par $u_{s^\alpha_P}(P)$, $(\alpha = 1,\ldots, q)$ les valeurs limites au point P des dérivées dans les directions s^α_P des q champs de tangentes définis en tout point P de la surface S. On admet que:

1) la surface S vérifie les conditions de Liapounoff;

2) la fonction $G(P, u_1, u_1,\ldots,u_q)$, définie dans la région $[P\in S, |u_\alpha| \leqslant R]$, vérifie la condition

$$| G(P,u_0,\ldots, u_q) - \mathrm{G}\,(\mathrm{P}', u'_0,\ldots, u'_q) |$$

$$k_G\Big[|PP'|^{h_G} + |u_0 - u'_0|^{h'_G} + \sum_{\alpha=1}^{q} |u_\alpha - u'_\alpha|\Big];$$

3) tout champ des tangentes donné $\{s^{(\alpha)}_P\}$ vérifie la condition: angle $(s^{(\alpha)}_P, s^{(\alpha)}_Q) <$ const $|PQ|^{h_s}$;

4) la fonction $g(p)$ est hölderienne.

Nous avons démontré l'existence de la solution du problème proposé en nous appuyant principalement sur le théorème de Schauder et sur cette propriété importante que les dérivées tangentielles du potentiel de simple couche vérifient une condition de Hölder au même exposant que la densité de cette couche.

Les recherches concernant l'équation du type parabolique normale

$$(5) \qquad \sum_{\alpha,\beta+1}^{n} a_{\alpha\beta}(X,t)\frac{\partial^2 u}{\partial_\nu x\,\partial x_\beta} + \sum_{\alpha=1}^{n} b_\alpha(X,t)\frac{\partial u}{\partial x_\alpha} +$$

$$+ c(X,t)\,u - \frac{\partial u}{\partial t} = F\left(X,t,u,\frac{\partial u}{\partial x},\ldots,\frac{\partial u}{\partial x_n}\right)$$

consistaient en la construction de la solution fondamentale $\Gamma(X,t; Q,\tau)$, dans l'hypothèse plus générale que les coefficients de (5) soient höldériens (voir [4]). Ensuite nous avons étudié la propriété du potentiel de simple couche

$$(6) \qquad U(X,t) = \int_0^t \iint_S \Gamma(X,t;Q,\tau)\varphi(Q,\tau)\,dQ\,d\tau$$

relatif à l'équation (5). La propriété la plus remarquable est celle que, si la densité φ non bornée vérifie les inégalités

$$|\varphi(Q,\tau)| < \frac{M_\varphi}{\tau^{\mu_\varphi}}, \quad (0 \leqslant \mu_\varphi < 1)$$

$$(7) \qquad |\varphi(Q,\tau) - \varphi(Q',\tau)| < \frac{k_\varphi}{\tau^{\mu_\varphi}} |QQ'|^{h_\varphi}, \quad (0 < h_\varphi \leqslant 1)$$

étant continue relativement à τ dans $[Q \in S,\ 0 < \tau \leqslant T]$, alors les valeurs limites des dérivées tangentielles de (6) existent, s'expriment par les intégrales singulières et vérifient les inégalités de la même forme

$$U_{s_P}(P,t) < \frac{c_0 M_\varphi}{t^{\mu_\varphi}}$$

$$(8) \qquad |U_{s_P}(P,t) - U_{s_{P_1}}(P_1,t)| < \frac{C_0 M_\varphi + C'_0 k_\varphi}{t^{\mu_\varphi}} \left[|PP_1|^{h_\varphi} + |t - t_1|^{\varkappa} \right]$$

$(0 < t < t_1 \leqslant T)$. Cette conservation des exposants h_φ et μ_φ permet de résoudre le problème aux derivées tangentielles, pour l'équation parabolique (5), analogique au problème (4), par la méthode topologique de Schauder (voir [5]). L'application de cette méthode dans le problème exige des considérations plus délicates, à cause de la présence des intégrales singulières et de l'illimitation des dérivées si $t \to 0$. Nous parlerons encore sur les résultats les plus importants concernant le système parabolique de $N \geqslant 1$ équations d'ordre $M \geqslant 2$

$$(9) \qquad \Psi^{(\alpha)}(u_1,\ldots,u_N) = \sum_{1 \leqslant j \leqslant N}^{0 \leqslant k_1 + \ldots + k_n \leqslant M} A_{\alpha j}^{k_1 \ldots k_n}(X,t) \frac{\partial^{k_1 + \ldots + k_n} u_j}{\partial_{x_1}{}^{k_1} \ldots \partial x_n{}^{k_n}} - \frac{\partial u_\alpha}{\partial t} = 0$$

$(\alpha = 1,\ldots,N)$ à N fonctions inconnues $u_1(X,t),\ldots,u_n(X,t)$ dans l'espace euclidien E de points $X = (x_1,\ldots,x_n)$ pour $0 < t < T$. On admet que les coefficients $A_{\alpha j}$ sont hölderiens par rapport aux variables X et t si $k_1 + \ldots + k_n = M$ et höldériens par rapport à X si $k_1 + \ldots + k_n < M$. On admet ensuite la définition de parabolicité de M. Petrovsky [6].

En s'appuyant sur la méthode de la détermination de la solution fondamentale pour l'équation du second ordre, exposée dans notre travail [4] et sur certains théorèmes de Gelfand—Chilov [7] et Eidelmann [8] nous avons déterminé d'abord la matrice $\{W^{z;\xi}_{\alpha\beta}(X,t;\ Y,\tau)\}$ de «quasi-solutions» par les intégrales de Fourier et ensuite la matrice de solutions exactes $\{\Gamma_{\alpha\beta}(X,t;\ Y,\tau)\}$ par la résolution d'un système d'équations intégrales de Volterra singulières (voir [9]).

Nous avons étudié ensuite les intégrales généralisées de Poisson-Weierstrass

$$\mathcal{J}_\alpha(X,t) = \iiint_E \sum_{\beta=1}^{N} \Gamma_{\alpha\beta}(X,t;\ Y,0) f(Y) Yd$$

$(\alpha = 1,\ldots,N)$ et les intégrales analogues au potentiel de charge spatiale

$$V_\varkappa(X,t) = \int_0^t \iiint_E \sum^{N} \Gamma_{\alpha\beta}(X,t;\ Y,\tau)\varrho_\beta(Y,\tau) dY d\tau$$

en démontrant les propriétés importantes

$$\lim_{t\to 0} \mathcal{J}_\alpha(X,t) = f(X)$$

$$\Psi^{(\alpha)}[V_1,\ldots,V_N] = -\varrho_\alpha(X,t)$$

et une certaine régularité de continuité de ces intégrales et leurs dérivées jusqu'à l'ordre M (voir [10] et [12]). Nous avons appliqué les propriétés obtenues pour la solution du problème de Cauchy relativement au système quasi-linéaire

$$\Psi^{(\alpha)}(u,\ldots,u^N) = F_\alpha[X,t;\ (u),\ (D'u),\ldots,(D^{M-1}u)].$$

Nous citerons encore les travaux [13] et [14] de M$^{\mathrm{me}}$ J. Wolska-Bochenek consacrés aux propriétés des intégrales d'une équation aux dérivées partielles de l'hydrodynamique du liquide visqueux

$$\Delta\Delta\Psi - \frac{\partial\Delta\Psi}{\partial t} = 0$$

ainsi que la résolution par la méthode topologique du problème aux limites dans la théorie du mouvement non stationnaire plan d'un liquide visqueux.

II. PROPRIÉTÉS DES INTÉGRALES SINGULIÈRES CURVILIGNES ET LES PROBLÈMES AUX LIMITES DISCONTINUES DANS LA THÉORIE DE FONCTIONS ANALYTIQUES

Les problèmes aux limites de la théorie des fonctions analytiques consistent en la détermination d'un système de fonctions holomorphes séparément dans un ensemble de domaines, dont les valeurs limitent aux frontières vérifient les relations données. Les problèmes connus de Riemann et de Hilbert sont de cette espèce.

Les problèmes sont dits d i s c o n t i n u s, si les fonctions limites admettent des points de discontinuité sur les frontières des domaines. Les problèmes discontinus étaient étudiés pour la première fois par le célèbre mathématicien géorgien N. I. Mouskhelichvili (voir [15], p. 251).

Dans notre section de l'Institut Mathématique nous avons étudié quelques problèmes aux limites discontinues, linéaires et non linéaires, sous les hypothèses plus générales concernant les fonctions limites et les lignes de frontière. Nous avons introduit dans ce but une classe $\mathfrak{H}_\alpha^h$ de fonctions discontinues complexes, définies sur les réseaux formés par les arcs simples $l_1, l_2, \ldots, l_m$, aux tangentes intérieures continues, qui peuvent avoir les extrémités $c_1, c_2, \ldots, c$ communes. La classe $\mathfrak{H}_\alpha^h$ est un ensemble de toutes les fonctions $\varphi(t)$, définies dans l'ensemble de points $L = l_1 + \ldots + l_m$, vérifiant les inégalités

$$|\varphi(t)| < \frac{\text{const}}{\prod\limits_{\nu=1}^{p} \left| t - c_\nu \right|^{\alpha}}$$

$$(1) \qquad |\varphi(t) - \varphi(t_1)| < \frac{\text{const}\,|t - t_1|^h}{[|t - c_\nu|\,|t_1 - c_{\nu_1}|]^{\alpha+h}}$$

où $t,\ t_1 \in \widehat{c_\nu c_{\nu 1}};\quad t_1 \in \widehat{t c_{\nu 1}};$

$0 \leqslant \alpha < 1; \quad 0 < h < 1; \quad \alpha + h < 1.$

La classe définie a deux propriétés importantes suivantes (voir [16] et [17]).

1. Si $\varphi(t) \in \mathfrak{H}_\alpha^h$, alors la fonction définie par l'intégrale singulière de Cauchy

$$(2) \qquad \Phi(t) = \int\limits_L \frac{\varphi(\tau)\, d\tau}{\tau - t}$$

en tout point $t \in L$, différent des extrémités c_ν, appartient aussi à la même classe $\mathfrak{H}_\alpha^h$, si $\alpha > 0$, et à la classe $\mathfrak{H}_\varepsilon^h$ si $\alpha = 0$, ε désignant un nombre positif arbitrairement petit (tout arc l_ν a une direction individuelle fixée indépendamment l'une de l'autre).

2. Si $\varphi(t) \in \mathfrak{H}_{\alpha}^{h}$, alors la fonction

(3) $$\Phi(z) = \int_L \frac{\varphi(\tau)\, d\tau}{\tau - z}$$

séparément holomorphe dans les domaines S_{ext}, S_1, S_2,... limités par les arcs l_ν, vérifie l'inégalité aux singularités faibles

$$|\Phi(z)| < \frac{\text{const}}{\prod\limits_{\nu=1}^{p} \left| z - c_\nu \right|^{\delta}}.$$

où $\delta = \alpha$, si $\alpha > 0$, et δ — arbitrairement petit, si $\alpha = 0$. Le problème discontinu de Hilbert pour le système d'arcs L consiste en la détermination d'une fonction $\Phi(z)$, séparément holomorphe dans les domaines S_{ext}, S_1, S_2,..., dont les valeurs limites $\Phi^{\pm}(t)$ des deux côtés de tout arc l_ν vérifient une relation linéaire donnée

(4) $$\Phi^{+}(t) = G(t)\Phi^{-}(t) + g(t)$$

en tout point intérieur t des arcs l_ν. La fonction donnée $G(t)$ vérifie la condition simple de Hölder à l'intérieur de tout arc l_ν et admet les points de discontinuité de première espèce aux extrémités c_ν. La fonction donnée $g(t)$ appartient à la classe $\mathfrak{H}_{\alpha}^{h}$.

La solution du problème est donnée par la formule de même forme que dans le cas classique

(5) $$\Phi(z) = \frac{X(z)}{2\pi i} \int_L \frac{g(\tau)\, d\tau}{X^{+}(\tau)\,(\tau - z)} + X(z)P(z).$$

$X(z)$ étant une solution, dite canonique, $P(z)$ est une fonction entière arbitraire [18].

Nous avons traité ensuite le problème de Hilbert discontinu non linéaire qui consiste en la détermination d'un système de fonctions $\Phi_1(z), \ldots, \Phi_n(z)$ séparément holomorphes dans S_j, dont les valeurs limites $\Phi^{\pm}(t)$ vérifient un système de relations.

(6) $$\Phi^{+}(t) = G_\nu(t)\,\Phi_\nu^{-}(t) + F\,[t, \tau, \Phi_1^{+}(t), \ldots, \Phi_n^{+}(t), \Phi_1^{-}(t), \ldots, \Phi_n^{-}(t)]$$

en tout point $t \neq c^\nu$ sur L. Nous avons amené le problème à la résolution d'un système d'équations intégrales singulières non linéaires et nous avons démontré l'existence d'une solution du problème (voir [17]) par l'application de la méthode topologique généralisée de

Schauder—Leray [19]. Nous citons encore le problème non linéaire discontinu de Vécoua qui consiste en la détermination d'une fonction $\Phi(z)$ holomorphe à l'intérieur du domaine S^+ limité par une courbe de Jordan L, dont la dérivée $\Phi^{(m)}(z)$ admet une fonction limite $\Phi^{(m)}(t)$ de classe $\mathfrak{H}_\alpha^h$, relativement aux points de discontinuité sur la courbe L, qui vérifie une relation non linéaire

$$(7) \qquad \sum_{j=0}^{m} Re\left[a_j(t)\,\Phi^{(j)}(t) + \int_L b_j(t,\tau)\Phi^{(j)}(\tau)\,d\delta_\tau\right] = $$

$$= F[t, \Phi(t), \Phi'(t), \dots, \Phi^{(m)}(t)]$$

en tout point $t \neq c_\nu$ sur L. Les fonctions a_j, b_j sont données. Le problème conduit à une équation intégrale singulière non linéaire que nous avons résolu par la méthode généralisée de Schauder—Leray.

III. PROPRIÉTÉS DES INTÉGRALES SINGULIÈRES DANS L'ESPACE ET LEURS APPLICATIONS

Les recherches du troisième domaine concernent quelques propriétés des intégrales singulières dans l'espace de la forme

$$(1) \qquad \Phi(x, u) = \int_\Omega F(x-y, u)\varphi(y)\,dy.$$

Ω étant un domaine dans l'espace euclidien à n dimensions limité par une surface fermée S_0, la fonction $F(x,u)$ est définie par la formule

$$(2) \qquad F(x, u) = \frac{N(x', u)}{|x|^n}$$

$x' = x'|x|$ est une projection centrale du point x sur la surface ω d'une sphère unitaire, centrée à l'origine de coordonnées, $N(x', u)$ est une fonction définie dans la région ($x' \in \omega$, $u \in \Omega^*$), vérifiant les conditions

$$(3) \qquad \int_\omega N(x', u)\,dx' = 0, \qquad u \in \Omega^*$$

$$|N(x', u) - N(\tilde{x}', \tilde{u})| < \text{const}\,[|x' - \tilde{x}'|^{h_\omega} + |u - \tilde{u}|^{h_1}].$$

On a introduit les fonctions discontinues $\varphi(x)$ de classe $\mathfrak{H}_\alpha^h$, définies dans Ω et vérifiant relativement aux surfaces de discontinuité S_0, $S_1, \dots, S_p$ les inégalités suivantes

$$|\varphi(x)| < \frac{\text{const}}{|x-x_s|^\alpha}$$

$$(4) \qquad |\varphi(x)-\varphi(\tilde{x})| < \frac{\text{const}\,|x-\tilde{x}|^h}{|x-x_s|^{\alpha+h}}$$

$(0 \leqslant \alpha < 1,\ 0 < h < 1,\ \alpha + h < 1)$ où $|x-x_s|$ désigne la distance entre le point x et le point le plus rapproché x_s sur les surfaces S; les points x, $\tilde{x}$ sont situés dans le même domaine partiel de la région Ω $(|x-x_s| \leqslant |\tilde{x}-\tilde{x}_s|)$.

On a démontré le théorème suivant: Si la fonction $\varphi(y)$ appartient à la classe $\mathfrak{H}^h_\alpha$ $(\alpha > 0,\ h < \min(h_\omega,\ h_1))$, alors la fonction Φ, définie par l'intégrale singulière (1), appartient à la même classe relativement à la variable x (voir [20]).

On a appliqué la propriété précédente à la résolution d'un problème aux dérivées tangentielles discontinues pour une fonction harmonique dans l'espace (voir [21]).

BIBLIOGRAPHIE

[1] H. Poincaré — *Mécanique céleste*, v, III, Paris, 1910, chap. X.

[2] W. Pogorzelski — *Problème aux limites de Poincaré généralisé* — «Annales Polon. Mathem.», **2** (1955), pp. 257—270.

[3] W. Pogorzelski — *Problème aux limites aux dérivées tangentielles pour l'équation elliptique* — «Bull. Acad. Pol. Sc.», v. VII, 1959, pp. 205—212.

[4] W. Pogorzelski — *Etude de la solution fondamentale de l'équation parabolique* — «Ricerche di Matem., Napoli», v. V, 1956.

[5] W. Pogorzelski — *Problème généralisé aux dérivées tangentielles pour l'équation parabolique* — «Ricerche di Matem., Napoli», v. IX. 1960.

[6] J. Petrovsky — *Ueber das Cauchysche Problem für ein System linearer partieller Differential-gleichungen im Gebiete der nichtanalytischen Funktionen.* «Bull. Univ. Moscou» fasc. 7, 1938.

[7] Gelfand et Chilov — *Transformation de Fourier des fonctions de croissance rapide* (en russe) — «Ouspiechi Matematicheskich naouk», Moscou, 1953.

[8] S. Eidelmann — *Sur les solutions fondamentales des systèmes paraboliques* (en russe) — «Matem. Sbornik», Moscou, v. 38, 1956.

[9] W. Pogorzelski — *Étude de la matrice des solutions fondamentales du système parabolique d'équations aux dérivées partielles* — «Ricerche di Matem.», Napoli, 1958.

[10] W. Pogorzelski — *Propriétés des solutions du système parabolique d'équations aux dérivées partielles* — «Math. Scandinavica». 1959.

[11] W. Pogorzelski — *Propriétés des intégrales généralisées de Poisson-Weierstrass et problème de Cauchy pour un système parabolique* — «Ann. Ec. Norm. Sup.», LXXVI, fasc. 2.

[12] W. Pogorzelski — *Sur la continuité régulière des dérivées d'ordre maximum des intégrales généralisées de Poisson-Weierstrass relatives au système parabolique* — «Bull. Acad. Pol. Sc.», v. VIII, 1960, pp. 751—755.

[13] J. Wolska-Bochenek — *Étude des intégrales d'une équation aux dérivées partielles du quatrième ordre dans le domaine illimité et quelques propriétés de leurs dérivées* — «Archive for Rational Mechanics and Analysis», 1961.

[14] J. Wolska-Bochenek — *Problème aux limites dans le domaine non borné dans la théorie du mouvement non stationnaire d'un liquide visqueux* — «Archive for Rational Mechanics and Analysis», 1961.

[15] N. I. Muskhelishvili — *Singular Integral Equations* — P. Noordhoff, Gröningen, Holland, 1953.

[16] W. Pogorzelski — *Sur une propriété principale des fonctions de classe* $\mathfrak{h}$ — «Bull. Acad. Pol. Sc.», 1960.

[17] W. Pogorzelski — *Problème généralisé de Hilbert pour les arcs non fermés* — «Ann. Ec. Norm. Sup.», LXXV, fasc. 3.

[18] W. Pogorzelski — *Problèmes aux limites discontinues dans la théorie des fonctions analytiques* — «Bull. Acad. Pol. Sc.», v. VII, 1959, pp. 311—317 (résumé), ou: «Journal of Mathematics and Mechanics», Indiana University, 1960.

[19] J. Schauder — *Der Fixpunktsatz in Funktionalräumen* — «Studia Mathematica», 1930.

[20] W. Pogorzelski — *Sur une classe de fonctions discontinues et une intégrale singulière dans l'espace* — «Bull. Acad. Pol. Sc.», v. VIII, N° 7, 1960.

[21] W. Pogorzelski — *Problème linéaire aux dérivées tangentielles discontinues pour une fonction harmonique dans l'espace* — «Bull. Acad. Pol. Sc.», v. IX, N° 5, 1961.

ARKADIUSZ PIEKARA
Institut de Physique de l'Académie Polonaise des Sciences;
Université Adam Mickiewicz, Poznań, Pologne

SUR L'EFFET DE LA SATURATION DIÉLECTRIQUE ET SON RÔLE DANS LA CHIMIE DES COMPOSÉS ORGANIQUES

Nous envisageons les molécules polaires d'un gaz, c'est-à-dire des molécules ayant un moment électrique μ, soumises à un champ électrique intense E. L'ensemble des molécules acquiert un moment électrique M qui, dans la théorie de Debye, s'exprime par la formule

$$M = N \mu L(x)$$

N étant le nombre des molécules et L — la fonction de Langevin d'une variable

$$x = \frac{\mu F}{kT},$$

où F représente l'intensité du champ électrique réellement agissant sur la molécule, k — la constante de Boltzmann, T — la température absolue. Même pour les champs électriques très intenses il suffit de développer la fonction L en série, en conservant les deux premiers termes: $L(x) = \frac{1}{3} x - \frac{1}{4} x^3 + \ldots$ On trouve

$$M = \frac{1}{3} N\mu x (1 - \frac{1}{15} x + \ldots).$$

Le terme $-1/15\, x^2$ est responsable de la diminution de la constante diélectrique sous l'action d'un champ électrique intense. Cette diminution constitue le phénomène dit effet négatif de la saturation diélectrique.

D'autre part, pour les liquides tels que le nitrobenzène, nous avons trouvé un effet positif, c'est-à-dire une augmentation de la constante diélectrique du liquide soumis à l'action d'un champ électrique.

Afin d'expliquer ce phénomène, nous avons proposé une théorie admettant l'existence, dans les liquides polaires, des paires moléculaires transitoires ayant un minimum d'énergie potentielle dans la configuration antiparallèle des dipôles. La déformation de telles paires sous l'action du champ électrique extérieure produit une petite augmentation de leurs moments effectifs et par conséquent une augmentation de la constante diélectrique du liquide, ce qui constitue, dans ce cas, l'effet i n t e r m o l é c u l a i r e de la saturation diélectrique positive. Ainsi, au lieu de la formule précédente, on obtient

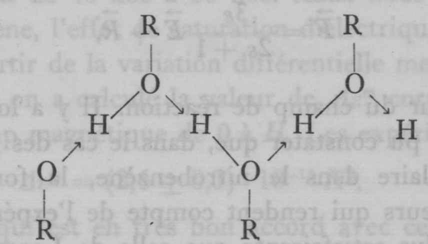
$$M = \frac{1}{3} N\mu x\left(R_p - \frac{1}{15} x^2 R_s\right),$$

où R_p et R_s sont les facteurs de corrélation de la polarisation et de la saturation diélectrique. Pour le nitrobenzène $R_p < 1$, tandis que $R_s < 0$, ce qui correspond à une augmentation du moment M, c'est-à-dire à la saturation diélectrique positive.

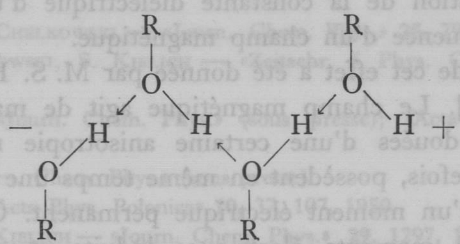
L'effet de la saturation diélectrique positive a été discerné aussi dans les liquides consistant de molécules avec rotation interne des groupes polaires. C'est un phénomène i n t r a m o l é c u l a i r e ; c'est d'après la manière dont cet effet dépend de la concentration de la substance dipolaire dans un solvant non-dipolaire que l'on distinguera entre l'effet i n t e r m o l é c u l a i r e et l'effet i n t r a m o l é c u l a i r e [1].

Un nouveau type d'effet de saturation diélectrique trouvé dans notre Laboratoire par M. J. Małecki [2] présente une allure très caractéristique. Cet effet a lieu dans les alcools et leurs solutions dans les solvents non-polaires. Ainsi, dans des solutions d'une concentration molaire entre 0 et 40 pour cents, la saturation diélectrique est positive, après quoi elle change de signe pour devenir négative au-dessus de 40 pour cents. Une telle allure résulte des propriétés de la liaison hydrogène, le proton ayant en outre du minimum principal d'énergie potentielle à 1 Å de l'oxygène-accepteur un minimum moins profond à 1,7 Å de l'atome d'oxygène. Le champ électrique extérieur augmente la probabilité de transition du proton vers ce deuxième minimum, ce qui équivaut à un accroissement du moment moyen du pont hydrogène. C'est ce qui engendre l'effet positif de saturation diélectrique dans les solutions dans lesquelles les dimères représentent la forme majoritaire. A mesure que le nombre des trimères, tétramères etc. augmente, l'effet devient négatif, puisque le déplacement collectif des protons produit une inversion des moments des liaisons O—H et ne donne pas d'accroissement aussi important du moment électrique du multimère que dans le cas des dimères.

Ceci est illustré par le diagramme d'un tétramère, c'est-à-dire d'un complexe de quatre molécules d'un alcool R.OH liées entre elles par trois ponts hydrogène. La flèche montre la direction du moment de la liaison O—H. Voici le tétramère avant que le déplacement des protons ait eu lieu:



Par suite du déplacement des protons, ce tétramère présentera un moment électrique amoindri des moments des liaisons O—H inverties:



La théorie de la saturation diélectrique résultant de ce processus est présentée dans une autre publication du même auteur [3].

Le champ électrique extérieur E appliqué au diélectrique agit sur chacune de ses molécules en y amenant des déplacements des électrons et des atomes et en produisant une orientation de la molécule toute entière. Toutefois, le champ F auquel est soumise chaque molécule dans le diélectrique présente généralement une intensité qui dépasse celle du champ macroscopique E existant entre les plaques du condensateur qui contient le liquide diélectrique mesuré. Le champ F agissant réellement sur la molécule est désigné «champ interne». Son calcul dans le cas général n'est pas possible, puisque sa valeur varie d'un effet à l'autre, même s'il s'agit d'un même milieu. Le champ interne pourra être évalué d'une manière assez vague d'après la méthode de Lorentz, ce qui donne

$$F = \frac{\varepsilon + 2}{3} E,$$

ou d'après celle d'Onsager, ce qui conduit à

$$\vec{F} = \frac{3\varepsilon}{2\varepsilon + 1} \vec{E} + \vec{R},$$

où $\vec{R}$ est le vecteur du champ de réaction. Il y a longtemps, le présent auteur [4] a pu constater que, dans le cas des phénomènes d'orientation moléculaire dans le nitrobenzène, la formule d'Onsager conduit à des valeurs qui rendent compte de l'expérience d'une manière beaucoup plus satisfaisante que celle de Lorentz.

On se pourrait attendre à une réponse tranchante, en ce qui concerne ce problème, de la part de l'effet de saturation diélectrique dû au champ magnétique, c'est-à-dire de la part de l'effet consistant dans une variation de la constante diélectrique d'un liquide dipolaire sous l'influence d'un champ magnétique.

La théorie de cet effet a été donnée par M. S. Kielich et le présent auteur [5]. Le champ magnétique agit de manière à orienter les molécules douées d'une certaine anisotropie magnétique. Ces molécules, toutefois, possèdent en même temps une anisotropie électrique ainsi qu'un moment électrique permanent. Cela produit une orientation des moments électriques induits et permanents dans le champ $\vec{H}$ et, par suite, une variation de la constante diélectrique du milieu. Cette variation, $\Delta\varepsilon^m$, calculée pour le nitrobenzène à partir du champ de Lorentz et en tenant compte des interactions moléculaires, est égale à

$$\Delta\varepsilon^m = 3{,}6 \cdot 10^{-14} H^2,$$

tandis qu' avec le champ d'Onsager on obtient

$$\Delta\varepsilon^m = 2{,}6 \cdot 10^{-14}\, H^2.$$

Cet effet, le présent auteur l'a recherché il y a bien d'années; toutefois, sa détection s'avéra impossible à cause de la précision insuffisante des méthodes à cette époque [6]. Ce n'est qu'à la suite de longs préparatifs que nous avons pu élaborer à Poznań, M. A. Chełkowski et moi, une méthode suffisamment exacte que nous avons ensuite utilisée au Laboratoire du Grand Électroaimant à Bellevue avec le but d'aborder ce problème [7]. Nous avons éliminé la source majeure d'erreur — les courants de Foucault — en utilisant un condensateur à plaques divisées ainsi qu'une méthode différentielle. Celle-ci consistait à mesurer la variation de la capacité du condensateur avec le liquide placé dans le champ magnétique lorsque l'intensité de celui-ci augmentait de 40 k0e à 50 k0e. Ainsi nous pûmes observer, dans le nitrobenzène, l'effet de saturation diélectrique dans un champ magnétique. A partir de la variation différentielle mesurée de la constante diélectrique, on a calculé la valeur de $\Delta\varepsilon^{\mathrm{m}}$ correspondant à une variation du champ magnétique de 0 à H. Les expériences ont donné

$$\Delta\varepsilon^m = (2{,}6 \pm 0{,}3) \cdot 10^{-14}\, H^2,$$

donc une valeur qui est en très bon accord avec celle qui résulte de l'hypothèse du champ d'Onsager.

RÉFÉRENCES

[1] A. Piekara, A. Chełkowski — «Journ. Chem. Phys.» **25**, 794, 1956; A. Piekara, A. Chełkowski, S. Kielich — «Zeitschr. f. Phys. Chem.» **206**, 375, 1957.

[2] J. Małecki — «Journ. Chem. Phys.» (sous presse); «Acta Phys. Polonica» **21**, 13, 1962.

[3] A. Piekara «Journ. Chem. Phys.» (sous presse).

[4] A. Piekara — «Acta Phys. Polonica» **10**, 37, 107, 1950.

[5] A. Piekara, S. Kielich — «Journ. Chem. Phys.» **29**, 1297, 1958; «Acta Phys. Polonica» **17**, 209, 1958.

[6] A. Piekara — «C.R. Acad. Sci. Paris» **202**, 206, 1936; A. Piekara, M. Schérer — «C.R. Acad. Sci. Paris», **202**, 1159, 1936.

[7] A. Piekara, A. Chełkowski — *Compte rendu du 9e Colloque Ampère* — Pise, 1960, p. 11.

Table des matières

ÉDITIONS DU CENTRE SCIENTIFIQUE À PARIS

Bulletin:

Fasc. 1–18.

Conférences:

Fasc. 19. Witold Pogorzelski, *L'activité scientifique de la section des équations intégrales de l'Institut Mathématique de l'Académie Polonaise des Sciences*, p. 10.
Arkadiusz Piekara, *Sur l'effet de la saturation diélectrique et son rôle dans la chimie des composés organiques*, p. 5.

Fasc. 20. Janusz Lech Jakubowski, *Aperçu des recherches scientifiques concernant la technique des hautes tensions à Varsovie*, p. 24.

Fasc. 21. Kazimierz Lepszy, *La Renaissance en Pologne et ses liaisons internationales* (sous presse).

Fasc. 22. Józef Hurwic, *Les méthodes de vulgarisation scientifique dans les pays de l'Est*, p. 20.

Fasc. 23. Józef Hurwic, *Recherches diélectriques sur les interactions moléculaires dans les systèmes liquides à deux composants*, p. 16.

Fasc. 24. Igor Andrejew, *Le refus des aliments en droit pénal polonais, délit consistant à se soustraire à l'obligation alimentaire* (sous presse).

Fasc. 25. Janina Rosen-Przeworska, *Les sculptures de Ślęza et le problème celtique en Pologne* (sous presse).

Fasc. 26. Jerzy Starościak, *Problèmes de la codification du droit administratif en Pologne*, p. 20.

Fasc. 27. Stanisław Kolbuszewski, *Le théâtre de Stanisław Wyspiański*, p. 24.

Fasc. 28. Józef Litwin, *Les conflits d'attributions entre les organes administratifs et les tribunaux de droit commun d'après un projet de loi polonais de 1962* (sous presse).

Fasc. 29. Witold Czachórski, *L'obligation alimentaire d'après le droit polonais* (sous presse).

Fasc. 30 Kazimierz Smulikowski *Les éclogites et leur genèse au cours du métamorphisme régional* (sous presse).

Cena zł 5.—

ACADÉMIE POLONAISE DES SCIENCES
CENTRE SCIENTIFIQUE À PARIS
74, rue Lauriston, Paris 16^e
Tél. KLÉ. 51-91