

Classification

Physics Abstracts

68.10 — 82.65 — 87.15B

Une longueur d'échelle pour les interfaces chargées

G. Weisbuch (*)

Département de Physique, Faculté des Sciences de Luminy, 13288 Marseille Cedex 9, France

et M. Guéron (**)

Groupe de Biophysique du Laboratoire de Physique de la Matière Condensée, Ecole Polytechnique, 91128 Palaiseau, France

(Reçu le 28 juin 1982, révisé le 5 octobre, accepté le 8 octobre 1982)

Résumé. — On analyse le problème de Poisson-Boltzmann à l'aide d'une longueur d'échelle du champ électrique $l_e = (d\varphi/dx)/(d^2\varphi/dx^2)$. L'utilisation de l_e conduit à une description unifiée des régimes non linéaire (interface fortement chargée; solution diluée) et linéaire. Dans le cas linéaire l_e est égale à la longueur de Debye λ . Dans le cas non linéaire, l_e est indépendante de la concentration de la solution. Pour les interfaces courbes un traitement à partir du plan de charge équivalente est valable, si le rayon de courbure est supérieur à la longueur d'échelle. Dans le régime non linéaire, cette condition équivaut à $\xi > 1/(2z)$, où ξ est le paramètre de charge linéaire et z la valence des contre-ions. La condition est donc satisfaite pour les polyélectrolytes fortement chargés. On éclaire par ces considérations la solution obtenue antérieurement pour ce cas, au moyen d'une méthode empirique de perturbation. En appendice, on présente une nouvelle solution approchée de l'équation de Poisson-Boltzmann. Elle conduit naturellement à la longueur d'échelle en régime non linéaire, et fournit une méthode de calcul commode.

Abstract. — The Poisson-Boltzmann problem is considered from the point of view of a scaling length for the electric field : $l_e = (d\varphi/dx)/(d^2\varphi/dx^2)$. The introduction of l_e leads to a unified description of the non-linear (highly charged surface; dilute solution) and of the linear cases. In the linear case, the scaling length is simply the Debye length λ . In the non-linear case, it becomes independent of salt concentration. For non-planar surfaces, the use of the planar solution as a starting point is valid if the radius of curvature is larger than the scaling length. In the non-linear regime this condition is equivalent to $\xi > 1/(2z)$, where ξ is the linear charge parameter, and z the counterion valency. Thus the condition is satisfied by highly charged polyelectrolytes. This explains the success of our prior approach to this problem, via an empirical perturbative treatment.

A novel approximate solution of the Poisson-Boltzmann equation in the non-linear regime is presented in the appendix. The solution leads directly to the scaling length and is convenient for computations.

1. Introduction. — Considérons une surface uniformément chargée de densité de charge σ , immergée dans un fluide contenant des charges ponctuelles $\pm ze$, où e est la charge de l'électron. Dans une approximation de champ moyen, sur laquelle nous reviendrons, le potentiel électrostatique dans le fluide est régi par l'équation de Poisson-Boltzmann, soit ici :

$$\Delta\varphi = (\lambda^2 z)^{-1} \sinh(z\varphi), \quad (1)$$

avec comme condition aux limites :

$$(\nabla\varphi)_0 = -4\pi l_B/A, \quad (2)$$

où φ est le potentiel électrostatique divisée par kt/e et où A est l'aire spécifique (c'est-à-dire portant une charge e) : $A = e/\sigma$. La deuxième équation indique qu'à l'interface le champ électrique est donné par le théorème de Coulomb. La longueur de Bjerrum l_B est définie par :

$$l_B = e^2/(4\pi\epsilon_0 Dkt). \quad (3)$$

C'est la distance entre deux charges pour laquelle l'énergie d'interaction électrostatique vaut kt , t étant la température et k la constante de Boltzmann; D

(*) ERA, CNRS 07 0 373.

(**) GR, CNRS 05 0 038.

est la constante diélectrique du milieu. Dans l'eau à température ordinaire l_B vaut 0,72 nm. On a aussi

$$\lambda^{-2} = 4 \pi l_B \sum_i n_i z_i^2, \quad (4)$$

où n_i est la concentration et $z_i e$ la charge de l'ion i .

Examinons d'abord le cas du plan. Les équations (1) et (2) deviennent :

$$\begin{aligned} d^2(z\varphi)/dx^2 &= \lambda^{-2} \sinh(z\varphi) \\ (d(z\varphi)/dx)_0 &= -4 \pi l_B z/A. \end{aligned}$$

La solution analytique de ce système est bien connue [1]. Après multiplication de la première équation par $z d\varphi/dx$ et intégration on obtient :

$$(1/2) (d(z\varphi)/dx)^2 = \lambda^{-2} \cosh(z\varphi) + C.$$

La constante d'intégration C est obtenue en remarquant qu'à l'infini $\varphi = 0$, $d\varphi/dx = 0$. D'où :

$$z d\varphi/dx = (2/\lambda) \sinh(z\varphi/2).$$

L'intégration de cette équation donne le potentiel.

L'échelle de variation du champ électrique E au voisinage de l'interface est définie par :

$$l_e = (d\varphi/dx)_0 / (d^2\varphi/dx^2)_0. \quad (5)$$

On trouve :

$$l_e = \lambda / \cosh(z\varphi(0)/2) = \lambda (1 + \lambda^2/T^2)^{-1/2}, \quad (6)$$

avec

$$T = A/2 \pi l_B z.$$

Il y a deux régimes selon la valeur de λ/T (Fig. 1).

Pour $\lambda < T$, le cosinus hyperbolique est proche de

1, et $\varphi(0) < 1$. C'est le régime linéaire ou de Debye-Hückel pour lequel $l_e = \lambda$.

Dans le cas opposé ($\lambda > T$) le potentiel est élevé. Le système est non linéaire. Prenons par exemple le cas de membranes ou micelles de phospholipides chargés, d'aire spécifique A égale à 0,7 nm². Le régime est non linéaire aux concentrations en sel monovalent inférieures à 0,74 moles par litre.

Dans ce cas la longueur d'échelle, l_e , tend vers T dans la limite des faibles concentrations. Elle est indépendante de la concentration de sel. Pour $A = 0,7$ nm², on a : $zT = 0,16$ nm.

2. Propriétés de la longueur d'échelle. — La longueur d'échelle permet de décrire la solution au voisinage de l'interface d'une façon unifiée, valable pour les deux régimes, linéaire et non linéaire.

1) Elle donne l'échelle de variation du champ électrique, par définition.

2) Comme la divergence du champ est égale à la concentration de charge divisée par $\epsilon_0 D$, l'échelle de variation du champ est aussi celle de la charge intégrée au voisinage de l'interface : la charge de l'interface est en bonne part neutralisée à la distance l_e .

3) En conséquence la concentration superficielle ou CIV (concentration ionique au voisinage de la surface) est telle que $CIV \times l_e = \alpha \sigma / e$, où α est une fraction de l'ordre de l'unité. La longueur d'échelle l_e décrit donc aussi la concentration de charge auprès de la surface.

Le calcul confirme ces prévisions : l'examen du tableau I montre que les propriétés ci-dessus s'expriment en fonction de l_e de façons très semblables dans les cas linéaire et non linéaire. La différence entre les deux régimes peut donc être vue comme due essentiellement à ce que dans le régime linéaire la longueur d'échelle est fonction de la concentration de la solution, tandis qu'elle dépend de la charge de l'interface dans le cas non linéaire. L'importance de T a été suggérée antérieurement [2, 3].

La discussion ci-dessus justifie l'introduction de $l_e = (d\varphi/dx)_0 / (d^2\varphi/dx^2)_0$ pour la description du voisinage de l'interface. D'autres choix que l_e auraient été *a priori* possibles, par exemple on aurait pu partir de $L_e = \varphi / (d\varphi/dx)_0$. En régime linéaire, on a certes $L_e = l_e$, mais il n'en est pas de même dans le régime non linéaire.

En régime linéaire, la variation exponentielle du potentiel (qui est responsable de la relation $l_e = L_e$) montre que la longueur d'échelle définie par : $l_x = (d\varphi/dx)_x / (d^2\varphi/dx^2)_x$ est égale à λ en tout point : la longueur d'échelle est la même partout et pour toute propriété. Ceci n'est évidemment pas vrai en régime non linéaire. Par exemple la longueur d'échelle l_x croît depuis $A/(2 \pi l_B z)$, à l'interface, jusqu'à la valeur λ pour $x > \lambda$. La non-universalité de l_x intervient aussi dans le cas d'une solution contenant un mélange d'ions de charges différentes.

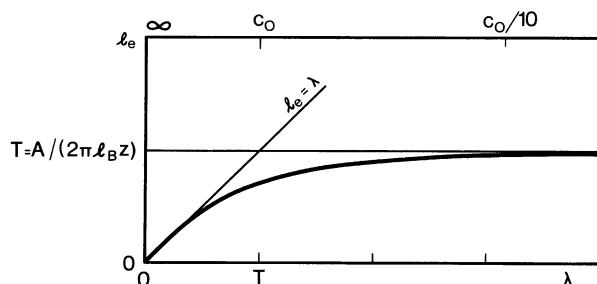


Fig. 1. — La longueur d'échelle l_e pour un plan chargé, dans une solution de sel de valence z . La concentration c est repérée par la longueur de Debye λ , en abscisse. A gauche, pour $\lambda < T$, domaine de fortes concentrations : régime linéaire, $l_e = \lambda$. A droite, faibles concentrations : régime non-linéaire, $l_e = T$.

[Plot of the scaling length l_e for a charged plane in a solution of z -valent salt as a function of the salt concentration c , characterized by the Debye length λ . For $\lambda < T$ (large salt concentrations), the regime is linear and $l_e = \lambda$. For $\lambda > T$ (small concentrations), the regime is non-linear and $l_e = T$.]

Tableau I. — Description de la distribution de charge au voisinage de l'interface dans les régimes linéaire et non linéaire.

[Charge distribution in the vicinity of the interface for linear and non-linear regimes.]

	Régime linéaire	Régime non linéaire
(1) Longueur d'échelle : l_e	$\lambda = \left(4 \pi l_B \sum_i n_i z_i^2 \right)^{-1/2}$	$A/(2 \pi l_B z)$
(2) Neutralisation à la distance l_e : $A \int_0^{l_e} \rho(x) dx$	$(e - 1)/e$	$1/2$
(3) Concentration de charge à l'interface : $\rho(0)$	$1/(l_e A)$	$1/(l_e A) = 2 \pi l_B z/A^2$
(4) Concentration de charge à la distance l_e : $\rho(l_e)$	$\rho(0) \times (1/e)$	$\rho(0) \times (1/4)$

3. Cas d'un mélange d'ions de charges différentes. —

Dans le régime linéaire, les résultats précédents restent valables (tableau I). En chaque point la concentration excédentaire de chaque ion i de valence z_i est proportionnelle à $z_i \varphi$: en tout point les concentrations excédentaires des différents ions sont dans le même rapport. On pourrait dire que la « composition excédentaire » de la solution est la même partout.

Au contraire, dans le régime non linéaire, les concentrations excédentaires sont proportionnelles à $\exp z_i \varphi$. Au voisinage de l'interface la solution est très enrichie en ions de charge élevée.

Calculons la longueur d'échelle, toujours définie par (5). Dans le cas d'un mélange, (1) est remplacée par :

$$\begin{aligned} \Delta\varphi &= (e^2/\varepsilon_0 DkT) \sum_i n_i z_i \exp z_i \varphi = \\ &= 4 \pi l_B \sum_i n_i z_i \exp z_i \varphi. \end{aligned}$$

$$\text{D'où } l_e = 1/\left(A \sum_i n_i z_i \exp z_i \varphi(0) \right).$$

Posons par analogie avec le cas pur :

$$l_e = A/2 \pi l_B z'' . \quad (7)$$

La valence équivalente z'' vaut :

$$z'' = (A^2/2 \pi l_B) \sum_i n_i z_i \exp z_i \varphi(0) ,$$

mais on a par ailleurs une règle de somme [4, 2] :

$$\sum_i n_i (\exp z_i \varphi(0) - 1) = 2 \pi l_B / A^2 . \quad (8)$$

D'où, en négligeant l'unité devant l'exponentielle :

$$z'' \simeq \sum_i z_i n_i \exp z_i \varphi(0) / \sum_i n_i \exp z_i \varphi(0) . \quad (9)$$

On voit que la valence équivalente est égale à la moyenne des valences ioniques, pondérée par les concentrations à l'interface. Cette définition satisfait l'intuition, et donne par construction la bonne valeur pour la longueur d'échelle. Il reste à voir si les pro-

priétés (2 – 4) du tableau I s'étendent elles aussi au cas des mélanges.

Pour la propriété (3), cela résulte immédiatement des relations (8) et (9).

En ce qui concerne les propriétés (2) et (4) qui concernent les distributions ioniques jusqu'à la distance T , on peut s'attendre à les voir vérifiées dans les cas tels que la concentration d'un type d'ion domine nettement à l'interface. Car alors elle dominera encore lorsque φ sera diminué d'environ $\log_e 4$, comme cela se produit à la distance l_e dans le cas d'une seule valence z .

Dans les cas intermédiaires, la composition de la solution change notablement sur la distance l_e à partir de l'interface.

La complication qui peut intervenir dans les mélanges apparaît bien si l'on examine l'effet de la dilution. Considérons par exemple un mélange de contre-ions mono- et divalents, ces derniers en faible proportion. A concentration suffisamment élevée, $z'' = 1$ et $l_e = A/2 \pi l_B$. Lorsque l'on dilue, le potentiel augmente, et les ions divalents finissent par dominer à l'interface. A ce stade la longueur d'échelle a diminué d'un facteur deux. Ceci peut paraître paradoxal si l'on pense au régime linéaire pour lequel la longueur d'échelle croît lorsque l'on dilue.

On trouvera dans l'appendice une solution approchée du régime non linéaire, qui introduit naturellement la longueur d'échelle de la densité de charge.

4. Les interfaces courbes. — L'analyse ci-dessus suggère que l'on peut assimiler une interface courbe à son plan tangent si le rayon de courbure R_c est supérieur à la longueur d'échelle. La validité de cette hypothèse est confirmée par les études numériques que nous avons effectuées précédemment sur deux formes simples, le cylindre et la sphère [2, 3].

Rappelons que l'on définit [5] pour le cylindre un paramètre de charge linéaire ξ qui est égal au nombre de charges électroniques sur une longueur axiale l_B . Les cylindres ayant $\xi > 1$ sont considérés comme fortement chargés. La définition de ξ a été étendue aux autres formes que le cylindre. Nous avons donné

pour le potentiel de surface des cylindres et sphères une formule empirique obtenue à partir d'une théorie de perturbation, qui est valable pour $\xi > 0,5$, en présence de sel pur ou de mélange, dans une très large gamme de concentrations.

D'après la définition de ξ , on a

$$\xi = \pi R_c l_B \sigma / e = \pi R_c l_B / A. \quad (10)$$

En régime linéaire, la condition $l_e < R_c$ équivaut simplement à $\lambda < R_c$. On remarquera d'ailleurs que pour la sphère ou le cylindre en régime linéaire, la longueur caractéristique vaut λ si $\lambda < R_c$; tandis que $l_e = R_c/2$ dans la limite opposée.

En régime non linéaire, l_e tend vers T :

$$T = A/(2 \pi l_B z) = R_c/(2 z \xi). \quad (11)$$

La condition $l_e < R_c$ devient alors :

$$\xi > 1/(2 z). \quad (12)$$

Considérons une surface (sphère, cylindre) obéissant à (12). Plongeons-la dans des solutions de dilution croissante. Au départ, la concentration est très forte :

$$\lambda < T = R_c/(2 z \xi) < R_c. \quad (13)$$

La longueur d'échelle est égale à λ , le régime est linéaire. De plus le plan de même densité de charge est une bonne approximation pour la surface courbe.

Quand la concentration diminue, λ augmente et atteint T . Le régime devient non linéaire, et la longueur d'échelle tend vers T . Le plan de même charge reste une bonne approximation pour la surface courbe.

Supposons maintenant que (12) n'est pas satisfaite. A concentration très forte, on a :

$$\lambda < R_c < T = R_c/(2 z \xi). \quad (14)$$

C'est le cas linéaire. La longueur d'échelle vaut λ . Comme $\lambda < R_c$, le plan est une bonne approximation.

En diluant, on arrive à la situation :

$$R_c < \lambda < T. \quad (15)$$

Le plan est encore en régime linéaire, mais il n'est plus une bonne approximation pour la surface courbe. Mais pour celle-ci aussi nous sommes en régime linéaire, et le problème de Poisson-Boltzmann peut être résolu.

En diluant encore plus, on atteint :

$$R_c < T < \lambda. \quad (16)$$

La longueur d'échelle pour le plan est devenue T et le plan passe en régime non linéaire. Le plan reste une mauvaise approximation pour la surface courbe. A dilution suffisante, celle-ci passera à son tour en régime non linéaire. On n'a pas de formulation analytique pour ce cas : surfaces courbes faiblement chargées ($2 z \xi < 1$) en solution diluée.

En résumé, le plan de même densité de charge est

une bonne approximation pour les surfaces fortement chargées au sens de la relation (12) : $\xi > 1/(2 z)$. C'est précisément le cas pour lequel nous avons pu fournir précédemment une formule pour le potentiel de surface [2].

Pour les surfaces moins chargées, le plan n'est une bonne approximation que dans le cas banal des concentrations assez élevées pour que $R_c > \lambda$.

Dans le cas des mélanges, on remplacera la valence z par la valence effective z'' . Cette procédure suffit pour la présente discussion, mais on ne doit pas négliger son caractère approximatif, qui tient au fait que la composition de la solution change avec la distance à l'interface. Ceci est à rapprocher du fait que la valence équivalente z'' est différente de z' , la valence équivalente qui intervient dans le calcul du potentiel des interfaces courbes [2].

On remarquera pour terminer qu'interviennent dans les solutions d'une équation aux dérivées partielles non seulement les propriétés locales des conditions aux limites, comme la courbure, mais aussi leurs propriétés globales. Aussi la discussion ci-dessus ne peut-elle tenir lieu de démonstration. La validité des propositions énoncées doit être examinée à l'aide de calculs numériques. Ceux-ci montrent que les propositions ci-dessus sont valables dans une gamme de concentrations qui est très vaste et couvre notamment tous les cas pratiques concernant les biopolymères [2].

5. Validité des équations de Poisson-Boltzmann et du modèle.

— La formulation de Poisson-Boltzmann est une théorie de champ moyen dont on sait depuis longtemps qu'elle n'est pas exempte de contradiction [6]. La longueur d'échelle en donne elle aussi une indication. En effet une théorie de champ moyen ne peut être pleinement justifiée que si un volume caractéristique contient un nombre suffisant d'ions. Or le nombre d'ions N dans un cube d'arête l_e est au voisinage de l'interface de l'ordre de $\rho(0) l_e^3$, soit $N \simeq A/(2 \pi z l_B)^2$ dans le régime non linéaire. Dans l'exemple des micelles mentionné plus haut, on a $A = 0,7 \text{ nm}^2$, d'où pour $z = 1$, $N \simeq 4 \times 10^{-2}$! Une épreuve moins sévère consisterait à prendre pour volume caractéristique $A \times l_e$, pour tenir compte de l'anisotropie du problème. Nous avons vu que ce volume contient 0,5 ion.

Pour mémoire, on mentionnera encore les limitations suivantes de la théorie :

a) La condition concernant le nombre d'ions dans un volume caractéristique s'applique aussi au cas linéaire. Elle entraîne que la théorie de Debye-Hückel ne vaut que dans la limite des faibles concentrations.

b) Le modèle ne prend en compte ni la structure moléculaire et la localisation des charges du polymère [7] ni la taille finie des contre-ions [8]. On trouvera dans les articles cités une discussion des effets correspondants.

Il semble que la théorie soit en fait meilleure que ce que pourraient laisser craindre les nombres ci-des-

sus [9]. C'est ainsi que nous avons pu précédemment estimer les corrections nécessaires pour les coefficients d'activité, dans un modèle de polarisabilité [10].

6. Conclusion. — L'introduction d'une longueur d'échelle conduit à une description unifiée du voisinage d'une interface chargée plane, dans les régimes linéaire et non linéaire, en solutions de sel pur ou de mélange de sel. Elle fournit un critère pour la validité de l'approximation d'une surface courbe chargée par un plan de même densité de charge.

Elle confirme et explique que les polyélectrolytes fortement chargés puissent se comporter de façon peu différente d'un plan, et donc peu sensible à leur géométrie, en ce qui concerne les propriétés au voisinage de l'interface. Ces considérations soulignent la différence entre la théorie de Poisson-Boltzmann, qui sert de cadre à notre analyse, et la théorie de la condensation [11], fondée sur la singularisation de la géométrie cylindrique. Cette question a été analysée par ailleurs [2, 3].

Remerciements. — Nous remercions P. Nozières qui a attiré notre attention sur l'intérêt d'une longueur d'échelle.

APPENDICE

Une solution approchée de l'équation de Poisson-Boltzmann pour une interface plane fortement chargée. — Posons

$$y = x/\lambda \quad \text{et} \quad \alpha_i = n_i / \sum_i n_i z_i^2.$$

L'équation de Poisson-Boltzmann s'écrit :

$$d^2\varphi/dy^2 = \sum_i \alpha_i z_i \exp z_i \varphi \quad (\text{A.1})$$

d'où après multiplication par $d\varphi/dy$ et intégration :

$$(1/2) (d\varphi/dy)^2 = \sum_i \alpha_i (\exp(z_i \varphi) - 1),$$

puis :

$$d\varphi/dy = - \left[2 \sum_i \alpha_i (\exp(z_i \varphi) - 1) \right]^{1/2}. \quad (\text{A.2})$$

Le changement de variable $u = \exp \varphi$ fait apparaître une équation différentielle en u sans fonctions transcendentes :

$$(1/u) (du/dy) = - \left[2 \sum_i \alpha_i (u^{z_i} - 1) \right]^{1/2}. \quad (\text{A.3})$$

Dans la région de potentiel élevé ($u > 1$), on ne conservera dans le membre de droite que les termes correspondant aux contre-ions en excès : $z_i > 0$.

1. SOLUTION EN SEL PUR. — (Un seul type de contre-ion, de valence z)

$$(1/u) du/dy = - (2 \alpha_z u^z)^{1/2} \quad (\text{A.4})$$

$$y = - \int_{u_0}^u \frac{du}{\sqrt{2 \alpha_z u^{z+2}}},$$

d'où :

$$y + y_1 = (\sqrt{2/z} \sqrt{\alpha_z}) \exp(-z\varphi/2) \quad (\text{A.5})$$

avec

$$y_1 = (\sqrt{2/z} \sqrt{\alpha_z}) \exp(-z\varphi(0)/2). \quad (\text{A.6})$$

En s'appuyant sur les équations (2) et (A.4) on trouve bien $x_1 = \lambda y_1 = T$.

La densité de charge $\rho(x)$ est proportionnelle à $\exp z\varphi(x)$. On obtient donc les lois de variation pour la densité de charge et pour la charge intégrée :

$$\rho(x) = \rho(0)/(1 + x/T)^2,$$

et aussi :

$$\int_0^x \rho(x) dx = \rho(0) x/(1 + x/T).$$

Ceci démontre les propriétés (2) et (3) de la longueur d'échelle citées dans le texte.

2. SOLUTION EN SEL MIXTE. — Prenons l'exemple d'un mélange de contre-ions mono- et divalents. On a :

$$(1/u) du/dy = - \sqrt{2(\alpha_2 u^2 + \alpha_1 u)^{1/2}}. \quad (\text{A.7})$$

D'où :

$$y = \int_{u_0}^u \frac{(1/\sqrt{2}) du/u}{\sqrt{\alpha_2 u^2 + \alpha_1 u}}.$$

On intègre par le changement de variable $u = 1/v$, ce qui donne, tous calculs faits (et à l'exclusion du cas $\alpha_1 = 0$, qui se traite par (A.6)) :

$$y + y_1 = (\sqrt{2/\alpha_1}) \sqrt{\alpha_2/\alpha_1 + \exp(-\varphi)} \quad (\text{A.8})$$

avec :

$$y_1 = (\sqrt{2/\alpha_1}) \sqrt{\alpha_2/\alpha_1 + \exp(-\varphi(0))}. \quad (\text{A.9})$$

Comme $\varphi(0)$ se calcule à partir de la règle de somme (8) on obtient simplement la valeur du potentiel en tout point, ainsi que toutes les grandeurs qui en découlent.

On peut par exemple calculer le nombre total d'ions divalents accumulés pour une charge e sur l'interface [2] :

$$N_2 = 1/2 - (\alpha_1 T_1 / (4 \lambda \sqrt{2 \alpha_2})) \log_e ((\sqrt{1+v} + 1)/(\sqrt{1+v} - 1)),$$

où $v = \alpha_1/(\alpha_2 u_0)$ et $T_1 = A/(2 \pi l_B)$. La valeur de u_0 s'obtient par la règle de somme (8). C'est la solution positive de :

$$\alpha_2 u_0^2 + \alpha_1 u_0 = 2(\lambda/T_1)^2. \quad (\text{A.10})$$

Rappelons pour finir que l'approximation utilisée ici est valable dans les régions de potentiel élevé ($\varphi > 1$).

Bibliographie

- [1] PROCK, A., MCCONKEY, G., *Topics in Chemical Physics ; Based on the Harvard Lectures of Peter J. W. Debye*, Amsterdam, 1962, p. 221-225.
- [2] WEISBUCH, G., GUÉRON, M., *J. Phys. Chem.* **85** (1981) 517-525.
- [3] GUÉRON, M., WEISBUCH, G., *Biopolymers* **19** (1980) 353-382.
- [4] GRAHAME, D. C., *Chem. Rev.* **41** (1947) 441-501.
- [5] FUOSS, R. M., KATCHALSKY, A. and LIFSON, S., *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.* **37** (1951) 579-589.
- [6] FOWLER, R. and GUGGENHEIM, E. A., *Statistical Thermodynamics* (Cambridge, University Press) 1960, Chap. 9, p. 407.
- [7] SKOLNICK, J., FIXMAN, M., *Macromolecules* **11** (1978) 867.
- [8] GREGOR, H. P., GREGOR, J. M., *J. Chem. Phys.* **66** (1977) 1934-1939.
- [9] SCHELLMAN, J. A., STIGTER, D., *Biopolymers* **16** (1977) 1415-1434.
- [10] GUÉRON, M., WEISBUCH, G., *J. Phys. Chem.* **83** (1979) 1991-1998.
- [11] MANNING, G. S., *Q. Rev. Biophys.* **11** (1978) 179-246.