КОЛЛОИДНЫЙ ЖУРНАЛ, 2025, том 87, № 4, с. 362–369

УДК 544.77:541.18

РОЛЬ ГИДРАТНОГО СЛОЯ В ОБЕСПЕЧЕНИИ СТАБИЛЬНОСТИ НАНОПУЗЫРЯ

© 2025 г. Ю. К. Левин*

Институт прикладной механики РАН (ИПРИМ РАН),

Ленинградский пр-т, д. 7, стр. 1, Москва, 125040 Россия

**e-mail: iam-ras@mail.ru*

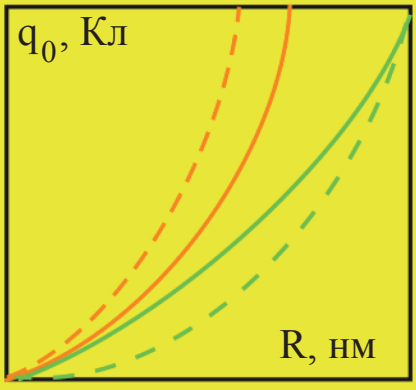
Поступила в редакцию 13.02.2025 г.
После доработки 15.05.2025 г.
Принята к публикации 16.05.2025 г.

Рассмотрены факторы, определяющие стабильность нанопузыря с гидратным Δ-слоем толщиной 1 нм и диэлектрической проницаемостью порядка 3. Сравниваются две гипотезы стабильности – электростатическая и механическая (лед-эффект, или «electrofreezing»). В первом случае давление Лапласа компенсируется за счет электростатического давления на границе ОНП, а во втором – за счет эффекта электрозамерзания его Δ-слоя в высоком электрическом поле. Показано, что в воде без солей при формировании ледяной оболочки требуется меньший заряд нанопузыря, чем при кулоновском механизме стабилизации. В морской воде напротив – большую эффективность проявляет кулоновский механизм, поскольку обледенению противодействуют ионы растворенной соли. Определены размеры и заряд нанопузыря при двух механизмах стабильности.

Ключевые слова: диэлектрическая жидкая среда, кулоновское и лапласовское давление, аномальная диэлектрическая проницаемость, размер и заряд нанопузырей, лед-эффект

DOI: , **EDN:**





Рассмотрены факторы, определяющие стабильность нанопузыря с гидратным Δ-слоем толщиной 1 нм и диэлектрической проницаемостью порядка 3. Сравниваются две гипотезы стабильности – электростатическая и механическая (лед-эффект, или «electrofreezing»). В первом случае давление Лапласа компенсируется за счет электростатического давления на границе ОНП, а во втором – за счет эффекта электрозамерзания его Δ-слоя в высоком электрическом поле. Показано, что в воде без солей при формировании ледяной оболочки требуется меньший заряд нанопузыря, чем при кулоновском механизме стабилизации. В морской воде напротив – большую эффективность проявляет кулоновский механизм, поскольку обледенению противодействуют ионы растворенной соли. Определены размеры и заряд нанопузыря при двух механизмах стабильности.

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к объемным нанопузырям (ОНП) в воде связан с перспективами их применения в различных областях [1, 2]. Для практического применения ОНП должны быть стабильными, т.е. иметь большие времена жизни. Различные механизмы обеспечения стабильности обсуждались в литературе [3–8]. При гидродинамическом подходе с учетом возможной коалесценции соседних ОНП найдено, что газы, растворенные в электролите, ингибируют коалесценцию ОНП с учетом уменьшения силы притяжения между ними. Так же, но в меньшей степени влияет градиент поверхностного натяжения при слиянии пузырьков (эффект Гиббса-Марангони) [3, 4]. Отмечалось влияние и гидратации ионов [9]. Самое широкое распространение получил электростатический подход, при котором полагают, что стабильность ОНП обеспечивается равновесием действующих на границе ОНП кулоновского P_C и лапласовского P_L давлений [5–15]. Давление газа внутри ОНП на порядки меньше давлений P_C, P_L и не учитывается. Отметим, что обычно использовалась модель одиночного заряженного пузыря в однородном жидком диэлектрике, которая была уточнена в [15] гипотезой о наличии гидратной оболочки ОНП с толщиной $\Delta \sim 1$ нм и диэлектрической проницаемостью $\varepsilon = 3$ с касательной ориентацией диполей воды. Это объяснялось экономией энергии водородных связей диполей воды в «касательной» структуре оболочки по сравнению с энергией их поляризационной ориентации в предполагаемой ранее «радиальной» структуре. Основанием для этой гипотезы послужили теоретические [16, 17] и экспериментальные работы [18–20], где показано, что у границы раздела сред вода упорядочена слоями, простирающимися на несколько молекулярных диаметров от этой границы. В важном эксперименте [18] у плоской границы заряженного электрода обнаружен межфазный Δ-слой ($\Delta \sim 1$ нм, $\varepsilon = 3$), в котором направления дипольных моментов p приповерхностного слоя имеют касательное направление. Причем ориентацию вектора поляризации диполя определяет водородная связь, а не электрическое поле. Особенность межфазных свойств на границе ОНП отмечена в [21]. Уточненная модель использована в [22] при анализе характеристик стабильного ОНП, где найдены условия существования его слоя Штерна. В [23] сообщается о повышении стабильности за счет уменьшения емкости ОНП с Δ-слоем, что заметно расширяет диапазон параметров стабильного ОНП при электростатическом подходе к его стабильности.

Иной механизм стабильности ОНП – за счет замораживания воды у поверхности ОНП («лед-эффект», или «electrofreezing») предложен в [24, 25] без учета Δ-слоя, а в [26] – с его учетом. Основанием для этого послужили активные в последние десятилетия исследования в области проблемы электрообледенения (зарождение льда в электрическом поле). Отмечалось, что в электрическом поле напряженностью до 10^8 В/м вода не замерзает [27]. Однако в больших статических электрических полях ледяная фаза образуется [28]. Компьютерное моделирование молекулярной динамики воды в однородных внешних электрических полях [29] показало, что льдоподобная структура стабилизируется водородными связями и формируется при полях $E_0 \approx 3$ В/Å. С учетом энергии поляризации молекулы воды получена пороговая напряженность поля electrofreezing 2.3 В/нм [30]. Также отмечалось, что поля 10^9 В/м и $2 \cdot 10^9$ В/м повышают точку плавления на 24 и 44 K соответственно [31]. В последних работах при молекулярно-динамическом моделировании воды найдено, что в условиях окружающей среды резкое подавление флуктуаций водородных связей жидкой воды переводит ее в сегнетоэлектрическое стеклообразное состояние в диапазоне пороговой напряженности E_F электрического поля: $10^9 ... 1.5 \cdot 10^9$ В/м [32, 33]. В морской воде диапазон поля E_F определен значениями: $1.5 \cdot 10^9 ... 4 \cdot 10^9$ В/м, что объяснили противодействием ионов соли обледенению воды в статическом электрическом поле [28]. Отметим, что свое подтверждение «лед-эффект» пока нашел только в численных экспериментах. Однако в [34] сообщается, что моделирование водных или молекулярных систем под действием электрического поля теперь осуществимо с численной точностью, которая уже может позволить сравнение с имеющимися экспериментальными данными. Косвенным натурным экспериментом можно считать упомянутую выше работу [31] с повышением точки замерзания воды в электрическом поле. Кроме того, в работе [33] отмечено: «Присутствие внешних эл. полей вызывает усиление и одновременное небольшое синее смещение этой полосы, что еще раз позволяет предположить, что внешние электрические поля вызывают усиление сети водородных связей (HBN). Подобный эффект был обнаружен на ИК-спектрах воды, подвергающейся переохлаждению [35], где усиление HBN вместо этого вызвано уменьшением тепловой энергии». Отсюда следует, что эффект переохлаждения воды может обеспечиваться наложением электрического поля. Это дает основания полагать, что вода и в нормальных условиях может иметь лед-структуру при увеличении поля. Правда, это касалось объемной воды. Свойства нанопузырей обсуждались в [36], где стабильность ОНП в растворе определяется их взаимодействием с растворителем. В работах [14, 25, 26] также показано, что давлению Лапласа противостоит не столько кулоновское расталкивание зарядов на поверхности ОНП, сколько растяжение оболочки ОНП за счет ее взаимодействия с поляризационным зарядом, наведенным в воде полем заряда ОНП. При этом энергия воды, поляризованной полем заряда ОНП, в $(\varepsilon - 1)$ раз больше кулоновской энергии самих зарядов. Такое же соотношение сохраняется для поляризационного и кулоновского давлений на границе ОНП.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Кулоновское P_C и лапласовское P_L давления на границе ОНП (далее – давление ОНП) в однородном жидком диэлектрике обычно определены формулами:

$$P_{C0}(r_0) = \frac{q^2}{32\pi^2\varepsilon_0\varepsilon r_0^4}, \quad (1)$$

$$P_L(r_0) = 2\alpha/r_0, \quad (2)$$

где r_0 и q – радиус и заряд ОНП, соответственно, ε – относительная диэлектрическая проницаемость (ОДП) воды, ε_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума, $\alpha = 0.072$ Н/м – коэффициент поверхностного натяжения воды. Индекс «0» в обозначении $P_{C0}(r_0)$ соответствует концентрации растворенных солей $c = 0$. Индекс «s» используем далее для морской воды ($c = 600$ моль/м^3). Однако диэлектрическая среда неоднородна, т.к. заряженный ОНП имеет гидратную оболочку толщиной $\Delta \approx 1$ нм с относительной диэлектрической проницаемостью (ОДП) $\varepsilon_1 \approx 3$ [15]. За пределами Δ-слоя ОДП возвращается к обычному для воды значению $\varepsilon_2 \approx 80$ (рис. 1).

Поэтому кулоновское давление $P_{C0}(r_0)$, определенное формулой (1) для однородной жидкой среды, следует уточнить с учетом гидратной оболочки ОНП.

Кроме того, указанный выше фазовый переход вода/лед в сильном электрическом поле указывает на возможность формирования оболочки льда у ОНП. Поэтому актуально определить заряд ОНП, при котором электрическое поле в гидратной оболочке ОНП достигнет порога образования льда, механическое напряжение которой обеспечит стабильность ОНП, компенсируя давление Лапласа. Лед-эффекту способствуют малая толщина гидратного слоя ОНП и аномально низкое в нем значение ОДП $\varepsilon_1 \approx 3$ воды. Согласно модели ОНП [2, 22], слой Штерна и диффузный слой находятся за пределами гидратного слоя. Поэтому как pH, так и дзета-потенциал в поставленной задаче не рассмотрены. Их роль в обеспечении стабильности действительно важна, например, при определении вероятности коалесценции ОНП. Однако, как отмечено во введении, обсуждается только «персональная» стабильность ОНП за счет баланса сил Кулона и Лоренца. Остальные аспекты, не относящиеся к указанной постановке задачи, не рассматриваются.

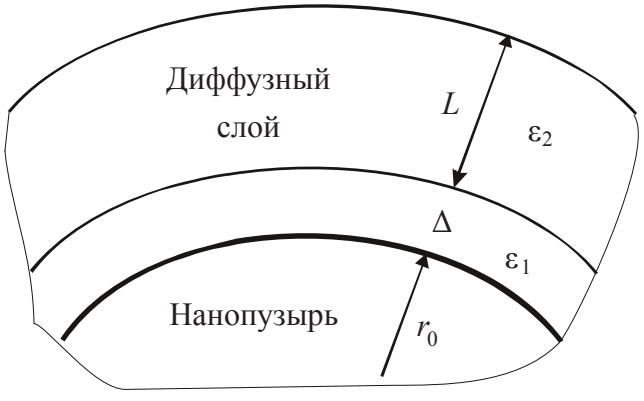


Рис. 1. Структура объемного нанопузыря в воде.

АНАЛИЗ ДАВЛЕНИЙ НА ГРАНИЦЕ НАНОПУЗЫРЕЙ В ВОДЕ

В работе [34] электростатическое давление на границе ОНП с радиусом r_0 и зарядом q определено формулой:

$$P(r_0) = \frac{q^2}{32\pi^2\varepsilon_0 r_0^2} \times \left[\frac{\Delta(2r_0+\Delta)}{\varepsilon_1(r_0+\Delta)^2 r_0^2} + \frac{L(2r_0+2\Delta+L)}{\varepsilon_2(r_0+\Delta)^2(r_0+\Delta+L)^2}\right], \quad (3)$$

где $L = \sqrt{\varepsilon_0\varepsilon_2 k_B T/2e^2 N_A c}$ – длина Дебая (м), $k_B = 1.38\cdot10^{-23}$ Дж/К – постоянная Больцмана, $N_A = 6\cdot10^{23}$ моль$^{-1}$ – число Авогадро, $T = 293$ К – температура, $\Delta = 1$ нм.

При этом было учтено, что сферическая система с двухслойным диэлектриком подобна двум последовательно соединенным конденсаторам емкостью C_1 и C_2. У внутреннего конденсатора радиусы обкладок r_0 и $r_0+\Delta$ и ОДП $\varepsilon_1 \approx 3$, а у внешнего $(r_0+\Delta)$ и $(r_0+\Delta+L)$ и ОДП $\varepsilon_2 \approx 80$. Отсюда емкости конденсаторов равны $C_1 = 4\pi\varepsilon_0\varepsilon_1\left(\frac{1}{r_0} - \frac{1}{r_0+\Delta}\right)^{-1}$,

$C_2 = 4\pi\varepsilon_0\varepsilon_2\left(\frac{1}{r_0+\Delta} - \frac{1}{r_0+\Delta+L}\right)^{-1}$, соответственно.

Из условия баланса давлений $P_C(r_0) = P_L(r_0)$, с учетом (2) и (3) определим заряд стабильного ОНП: $q_0(r_0)$ в воде без солей (концентрация соли $c = 0$) и $q_s(r_0)$ в морской воде, которую обычно моделируют раствором NaCl с концентрацией $c = 600$ моль/м^3. Из формул (2) и (3) получим:

$$q_0(r_0) = 8\pi(\Delta + r_0)\sqrt{\frac{\varepsilon_0 r_0\alpha}{\frac{\Delta(\Delta+2r_0)}{r_0^2\varepsilon_1} + \frac{1}{\varepsilon_2}}}, \quad (4)$$

$$q_s(r_0) = \frac{8\pi\sqrt{\varepsilon_0 r_0 \alpha}(r_0 + \Delta)}{\sqrt{\dfrac{\Delta(2r_0 + \Delta)}{\varepsilon_1 {r_0}^2} + \dfrac{L(2r_0 + 2\Delta + L)}{\varepsilon_2 (r_0 + \Delta + L)^2}}}. \quad (5)$$

При найденных зарядах (4) и (5) электростатическое давление уравновешивает давление Лапласа на границе ОНП и обеспечивает его стабильность.

В работе [12] из-за расхождения экспериментальных и теоретических данных о плотности поверхностного заряда стабильных ОНП предположили наличие других механизмов стабильности ОНП. Наша статья указывает два таких механизма: кулоновский при наличии гидратного слоя ОНП и лед-эффект (electrofreezing), рассмотренный далее. Первый состоит в повышении электростатического давления ОНП за счет его Δ-слоя – до 10 раз при малых размерах ОНП [14, 15, 34]. Второй реализуется за счет замораживания гидратной оболочки ОНП [26].

УСЛОВИЯ ЛЕД-ЭФФЕКТА ДЛЯ Δ-СЛОЯ НАНОПУЗЫРЯ

В [24–26] рассмотрена возможность механизма стабильности ОНП за счет лед-эффекта его Δ-слоя в электрическом поле $E > E_F$, где E_F – пороговая напряженность поля при фазовом переходе воды в лед при комнатной температуре [28, 29, 31–33]. Численным моделированием определен диапазон E_F для воды без солей [32, 33]:

$$10^9 \text{ В/м} < E_F < 1.5 \cdot 10^9. \quad (6)$$

Аналогично найден диапазон E_F для морской воды [28]:

$$1.5 \cdot 10^9 \text{ В/м} < E_F < 4 \cdot 10^9 \text{ В/м}. \quad (7)$$

В этом случае для обеспечения стабильности ОНП давлению Лапласа противостоит не кулоновское давление P_C, а механическая прочность ледяной скорлупы. Определим заряд ОНП в воде без солей, при котором Δ-слой переходит в лед: $q_{E01}(r_0)$ и $q_{E02}(r_0)$ – при минимальном $E_{01} = 10^9$ В/м и максимальном поле $E_{02} = 1.5 \cdot 10^9$ В/м для диапазонов (6), соответственно. Аналогично для морской воды найдем заряды $q_{Es1}(r_0)$ и $q_{Es2}(r_0)$, полученные при полях E_F на краях диапазона (7): E_{s1}=1.5·10^9 В/м и E_{s2}=4·10^9 В/м, соответственно. Напряженность электрического поля равна:

$$E(r) = \frac{q}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_1 r^2}. \quad (8)$$

Отметим, что формула (8) не учитывает концентрации растворенных солей, поскольку энергетически плотный гидратный слой (диэлектрик) не содержит ионов растворенных солей, поскольку они участвуют в броуновском движении в диффузном слое вне гидратного слоя и слоя Штерна.

Из (8) следует, что поле $E(r)$ максимально у поверхности ОНП, а ОДП воды $\varepsilon_1 \approx 3$ делает это поле аномально высоким, стимулируя лед-эффект Δ-слоя. Из (8) определим заряд при лед-эффекте Δ-слоя ОНП для воды без солей $q_{E01}(r_0)$ и $q_{E02}(r_0)$ и для морской воды $q_{Es1}(r_0)$ и $q_{Es2}(r_0)$ на нижних и верхних границах диапазонов (6) и (7), соответственно:

$$q_{E01}(r_0) = 4\pi\varepsilon_0\varepsilon_1 {r_0}^2 10^9, \quad (9)$$

$$q_{E02}(r_0) = 6\pi\varepsilon_0\varepsilon_1 {r_0}^2 10^9, \quad (10)$$

$$q_{Es1}(r_0) = 6\pi\varepsilon_0\varepsilon_1 {r_0}^2 10^9, \quad (11)$$

$$q_{Es2}(r_0) = 16\pi\varepsilon_0\varepsilon_1 {r_0}^2 10^9. \quad (12)$$

Графики зависимости заряда $q_0(r_0)$, $q_s(r_0)$, $q_{E01}(r_0)$, $q_{E02}(r_0)$, $q_{Es1}(r_0)$, $q_{Es2}(r_0)$ стабильного ОНП от его радиуса приведены на рис. 2.

Из рис. 2 видно, что в воде без солей стабильность ОНП обеспечивается его ледяным Δ-слоем, т.е. когда выполняется условие $q_{E01}(r_0)$, $q_{E02}(r_0) < q_0(r_0)$, только

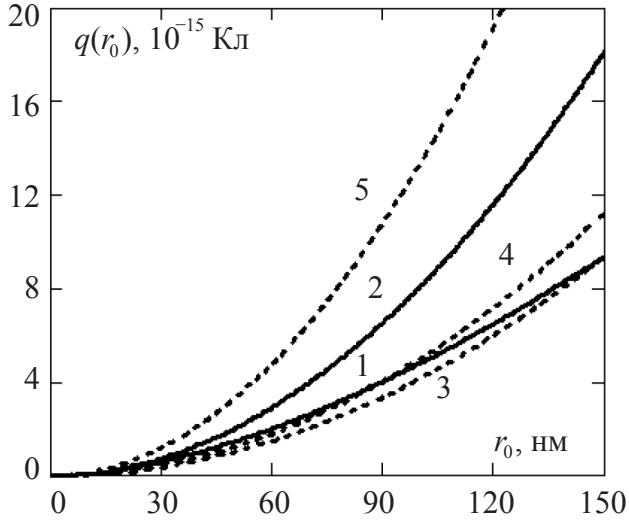


Рис. 2. Графики зависимости заряда $q_0(r_0)$, $q_s(r_0)$, $q_{E01}(r_0)$, $q_{E02}(r_0)$, $q_{Es1}(r_0)$, $q_{Es2}(r_0)$ стабильного нанопузыря от его радиуса: кривые *1*, *2* (сплошные) – заряд ОНП в воде без солей $q_0(r_0)$ и в морской воде $q_s(r_0)$, соответственно, при кулоновской стабильности ОНП; кривые *3*, *4*, *5* (штриховые) – для ОНП с ледяным Δ-слоем – заряд нанопузыря $q_{E01}(r_0)$, $q_{E02}(r_0)$ для воды без солей (индекс 0) и для морской воды (индекс s) $q_{Es1}(r_0)$, $q_{Es2}(r_0)$, при минимальном (индекс 1) и максимальном (индекс 2) значении поля E_F.

при $r_0 < 90$ нм. В морской воде нет однозначного ответа о механизме стабильности ОНП в диапазоне полей E_F (7), поскольку на разных концах диапазона реализуются различные механизмы. Но если гипотетически понизить верхнюю границу (7) до значения $E_s < 2.37$ В/нм, то Δ-слой во всем диапазоне размеров $r_0 < 150$ нм замерзает при заряде $q_{Es}(r_0) = 9.5\pi\varepsilon_0\varepsilon_1 r_0^2 10^9$.

Таким образом, при комнатных условиях вода без солей более склонна к лед-эффекту Δ-слоя ОНП, чем морская вода. Неоднозначность результатов вызвана диапазоном известных значений поля E_F, полученных математическим моделированием: для воды без солей пороговые поля E_F различаются в 1.5 раза, а для морской воды – в 2.7 раза, что могло быть следствием различных исходных параметров. Можно предположить, что диапазоны полей электрозамораживания E_F будут сужены термодинамическим анализом.

Определим плотности заряда q_0 (4) в воде без солей $S_0(r_0)$ и заряда q_s (5) в морской воде $S_s(r_0)$ на поверхности ОНП для выполнения условий его стабильности за счет кулоновского механизма $P_C(r_0) = P_L(r_0)$:

$$S_0(r_0) = q_0(r_0)\Big/4\pi r_0^2 \text{ и } S_s(r_0) = q_s(r_0)\Big/4\pi r_0^2. \quad (13)$$

Графики зависимости плотности заряда ОНП от его радиуса (13) приведены на рис. 3.

Из рис. 3 видно, что плотность заряда ОНП при кулоновской стабилизации минимальна при $r_0 = 150$ нм в воде без солей: $S_0(r_0) = 0.033$ Кл/м^2, тогда как в морской воде $S_s(r_0) = 0.064$ Кл/м^2. При стабилизации за счет лед-эффекта в воде без солей плотность заряда ОНП $S_{E01}(r_0) = 0.027$ Кл/м^2 и $S_{E02}(r_0) = 0.04$ Кл/м^2 в минимальном и максимальном поле, соответственно. В морской воде $S_{Es1}(r_0) = 0.04$ Кл/м^2 и $S_{Es2}(r_0) = 0.11$ Кл/м^2, соответственно.

Реальность полученных оценок проверим сравнением их с [12], где по экспериментам для стабильных ОНП в растворе NaCl (длина Дебая $L = 0.6$ нм) с пересыщением газа в воде рассчитана поверхностная плотность $S_s(r_0)$ заряда ОНП: 0.0022...0.036 Кл/м^2. Причем отдельные экспериментальные точки [12] выходят за пределы верхней границы расчетного диапазона. При этом точного совпадения условий анализа нет, поскольку наши расчеты сделаны для морской воды ($L = 0.9$ нм) и без пересыщения газа. Тем не менее на качественном уровне можно считать, что результаты [12] одного порядка с нашими.

Оценим возможность замороженного гидратного слоя противодействовать давлению Лапласа. Известны 17 модификаций льда [3], плотность обычной – 900 кг/м^3 и модуль Юнга $E = 5$–8 ГПа. Давление Лапласа для ОНП с радиусом более 5 нм

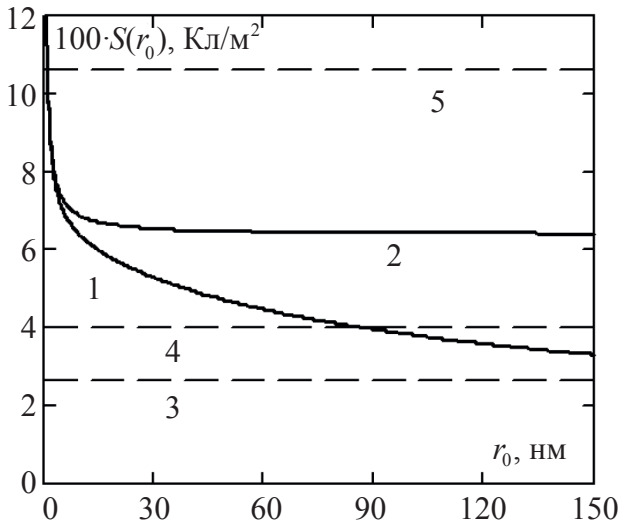


Рис. 3. Графики зависимости плотности заряда ОНП $S(r_0)$ от его радиуса при кулоновской стабилизации (кривые *1*, *2* – сплошные) и при лед-эффекте (кривые *3*–*5* – штриховые):
— при балансе давлений Кулона и Лапласа в воде без солей $S_0(r_0)$ (кривая *1*) и в морской воде $S_s(r_0)$ (кривая *2*).
— при лед-эффекте оболочки ОНП в минимальном S_{E01} (кривая *3*) и максимальном S_{E02} (кривая *4*) пороговом поле (вода без солей);
— при лед-эффекте оболочки ОНП в минимальном S_{Es1} (кривая *4*) и максимальном S_{Es2} (кривая *5*) пороговом поле (морская вода).

не превышает 0.03 ГПа. Поэтому можно считать, что механические свойства ледяной оболочки ОНП способны обеспечить их стабильность.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сравнение двух гипотез стабильности объемного нанопузыря в воде – электростатической и механической показало, что в воде без солей при формировании ледяной оболочки требуется меньший заряд нанопузыря, чем при кулоновском механизме стабилизации. В морской воде, напротив – большую эффективность проявляет кулоновский механизм, поскольку обледенению противодействуют ионы растворенной соли. Отметим также, что равенство кулоновского и лапласовского давлений на границе ОНП – необходимое, но не достаточное условие их стабильности. Достаточные условия сможет дать термодинамический анализ ОНП, который определит границы энергетически обоснованного превращения ОНП – при их разделении, слиянии либо постоянстве. Можно лишь предположить, что стабильное состояние ОНП обеспечит локальный минимум энергии, возможный с учетом разных законов зависимости от радиуса кулоновского давления ~ r_0^{-4}, а лапласовского ~ r_0^{-1}.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторам работы [18] за полезные и актуальные результаты.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИПРИМ РАН.

СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ

В данной работе отсутствуют исследования человека или животных.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Tan B.H., An H., Ohl C.-D.* How bulk nanobubbles might survive // Physical Review Letters. 2020. V. 124. P. 134503. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.124.134503
2. *Левин Ю.К.* Стабильность объемных нанопузырей с гидратным слоем // Коллоид. Журн. 2025. Т. 87. № 1. С. 35–40. https://doi.org/10.31857/S0023291225010042
3. *Zhu, W. et al.* Room temperature electrofreezing of water yields a missing dense ice phase in the phase diagram // Nature Communications. 2019. V. 10. P. 1925. https://doi.org/10.1038/s41467-019-09950-z
4. *Meegoda J.N., Hewage S.A., Batagoda J.H.* Application of the diffused double layer theory to nanobubbles // Langmuir. 2019. V. 35. № 37. P. 12100–12112. https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.9b01443
5. *Kelsall G.H., Tang S., Yurdakult S., Smith A.L.* Electrophoretic behaviour of bubbles in aqueous electrolytes // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1996. V. 92. № 20. P. 3887–3893. https://doi.org/10.1039/FT9969203887
6. *Chan D.Y.C., Mitchell D.J.* The free energy of an electrical double layer // Journal of Colloid and Interface Science. 1983. V. 95. № 1. P. 193–197. https://doi.org/10.1016/0021-9797(83)90087-5
7. *Nirmalkar N., Pacek A.W., Barigou M.* On the existence and stability of bulk nanobubbles // Langmuir. 2018. V. 34. № 37. P. 10964–10973. https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.8b01163
8. *Бункин Н.Ф., Бункин Ф.В.* Бабстонная структура воды и водных растворов электролитов // Успехи физических наук. 2016. Т. 186. № 9. С. 933–952. https://doi.org/10.3367/UFNr.2016.05.037796
9. *Hewage S.A., Kewalramani J., Meegoda J.N.* Stability of nanobubbles in different salts solutions // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2021. V. 609. P. 125669. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125669
10. *Lopez-Garsia J.J., Moya A.A., Horno J., Delgado A., Lez-Caballero F.G.* A network model of the electrical double layer around a colloid particle // Journal of Colloid and Interface Science. 1996. V. 183. № 1. P. 124–130. https://doi.org/10.1006/jcis.1996.0525
11. *Jadhav A.J., Barigou M.* On the clustering of bulk nanobubbles and their colloidal stability // Journal of Colloid and Interface Science. 2021. V. 601. P. 816–824. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.05.154
12. *Zhang H., Guo Z., Zhang X.* Surface enrichment of ions leads to the stability of bulk nano-bubbles // Soft Matter. 2020. V. 16. № 23. P. 5470–5477. https://doi.org/10.1039/D0SM00116C
13. *Calgaroto S., Willberg K.Q., Rubio J.* On the nanobubbles interfacial properties and future applications in flotation // Minerals engineering. 2014. V. 60. P. 33–40. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2014.02.002
14. *Левин Ю.К.* Механизм стабильности нанопузырей в воде // Изв. Вузов. Физика. 2024. Т. 67. № 10. С. 58–61. https://doi.org/10.17223/00213411/67/10/7
15. *Левин Ю.К.* Условия стабильности слоя Штерна объемных нанопузырей в воде // Изв. Вузов. Физика. 2022. Т. 65. № 12. С. 55–59. https://doi.org/10.17223/00213411/65/12/55
16. *Lee C.Y., McCammon J.A., Rossky P.J.* The structure of liquid water at an extended hydro-phobic surface // J. Chem. Phys. 1984. V. 80. P. 4448–4455. https://doi.org/10.1063/1.447226
17. *Luzar A., Svetina S., Zeks B.* The contribution of hydrogen bonds to the surface tension of water // Chem. Phys. Lett. 1983. V. 96. № 4. P. 485–490.
18. *Fumagalli L., Esfandiar A., Fabregas R., Hu S., Ares P., Janardanan A., Yang Q., Radha B., Taniguchi T., Watanabe K., Gomila G., Novoselov K.S., Geim A.K.* Anomalously low dielectric constant of confined water // Science. 2018. V. 360. № 6395. P. 1339–1342. https://doi.org/10.1126/science.aat4191
19. *Toney M.F., Howard J.N., Richer J., Gary L., Gordon J.G., Melroy O.R., Wiesler D.G., Yee D., Sorensen L.B.* Voltage-dependent ordering of water molecules at an electrode-electrolyte interface // Nature. 1994. V. 368. P. 444–446. https://doi.org/10.1038/368444a0
20. *Velasco-Velez J.-J., Wu C.H., Pascal T.A., Wan L.F., Guo J.A., Prendergast D., Salmeron M.* The structure of interfacial water on gold electrodes studied by x-ray absorption spectroscopy // Science. 2014. V. 346. № 6211. P. 831–834. https://doi.org/10.1126/science.1259437
21. *Hewage S.A., Kewalramani J., Meegoda J.N.* Stability of nanobubbles in different salts solutions // Colloids

and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2021. V. 609. P. 125669. https://doi.org/10.1016/J.COLSURFA.2020.125669

22. *Левин Ю.К.* Характеристики двойного электрического слоя объемных нанопузырей в воде // Коллоид. Журн. 2023. Т. 85. № 3. С. 350–354. https://doi.org/10.31857/S0023291223600220
23. *Кошоридзе С.И.* Влияние строения двойного электрического слоя на стабильность объемных нанопузырей // Инженерная физика. 2023. № 7. С. 22–25. https://doi.org/10.25791/infizik.7.2023.1342
24. *Левин Ю.К.* Новая концепция стабильности нанопузырей в воде // Сб. трудов 13-й Всерос. конф. «Механика композиционных материалов и конструкций, сложных и гетерогенных сред». 2023. С. 208. гл. 1, М.: ИПРИМ РАН. https://doi.org/10.33113/conf.mkmk.ras.2023.28
25. *Levin Yu.K.* Analysis of the structure of bulk nanobubbles in water // Nanoscience and Technology: An International Journal. 2025. V. 16. № 2. P. 29–35.
26. *Левин Ю.К.* Механизмы стабильности объемных нанопузырей в воде // Механика композиционных материалов и конструкций, сложных и гетерогенных сред // Сб. трудов 14-й Всерос. науч. конф. с международным участием, Москва, 23–25 октября 2024 г., М.: ООО «Сам Полиграфист». 2024. С. 206–212.
27. *Peleg Y., Yoffe A., Ehre D., Lahav M., Lubomirsky I.* The role of the electric field in electrofreezing // J. Phys. Chem. C. 2019. V. 123. № 50. P. 30443–30446. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b09399
28. *Zhao C., Lin Y., Wu X., Ma L., Chu F.* Molecular insights into the role of static electric fields in seawater icing // Journal of Molecular Liquids. 2025. V. 418. P. 126744. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2024.126744
29. *Sutmann G.* Structure formation and dynamics of water in strong external electric fields // J. Electroanal. Chem. 1998. V. 450. № 2. P. 289–302. https://doi.org/10.1016/S0022-0728(97)00649-9
30. *Svishchev I.M., Kusalik P.G.* Crystallization of liquid water in a molecular dynamics simulation // Phys. Rev. Lett. 1994. V. 73. P. 975–978. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.73.975
31. *Yan J.Y., Overduin S.D., Patey G.N.* Understanding electrofreezing in water simulations // J. Chem. Phys. 2014. V. 141. № 7. P. 074501. https://doi.org/10.1063/1.4892586
32. *Cassone G., Martelli F.* Electrofreezing of liquid water at ambient conditions // ArXiv Preprint arXiv:2308.04893. 2023. V. 1. https://doi.org/10.48550/arXiv.2308.04893
33. *Cassone G., Martelli F.* Electrofreezing of liquid water at ambient conditions // Nature Communications. 2024. V. 15. P. 1856. https://doi.org/10.1038/s41467-024-46131-z
34. *Saitta A.M., et al. Ab initio* molecular dynamics study of dissociation of water under an electric field // Phys. Rev. Lett. 2012. V. 108. P. 207801. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.108.207801
35. *Verma P.K., et al.* The bend+libration combination band is an intrinsic, collective, and strongly solute-dependent reporter on the hydrogen bonding network of liquid water // J. Phys. Chem. B. 2018. V. 122. № 9. P. 2587–2599. https://doi.org/10.1021/acs.jpcb.7b09641
36. *Karimi M., Parsafar G., Samouei H.* Polarizing perspectives: ion- and dipole-induced dipole interactions dictate bulk nanobubble stability // J. Phys. Chem. B. 2024. V. 128. № 9. P. 7263–7270. https://doi.org/10.1021/acs.jpcb.4c03973

THE ROLE OF THE HYDRATE LAYER IN NANOBUBBLE STABILITY

Yu. K. Levin

The factors determining the stability of a nanobubble with a hydrate layer 1 nm thick and a permittivity of about 3 are considered. Two stability hypotheses are compared: electrostatic and mechanical (ice-effect or "electrofreezing"). In the first case, the Laplace pressure is compensated by the electrostatic pressure at its boundary, and in the second – by the effect of electrofreezing of its Δ-layer in a high electric field. It is shown that in salt-free water, a smaller nanobubble charge is required for the formation of an ice shell than with the Coulomb stabilization mechanism. In seawater, on the contrary, the Coulomb mechanism is more efficient, since icing is counteracted by ions of the dissolved salt. The sizes and charge of the nanobubble are determined for two stability mechanisms.

Keywords: dielectric liquid medium, Coulomb and Laplace pressure, anomalous permittivity, size and charge of nanobubbles, "electrofreezing" effect