

Uso de GROMACS para el cálculo de propiedades termodinámicas, estructurales y de transporte de iones en agua

A. S. Noeggerath^a, I. Zerón-Jiménez^b, and V. M. Trejos^{c*}

^aÁrea Académica de Matemáticas y Física, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, 42184, Pachuca, Hidalgo, México.

^bLaboratorio de Simulación Molecular y Química Computacional, Centro de Investigación en Química Sostenible y Departamento de Ciencias Integradas, Universidad de Huelva, Huelva, España.

^cDepartamento de Química, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, Av. San Rafael Atlixco 186, Col. Vicentina, 09340, Ciudad de México, México.

Received 14 May 2025; accepted 14 June 2025

El estudio de iones en agua sigue siendo un área de gran relevancia tanto en el contexto ambiental y como en el biológico. En este trabajo, se presenta el uso de la paquetería GROMACS para implementar simulaciones por computadora de dinámica molecular con el fin de obtener propiedades termodinámicas, estructurales y de transporte en soluciones acuosas de sales. Se detallan los procedimientos empleados para llevar a cabo las simulaciones y se describen las propiedades analizadas en función de la concentración salina. Para modelar los iones, se emplearon los parámetros moleculares del campo de fuerza Madrid-2019, mientras que el agua fue representada mediante el modelo TIP4P/2005. A partir de estas simulaciones, se calcularon propiedades como la densidad (termodinámica), las funciones de distribución radial, el número de iones en contacto y el número de hidratación de aniones y cationes (estructurales), así como el coeficiente de auto-difusión (transporte). Los resultados obtenidos muestran que este modelo describe con precisión la densidad en soluciones de alta molalidad, además de revelar una notable concordancia entre las propiedades estructurales obtenidas y los datos experimentales reportados en la literatura. Este trabajo busca proporcionar una herramienta útil para el estudio de soluciones iónicas mediante dinámica molecular y el software GROMACS, validando su capacidad para reproducir resultados previamente publicados y consolidando el conocimiento sobre la simulación de iones en solución.

Descriptores: GROMACS; dinámica molecular; simulación; agua; iones.

The study of ions in water remains a topic of great relevance in both environmental and biological sciences. In this work, the GROMACS package was employed to perform molecular dynamics simulations and investigate the thermodynamic, structural, and transport properties of aqueous salt solutions. The simulation procedures were detailed and the properties as a function of salt concentration were analyzed. To model the ions, the molecular parameters of the Madrid-2019 force field were used, while water is represented by the TIP4P/2005 model. From these simulations, the properties were computed, including density (thermodynamics), radial distribution functions, the number of ions in contact, and the hydration number of anions and cations (structural), as well as the self-diffusion coefficient (transport). The results obtained demonstrate that this model accurately describes density in high-molality solutions, showing remarkable agreement between simulated structural properties and experimental data reported in the literature. This work provides a valuable tool for studying ionic solutions using molecular dynamics and GROMACS software, validating its ability to reproduce previously published results and reinforcing knowledge on the simulation of ions in solution.

Keywords: GROMACS; molecular dynamics; simulation; water; ions.

DOI: <https://doi.org/10.31349/RevMexFis.23.010210>

1. Introducción

Las soluciones iónicas desempeñan un papel fundamental en el estudio de sistemas como los organismos vivos y los océanos. En estos entornos, las condiciones de temperatura y presión pueden variar ampliamente: desde condiciones ambientales en los sistemas biológicos hasta miles de kPa de presión en los océanos. En los organismos vivos, las membranas celulares son fuertemente influenciadas por la presencia de soluciones salinas, mientras que la corriente eléctrica experimenta variaciones significativas con los cambios en la concentración de iones. Además, el diseño de baterías y celdas aniónicas o catiónicas constituye un ejemplo claro del

impacto de las soluciones acuosas y la importancia de caracterizar sus propiedades termodinámicas. En muchos casos, variables como la presión, la temperatura y la concentración de iones pueden generar cambios significativos en el sistema, lo que dificulta la obtención de mediciones experimentales, especialmente a altas presiones o elevadas molalidades de iones en solución. Así mismo, el uso de teorías moleculares aplicadas a fluidos asociantes, como la teoría estadística para fluidos asociantes (SAFT, por sus siglas en inglés) [1,2] y sus variantes ampliamente utilizadas en la descripción de soluciones iónicas [3], aún presenta limitaciones en la descripción precisa de propiedades termodinámicas, estructurales y de transporte de iones en agua a altas concentraciones.

En este contexto, las simulaciones computacionales se han convertido en una herramienta clave para predecir estas propiedades y facilitar una comparación más precisa con los datos experimentales disponibles en la literatura.

En los últimos años, ha crecido el interés por investigar y desarrollar simulaciones computacionales para el estudio de propiedades estructurales de sales con múltiples aplicaciones, como el cloruro de sodio (NaCl) y el cloruro de potasio (KCl) [4,5], así como las sales del ion sulfato [4,6]. Comprender el comportamiento nanoscópico de los aniones cloruro y sulfato en interacción con cationes como litio, sodio, potasio, magnesio y calcio resulta fundamental, ya que estos son los iones más abundantes en el agua de mar, donde sus concentraciones deben mantenerse bajas para la supervivencia de las especies marinas [6]. Los sulfatos, además, desempeñan un papel esencial en la química medioambiental, la medicina y diversos procesos industriales, como la fabricación de baterías, fertilizantes y catalizadores. Las soluciones acuosas de sulfato son de especial interés debido a sus propiedades únicas, relevantes en el tratamiento de agua y en el comportamiento de sistemas biológicos [7]. Por ejemplo, la interacción salina puede influir en pequeñas biomoléculas, como los aminoácidos [8]. Así mismo, los aerosoles de sulfato afectan el balance de radiación terrestre, teniendo un impacto en el cambio climático [9]. Además, comprender su comportamiento en solución acuosa es clave para estudiar fenómenos como la formación de lluvia ácida y sus efectos en el medio ambiente [6]. Dado el impacto de estos sistemas en la ciencia ambiental, la química industrial y otros campos, ha aumentado significativamente el número de estudios basados en simulaciones computacionales, lo que ha permitido un avance en la comprensión de estos procesos a nivel molecular.

Las simulaciones moleculares mediante Dinámica Molecular (DM) comprenden un conjunto de métodos teóricos y técnicas computacionales utilizadas para calcular propiedades termodinámicas, estructurales y de transporte de sales disueltas en agua. Las simulaciones abarcan un amplio rango de temperaturas, presiones y composiciones químicas, lo que permite comparar los resultados con datos experimentales previamente reportados. El éxito de una simulación de DM depende en gran medida de una descripción precisa del sistema, lo que implica el uso de un potencial de interacción por pares, también conocido como campo de fuerza. Es en este contexto donde la DM se ha consolidado como una de las técnicas de modelado molecular más empleadas en la actualidad. Su creciente popularidad en la comunidad científica se debe, en parte, a la posibilidad de paralelizar las simulaciones, optimizando la eficiencia computacional y reduciendo los tiempos de cálculo. La DM permite el estudio de sistemas clásicos de múltiples cuerpos [10], donde el término *clásico* indica que el movimiento de las partículas se describe mediante las leyes de la mecánica clásica, sin incluir efectos cuánticos explícitos y considerando velocidades no relativistas. En muchos aspectos, la DM es análoga a los experimentos físicos tradicionales. En un experimento convencional, se prepara una muestra del material a estudiar, se conecta a un

instrumento de medición y se registran los datos durante un intervalo de tiempo. Dado que la mayoría de las mediciones están sujetas a ruido estadístico [10], promediar los datos durante un mayor tiempo mejora la precisión de los resultados. La DM sigue una metodología similar: primero, se define un sistema modelo de N partículas, estableciendo sus posiciones y velocidades iniciales. Este estado inicial sirve como punto de partida de la simulación, en la que se resuelven las ecuaciones de movimiento de Newton hasta alcanzar un estado de equilibrio, donde las propiedades termodinámicas del sistema se estabilizan y adquieren un valor promedio [10]. Es importante destacar que algunos de los errores más comunes en las simulaciones computacionales son análogos a los que pueden ocurrir en experimentos físicos. Entre ellos, se incluyen una preparación inadecuada del sistema, mediciones demasiado cortas, cambios irreversibles en el sistema durante la simulación o la posibilidad de estar midiendo una propiedad distinta a la esperada [10].

El objetivo del presente trabajo es explicar el uso de GROMACS [11] (acrónimo de GRONingen MACHine for Chemical Simulations) para realizar simulaciones de dinámica molecular de soluciones acuosas. Se presentan aspectos clave de la interfaz gráfica utilizada para ejecutar las simulaciones, así como de los archivos y variables necesarios para su implementación. Para modelar los iones, se empleó el campo de fuerza Madrid-2019 [4], el cual incorpora cargas escaladas, mientras que el agua fue descrita mediante el modelo TIP4P/2005 [12], un modelo rígido y no polarizable. Se analizaron diversas propiedades, clasificadas en tres categorías: *i*) Termodinámicas: densidad, *ii*) Estructurales: funciones de distribución radial, número de iones en contacto, número de hidratación de aniones y cationes, y distancias iónicas, *iii*) De transporte: coeficiente de auto-difusión. Estas propiedades se analizaron en el contexto de sales presentes en el agua de mar y en fluidos biológicos, con aplicaciones en sectores industriales y comerciales.

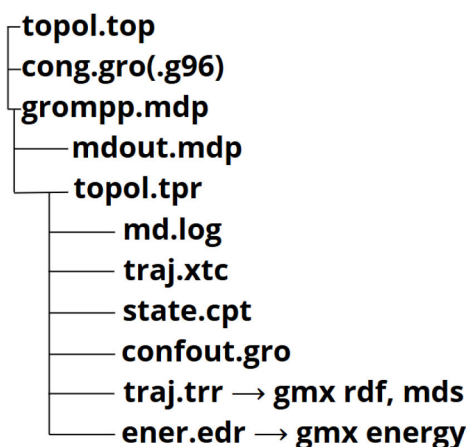


FIGURE 1. Organigrama de archivos empleados en una simulación de DM para iones en solución.

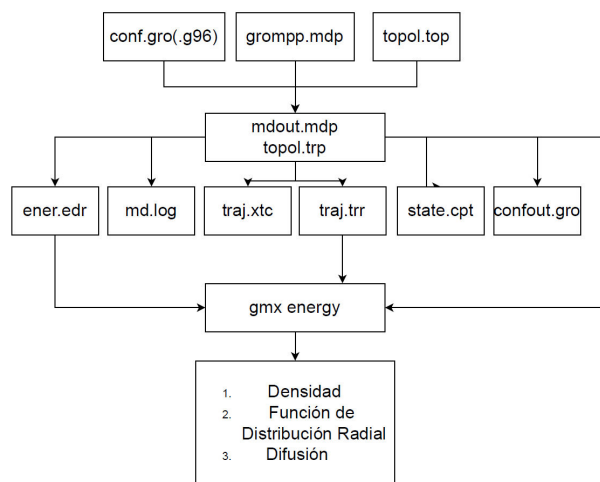


FIGURE 2. Diagrama de bloques típico donde se muestra la secuencia de pasos en una simulación de dinámica molecular para un sistema de agua con iones.

2. DM empleando GROMACS

El primer paso en la simulación es instalar una versión adecuada de GROMACS [11], asegurándose de que se ajuste a las especificaciones y restricciones del estudio. En el presente trabajo se utilizó GROMACS 2020, que permite la implementación de los algoritmos SHAKE y LINCS para la restricción de enlaces.

Para llevar a cabo una simulación de DM de iones en agua empleando GROMACS, es necesario generar tres archivos principales: 1.) *topol.top* (archivo de topología), 2.) *conf.gro* (archivo de configuración inicial), 3.) *grompp.mdp* (archivo de parámetros de simulación). Tal como se ilustra en la Fig. 1, a partir de estos tres archivos iniciales, se generan varios archivos auxiliares una vez se completa la compilación.

En la Fig. 2 se presenta el diagrama de bloques donde se muestra la secuencia típica de pasos en una simulación de dinámica molecular para un sistema de agua con iones. Se indican los archivos de entrada y salida asociados a cada etapa del proceso, conforme al protocolo estándar empleado en GROMACS [11].

El primer archivo, *topol.top*, contiene la información de las moléculas que se desean simular, incluyendo su nombre (identificador), masa, carga eléctrica y los parámetros σ y ϵ para las interacciones de tipo Lennard-Jones (LJ). Además, en este archivo se especifica la cantidad de moléculas presentes en la simulación. Un ejemplo de un archivo *topol.top* se muestra en la Fig. 3.

El segundo archivo, *conf.gro* (también puede tener la extensión *.g96*), almacena las posiciones iniciales de todas las moléculas en el sistema simulado. Es fundamental que el número de átomos en este archivo coincida con los especificados en *topol.top*. Además, en *conf.gro* se pueden ajustar las dimensiones de la caja de simulación. En la Fig. 4 se presenta un ejemplo: en la imagen izquierda se observan las posiciones iniciales de las primeras moléculas de agua, mientras que

```

1 [atomtypes]
2 ;name mass charge ptype sigma epsilon
3 Na 22.9898 0.850 A 0.22173668 1.47235577
4 Cl 35.4530 -0.850 A 0.46990563 0.07692308
5
6 [nonbond_params]
7 ;i j func sigma epsilon
8 Na Cl 1 0.30051231 1.43889423
9
10 [moleculetype]
11 ; name nrexcl
12 water 1
13
14 [atoms]
15 ; nr type resnr residu atom cgnr charge
16 1 OWT4 1 water OW1 1 0 15.9994
17 2 HW 1 water HW2 1 0.5564 1.00794
18 3 HW 1 water HW3 1 0.5564 1.00794
19 4 IW 1 water MW4 1 -1.1128 0.0
20
21 [system]
22 water_sal
23
24 [molecules]
25 water 555
26 Na 50
27 Cl 50
  
```

FIGURE 3. Ejemplo de archivo *topol.top* para un sistema de 555 moléculas de agua, 50 de sodio y 50 de cloro.

```

TITLE
water_sal
END
POSDEF
1 water OW1 1 0.534083439 2.408094650 1.706033467
2 water HW2 2 0.58345732 1.905618642 1.808888442
3 water HW3 3 0.613118865 2.408094650 1.705977584
4 water MW4 4 0.541811938 2.408094650 1.862382154
5 water IW 5 1.588817689 1.246457331 1.489252857
6 water OW1 6 1.614873825 1.209444288 1.571389772
7 water HW2 7 1.655527962 1.247144857 1.400952883
8 water HW3 8 1.595194538 1.241666573 1.482591933
9 water IW 9 2.295880221 1.186887747 0.542893882
10 water OW1 10 2.295880221 1.186887747 0.542893882
11 water HW2 11 2.277252235 1.851593531 1.864695987
12 water HW3 12 2.277252235 1.851593531 1.864695987
13 water IW 13 2.277252235 1.851593531 1.864695987
14 water OW1 14 1.696879152 1.988885533 0.878417431
15 water HW2 15 1.696879152 1.988885533 0.878417431
16 water HW3 16 1.696879152 1.988885533 0.878417431
17 water IW 17 1.696879152 1.988885533 0.878417431
18 water OW1 18 0.902629938 0.208126108 1.329788091
19 water HW2 19 0.88851882 0.127986213 1.424310554
20 water HW3 20 0.88851882 0.127986213 1.424310554
21 water IW 21 1.713980757 0.717980712 1.378394935
22 water OW1 22 1.77943335 0.108843888 1.509483471
23 water OW1 24 0.604 Cl 2349 0.786586322 1.070888800 2.218809676
24 water OW1 25 0.605 Cl 2350 0.617822965 1.818794868 2.788044370
25 water OW1 26 0.610 Cl 2401 2.294310834 1.627919357 0.608596477
26 water OW1 27 0.617 Cl 2402 1.728272571 1.578763372 2.718428066
27 water OW1 28 0.618 Cl 2403 0.133058822 1.321248276 0.462499880
28 water OW1 29 0.619 Cl 2404 1.894667978 1.217247807 1.526988451
29 water OW1 30 0.620 Cl 2405 0.277844762 0.527371873 0.918839553
30 water OW1 31 0.621 Cl 2406 0.444723531 2.084351237 0.954284435
31 water OW1 32 0.622 Cl 2407 1.853662298 0.318917916 0.426247886
32 water OW1 33 0.623 Cl 2408 0.855557315 0.799777588 0.192490811
33 water OW1 34 0.624 Cl 2409 2.748272996 0.979621887 0.258422578
34 water OW1 35 0.625 Cl 2410 1.281822824 0.65714786 0.468988021
35 water OW1 36 0.636 Cl 2461 2.858793627 1.351606999 1.470592622
36 water OW1 37 0.637 Cl 2462 1.381888877 0.568515415 1.968196278
37 water OW1 38 0.638 Cl 2463 0.125874486 1.351391708 1.131548163
38 water OW1 39 0.639 Cl 2464 1.742557754 0.518788854 1.082118188
39 water OW1 40 0.640 Cl 2465 2.738494642 1.94312255 0.785272266
40 water OW1 41 0.641 Cl 2466 1.386235226 2.540212877 0.359468226
41 water OW1 42 0.642 Cl 2467 1.850212296 0.158505959 2.241879779
42 water OW1 43 0.643 Cl 2468 1.768124887 0.338193187 1.887331332
43 water OW1 44 0.644 Cl 2469 2.248464777 2.58835811 1.715681146
44 water OW1 45 0.645 Cl 2470 2.177888995 0.492192827 2.788686658
45 water OW1 46 0.646 Cl 2471 2.786756884 2.786756884 2.786756884
46 water OW1 47 0.647 Cl 2472 2.786756884 2.786756884 2.786756884
47 water OW1 48 0.648 Cl 2473 2.786756884 2.786756884 2.786756884
48 water OW1 49 0.649 Cl 2474 2.786756884 2.786756884 2.786756884
49 water OW1 50 0.650 Cl 2475 2.786756884 2.786756884 2.786756884
50 water OW1 51 0.651 Cl 2476 2.786756884 2.786756884 2.786756884
51 water OW1 52 0.652 Cl 2477 2.786756884 2.786756884 2.786756884
52 water OW1 53 0.653 Cl 2478 2.786756884 2.786756884 2.786756884
53 water OW1 54 0.654 Cl 2479 2.786756884 2.786756884 2.786756884
54 water OW1 55 0.655 Cl 2480 2.786756884 2.786756884 2.786756884
55 water OW1 56 0.656 Cl 2481 2.786756884 2.786756884 2.786756884
56 water OW1 57 0.657 Cl 2482 2.786756884 2.786756884 2.786756884
57 water OW1 58 0.658 Cl 2483 2.786756884 2.786756884 2.786756884
58 water OW1 59 0.659 Cl 2484 2.786756884 2.786756884 2.786756884
59 water OW1 60 0.660 Cl 2485 2.786756884 2.786756884 2.786756884
60 water OW1 61 0.661 Cl 2486 2.786756884 2.786756884 2.786756884
61 water OW1 62 0.662 Cl 2487 2.786756884 2.786756884 2.786756884
62 water OW1 63 0.663 Cl 2488 2.786756884 2.786756884 2.786756884
63 water OW1 64 0.664 Cl 2489 2.786756884 2.786756884 2.786756884
64 water OW1 65 0.665 Cl 2490 2.786756884 2.786756884 2.786756884
65 water OW1 66 0.666 Cl 2491 2.786756884 2.786756884 2.786756884
66 water OW1 67 0.667 Cl 2492 2.786756884 2.786756884 2.786756884
67 water OW1 68 0.668 Cl 2493 2.786756884 2.786756884 2.786756884
68 water OW1 69 0.669 Cl 2494 2.786756884 2.786756884 2.786756884
69 water OW1 70 0.670 Cl 2495 2.786756884 2.786756884 2.786756884
70 water OW1 71 0.671 Cl 2496 2.786756884 2.786756884 2.786756884
71 water OW1 72 0.672 Cl 2497 2.786756884 2.786756884 2.786756884
72 water OW1 73 0.673 Cl 2498 2.786756884 2.786756884 2.786756884
73 water OW1 74 0.674 Cl 2499 2.786756884 2.786756884 2.786756884
74 water OW1 75 0.675 Cl 2500 2.786756884 2.786756884 2.786756884
75 water OW1 76 0.676 Cl 2501 2.786756884 2.786756884 2.786756884
76 water OW1 77 0.677 Cl 2502 2.786756884 2.786756884 2.786756884
77 water OW1 78 0.678 Cl 2503 2.786756884 2.786756884 2.786756884
78 water OW1 79 0.679 Cl 2504 2.786756884 2.786756884 2.786756884
79 water OW1 80 0.680 Cl 2505 2.786756884 2.786756884 2.786756884
80 water OW1 81 0.681 Cl 2506 2.786756884 2.786756884 2.786756884
81 water OW1 82 0.682 Cl 2507 2.786756884 2.786756884 2.786756884
82 water OW1 83 0.683 Cl 2508 2.786756884 2.786756884 2.786756884
83 water OW1 84 0.684 Cl 2509 2.786756884 2.786756884 2.786756884
84 water OW1 85 0.685 Cl 2510 2.786756884 2.786756884 2.786756884
85 water OW1 86 0.686 Cl 2511 2.786756884 2.786756884 2.786756884
86 water OW1 87 0.687 Cl 2512 2.786756884 2.786756884 2.786756884
87 water OW1 88 0.688 Cl 2513 2.786756884 2.786756884 2.786756884
88 water OW1 89 0.689 Cl 2514 2.786756884 2.786756884 2.786756884
89 water OW1 90 0.690 Cl 2515 2.786756884 2.786756884 2.786756884
90 water OW1 91 0.691 Cl 2516 2.786756884 2.786756884 2.786756884
91 water OW1 92 0.692 Cl 2517 2.786756884 2.786756884 2.786756884
92 water OW1 93 0.693 Cl 2518 2.786756884 2.786756884 2.786756884
93 water OW1 94 0.694 Cl 2519 2.786756884 2.786756884 2.786756884
94 water OW1 95 0.695 Cl 2520 2.786756884 2.786756884 2.786756884
95 water OW1 96 0.696 Cl 2521 2.786756884 2.786756884 2.786756884
96 water OW1 97 0.697 Cl 2522 2.786756884 2.786756884 2.786756884
97 water OW1 98 0.698 Cl 2523 2.786756884 2.786756884 2.786756884
98 water OW1 99 0.699 Cl 2524 2.786756884 2.786756884 2.786756884
99 water OW1 100 0.700 Cl 2525 2.786756884 2.786756884 2.786756884
100 water OW1 101 0.701 Cl 2526 2.786756884 2.786756884 2.786756884
101 water OW1 102 0.702 Cl 2527 2.786756884 2.786756884 2.786756884
102 water OW1 103 0.703 Cl 2528 2.786756884 2.786756884 2.786756884
103 water OW1 104 0.704 Cl 2529 2.786756884 2.786756884 2.786756884
104 water OW1 105 0.705 Cl 2530 2.786756884 2.786756884 2.786756884
105 water OW1 106 0.706 Cl 2531 2.786756884 2.786756884 2.786756884
106 water OW1 107 0.707 Cl 2532 2.786756884 2.786756884 2.786756884
107 water OW1 108 0.708 Cl 2533 2.786756884 2.786756884 2.786756884
108 water OW1 109 0.709 Cl 2534 2.786756884 2.786756884 2.786756884
109 water OW1 110 0.710 Cl 2535 2.786756884 2.786756884 2.786756884
110 water OW1 111 0.711 Cl 2536 2.786756884 2.786756884 2.786756884
111 water OW1 112 0.712 Cl 2537 2.786756884 2.786756884 2.786756884
112 water OW1 113 0.713 Cl 2538 2.786756884 2.786756884 2.786756884
113 water OW1 114 0.714 Cl 2539 2.786756884 2.786756884 2.786756884
114 water OW1 115 0.715 Cl 2540 2.786756884 2.786756884 2.786756884
115 water OW1 116 0.716 Cl 2541 2.786756884 2.786756884 2.786756884
116 water OW1 117 0.717 Cl 2542 2.786756884 2.786756884 2.786756884
117 water OW1 118 0.718 Cl 2543 2.786756884 2.786756884 2.786756884
118 water OW1 119 0.719 Cl 2544 2.786756884 2.786756884 2.786756884
119 water OW1 120 0.720 Cl 2545 2.786756884 2.786756884 2.786756884
120 water OW1 121 0.721 Cl 2546 2.786756884 2.786756884 2.786756884
121 water OW1 122 0.722 Cl 2547 2.786756884 2.786756884 2.786756884
122 water OW1 123 0.723 Cl 2548 2.786756884 2.786756884 2.786756884
123 water OW1 124 0.724 Cl 2549 2.786756884 2.786756884 2.786756884
124 water OW1 125 0.725 Cl 2550 2.786756884 2.786756884 2.786756884
125 water OW1 126 0.726 Cl 2551 2.786756884 2.786756884 2.786756884
126 water OW1 127 0.727 Cl 2552 2.786756884 2.786756884 2.786756884
127 water OW1 128 0.728 Cl 2553 2.786756884 2.786756884 2.786756884
128 water OW1 129 0.729 Cl 2554 2.786756884 2.786756884 2.786756884
129 water OW1 130 0.730 Cl 2555 2.786756884 2.786756884 2.786756884
130 water OW1 131 0.731 Cl 2556 2.786756884 2.786756884 2.786756884
131 water OW1 132 0.732 Cl 2557 2.786756884 2.786756884 2.786756884
132 water OW1 133 0.733 Cl 2558 2.786756884 2.786756884 2.786756884
133 water OW1 134 0.734 Cl 2559 2.786756884 2.786756884 2.786756884
134 water OW1 135 0.735 Cl 2560 2.786756884 2.786756884 2.786756884
135 water OW1 136 0.736 Cl 2561 2.786756884 2.786756884 2.786756884
136 water OW1 137 0.737 Cl 2562 2.786756884 2.786756884 2.786756884
137 water OW1 138 0.738 Cl 2563 2.786756884 2.786756884 2.786756884
138 water OW1 139 0.739 Cl 2564 2.786756884 2.786756884 2.786756884
139 water OW1 140 0.740 Cl 2565 2.786756884 2.786756884 2.786756884
140 water OW1 141 0.741 Cl 2566 2.786756884 2.786756884 2.786756884
141 water OW1 142 0.742 Cl 2567 2.786756884 2.786756884 2.786756884
142 water OW1 143 0.743 Cl 2568 2.786756884 2.786756884 2.786756884
143 water OW1 144 0.744 Cl 2569 2.786756884 2.786756884 2.786756884
144 water OW1 145 0.745 Cl 2570 2.786756884 2.786756884 2.786756884
145 water OW1 146 0.746 Cl 2571 2.786756884 2.786756884 2.786756884
146 water OW1 147 0.747 Cl 2572 2.786756884 2.786756884 2.786756884
147 water OW1 148 0.748 Cl 2573 2.786756884 2.786756884 2.786756884
148 water OW1 149 0.749 Cl 2574 2.786756884 2.786756884 2.786756884
149 water OW1 150 0.750 Cl 2575 2.786756884 2.786756884 2.786756884
150 water OW1 151 0.751 Cl 2576 2.786756884 2.786756884 2.786756884
151 water OW1 152 0.752 Cl 2577 2.786756884 2.786756884 2.786756884
152 water OW1 153 0.753 Cl 2578 2.786756884 2.786756884 2.786756884
153 water OW1 154 0.754 Cl 2579 2.786756884 2.786756884 2.786756884
154 water OW1 155 0.755 Cl 2580 2.786756884 2.786756884 2.786756884
155 water OW1 156 0.756 Cl 2581 2.786756884 2.786756884 2.786756884
156 water OW1 157 0.757 Cl 2582 2.786756884 2.786756884 2.786756884
157 water OW1 158 0.758 Cl 2583 2.786756884 2.786756884 2.786756884
158 water OW1 159 0.759 Cl 2584 2.786756884 2.786756884 2.786756884
159 water OW1 160 0.760 Cl 2585 2.786756884 2.786756884 2.786756884
160 water OW1 161 0.761 Cl 2586 2.786756884 2.786756884 2.786756884
161 water OW1 162 0.762 Cl 2587 2.786756884 2.786756884 2.786756884
162 water OW1 163 0.763 Cl 2588 2.786756884 2.786756884 2.786756884
163 water OW1 164 0.764 Cl 2589 2.786756884 2.786756884 2.786756884
164 water OW1 165 0.765 Cl 2590 2.786756884 2.786756884 2.786756884
165 water OW1 166 0.766 Cl 2591 2.786756884 2.786756884 2.786756884
166 water OW1 167 0.767 Cl 2592 2.786756884 2.786756884 2.786756884
167 water OW1 168 0.768 Cl 2593 2.786756884 2.786756884 2.786756884
168 water OW1 169 0.769 Cl 2594 2.786756884 2.786756884 2.786756884
169 water OW1 170 0.770 Cl 2595 2.786756884 2.786756884 2.786756884
170 water OW1 171 0.771 Cl 2596 2.786756884 2.786756884 2.786756884
171 water OW1 172 0.772 Cl 2597 2.786756884 2.786756884 2.786756884
172 water OW1 173 0.773 Cl 2598 2.786756884 2.786756884 2.786756884
173 water OW1 174 0.774 Cl 2599 2.786756884 2.786756884 2.786756884
174 water OW1 175 0.775 Cl 2600 2.786756884 2.786756884 2.786756884
175 water OW1 176 0.776 Cl 2601 2.786756884 2.786756884 2.786756884
176 water OW1 177 0.777 Cl 2602 2.786756884 2.786756884 2.786756884
177 water OW1 178 0.778 Cl 2603 2.786756884 2.786756884 2.786756884
178 water OW1 179 0.779 Cl 2604 2.786756884 2.786756884 2.786756884
179 water OW1 180 0.780 Cl 2605 2.786756884 2.786756884 2.786756884
180 water OW1 181 0.781 Cl 2606 2.786756884 2.786756884 2.786756884
181 water OW1 182 0.782 Cl 2607 2.786756884 2.786756884 2.786756884
182 water OW1 183 0.783 Cl 2608 2.786756884 2.786756884 2.786756884
183 water OW1 184 0.784 Cl 2609 2.786756884 2.786756884 2.786756884
184 water OW1 185 0.785 Cl 2610 2.786756884 2.786756884 2.786756884
185 water OW1 186 0.786 Cl 2611 2.786756884 2.786756884 2.786756884
186 water OW1 187 0.787 Cl 2612 2.786756884 2.786756884 2.786756884
187 water OW1 188 0.788 Cl 2613 2.786756884 2.7
```

```

71 ; OPTIONS FOR WEAK COUPLING ALGORITHMS
72 ; Temperature coupling
73 ;Tcoupl                      = no
74 Tcoupl                      = nose-hoover
75 tau_t                       = 2
76 ref_t                       = 298.15
77 tc-grips                    = system
78
79 Pcoupl                      = parrinello-rahman
80 ;Pcoupl                      = no
81 tau_p                       = 2
82 pcoupltype                  = isotropic
83 ref_p                       = 1
84 compressibility              = 2e-6
85
86 annealing                   = no
87
88 ; GENERATE VELOCITIES FOR STARTUP RUN
89 gen_vel                     = yes
90 gen_temp                    = 298.15
91 gen_seed                    = 508934891
92
93 ; OPTIONS FOR BONDS
94 constraints                  = all-angles
95 ; Type of constraint algorithm
96 constraint-algorithm        = shake

```

FIGURE 5. Ejemplo de archivo *grompp.mdp* para un sistema de 555 moléculas de agua, 50 de sodio y 50 de cloro. En este archivo se puede observar la sección donde se controla la temperatura (*ref.t*) y la presión (*ref.p*).

```

alannn_deb@alannn:~/NaCl$ ls
conf.g96 grompp.mdp topol.top
alannn_deb@alannn:~/NaCl$ gmx_d grompp -f grompp.mdp -c conf.g96 -p topol.top

```

FIGURE 6. Comando a ejecutar en la terminal para compilar los archivos iniciales.

Una vez ejecutado este comando, el proceso tomará unos minutos y generará dos nuevos archivos, estos archivos corresponde al segundo nivel de la Fig. 2. 1.) *mdout.mdp*, que sirve como comprobación de los parámetros con los que se ejecutará la simulación, y 2.) *topol.tpr*, que, al igual que el archivo *topol.top*, contiene la información de la topología y coordenadas de las moléculas simuladas. Este último es el archivo que GROMACS [11] utilizará para realizar la dinámica molecular.

Con estos dos archivos adicionales, la simulación puede iniciarse ejecutando el siguiente comando en la terminal:

```
gmx_d mdrun -s topol.tpr
```

Este proceso tomará varias horas y generará múltiples archivos de salida, entre ellos:

- i.) *ener.edr*, que almacena datos energéticos y de presión a lo largo de la simulación,
- ii.) *md.log*, que registra información detallada sobre el proceso de simulación,
- iii.) *traj.xtc*, que contiene las trayectorias de las moléculas simuladas,

```

GROMACS is free software; you can redistribute it and/or modify it
under the terms of the GNU Lesser General Public License
as published by the Free Software Foundation; either version 2.1
of the license, or (at your option) any later version.

GROMACS: gmx energy, version 2016.5 (double precision)
Executable: /opt/gromacs/2016.6/bin/gmx_d
Data prefix: /opt/gromacs/2016.6
Working dir: /home/alannn_deb/Documents/Cajas_Graphs_TonsWater/cajas simuladas/1_Densidades/NaCl/0.1MPa/5m
Command line:
gmx_d energy

Opened ener.edr as double precision energy file

Select the terms you want from the following list by
selecting either (part of) the name or the number or a combination.
End your selection with an empty line or a zero.
-----
1 LJ-(SR)          2 Disper.-corr.  3 Coulomb-(SR)    4 Coul.-recip.
5 Potential        6 Kinetic-En.   7 Total-Energy   8 Conserved-En.
9 Temperature     10 Pres.-DC    11 Pressure      12 Box-X
13 Box-Y          14 Box-Z       15 Volume        16 Density
17 pV             18 Enthalpy    19 Vir-XX        20 Vir-XY
21 Vir-XZ         22 Vir-YX      23 Vir-YY        24 Vir-YZ
25 Vir-ZX         26 Vir-ZY      27 Vir-ZZ        28 Pres-XX
29 Pres-XY        30 Pres-XZ     31 Pres-YX       32 Pres-YY
33 Pres-YZ        34 Pres-ZX     35 Pres-ZY       36 Pres-ZZ
37 #Surf*SurfTen  38 Box-Vel-XX  39 Box-Vel-YY    40 Box-Vel-ZZ
41 T-System
-----

```

FIGURE 7. Lista de propiedades que podemos obtener de la simulación con el comando *gmx energy*.

iv.) *traj.trr*, otro archivo de trayectorias con datos completos,

v.) *state.cpt*, que guarda puntos de control para reiniciar o continuar la simulación, y

vi.) corresponde al tercer nivel de la Fig. 2. Entre estos archivos, *ener.edr* y *traj.trr* son esenciales para el cálculo de propiedades. En particular, *ener.edr* permite obtener diversas propiedades termodinámicas mediante el comando *gmx energy*. Al ejecutarlo, se despliega un listado de propiedades disponibles en GROMACS, como se ilustra en la Fig. 7.

Al ejecutar el comando *gmx energy*, podemos ver en la Fig. 7 la lista de propiedades que podemos obtener, en este caso se obtuvo la densidad promedio del sistema cloruro de sodio en agua donde hay 50 moléculas de Cl, 50 de Na y 555 de agua, podemos observar en la Fig. 8 el resultado de esta propiedad.

Finalmente el archivo *traj.trr* va a ir guardando velocidades, fuerzas y coordenadas de la simulación, este es útil para obtener datos de la función de distribución radial (FDR) y de la auto-difusión. Primero para obtener la *FDR*, se ejecuta el comando *gmx_d rdf -f traj.trr -s topol.tpr*, este comando va a

```

Select the terms you want from the following list by
selecting either (part of) the name or the number or a combination.
End your selection with an empty line or a zero.
-----
1 LJ-(SR)          2 Disper.-corr.  3 Coulomb-(SR)    4 Coul.-recip.
5 Potential        6 Kinetic-En.   7 Total-Energy   8 Conserved-En.
9 Temperature     10 Pres.-DC    11 Pressure      12 Box-X
13 Box-Y          14 Box-Z       15 Volume        16 Density
17 pV             18 Enthalpy    19 Vir-XX        20 Vir-XY
21 Vir-XZ         22 Vir-YX      23 Vir-YY        24 Vir-YZ
25 Vir-ZX         26 Vir-ZY      27 Vir-ZZ        28 Pres-XX
29 Pres-XY        30 Pres-XZ     31 Pres-YX       32 Pres-YY
33 Pres-YZ        34 Pres-ZX     35 Pres-ZY       36 Pres-ZZ
37 #Surf*SurfTen  38 Box-Vel-XX  39 Box-Vel-YY    40 Box-Vel-ZZ
41 T-System
-----

Back Off! I just backed up energy.xvg to ./#energy.xvg.1#
Last energy frame read 1000 time 20000.000

Statistics over 10000001 steps [ 0.0000 through 20000.0000 ps ], 1 data sets
All statistics are over 100001 points

Energy
-----
Density              Average  Err.Est.  RMSD  Tot-Drift
-----
1166.77              0.22    10.0132 -0.343906 (kg/m^3)

```

FIGURE 8. Densidad promedio del sistema NaCl con agua a 5 molaridad.

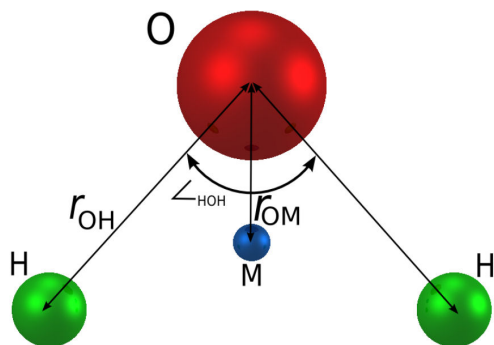


FIGURE 9. Modelo de agua TIP4P/2005 [12]. El oxígeno es representado por una esfera roja y por la presencia de cargas parciales q_H representadas por esferas verdes en los átomos de hidrógeno y una carga q_M representada por una esfera azul en el punto virtual M .

generar un archivo llamado *rdf.xvg* que puede ser visualizado en algún software que sea de ayuda para graficar y, es con esta RDF con la que se obtienen los valores de las propiedades estructurales (ver Tabla IV). Para obtener el coeficiente de auto-difusión se ejecuta el comando *gmx_d msd -f traj.trr -s topol.tpr*, este comando va a calcular el desplazamiento cuadrático medio (msd por sus siglas en inglés) y con este valor se aplica la Ec. (6) para obtener el coeficiente de auto-difusión.

3. Detalles de la simulación

En el presente trabajo se llevaron a cabo simulaciones de dinámica molecular (DM) utilizando el paquete GROMACS [13], en los ensambles isobárico-isotérmico (NpT) y canónico (NVT). Las simulaciones se realizaron a una temperatura de $T = 298.15$ K y presión atmosférica ($p = 1$ bar). Se empleó el algoritmo integrador leap-frog [14] con un paso de tiempo de 2 fs y se aplicaron condiciones periódicas de frontera en todas las direcciones (xyz). El potencial de interacción entre dos átomos (i, j) pertenecientes a moléculas diferentes, separados por una distancia r_{ij} , se describe mediante una combinación de una interacción de LJ y una interacción de tipo Coulombica que se puede expresar como,

$$u(r_{ij}) = 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i q_j}{r_{ij}}, \quad (1)$$

donde ϵ_0 es la permitividad en el vacío, q_i y q_j son las cargas de los átomos i y j , σ_{ij} y ϵ_{ij} son el diámetro y la profundidad de pozo del potencial de LJ. Tal como se muestra en la Fig. 9, el modelo de agua se caracteriza por una interacción del tipo LJ en el oxígeno (representado por una esfera roja) y por la presencia de cargas parciales q_H (esferas verdes) en los átomos de hidrógeno y una carga q_M (esfera azul) en el punto virtual M , ubicado cerca del oxígeno a lo largo del enlace H-O-H. Se realizaron simulaciones computacionales de sistemas compuestos por 550 moléculas de agua. Dependiendo de la molalidad de la sal de interés, se utilizaron entre 10 y 60

moléculas de los iones que la conforman. Por ejemplo, para obtener una solución con una concentración de 4 m (donde m es la molalidad del sistema), se emplearon 550 moléculas de agua, 40 moléculas del ion Na^+ y 40 moléculas del ion Cl^- .

El modelo Madrid 2019 [4] asigna un valor de carga escalado de 0.85 (en unidades de electrones) para iones monovalentes (Li^+ , Na^+ , K^+ y Cl^-) y con el fin de mantener la consistencia a los iones divalentes (Mg^{2+} y Ca^{2+}), se les asigna una carga escalada de 1.7.

Es importante señalar que el uso de cargas escaladas puede limitar la precisión en la descripción de otras fases del sistema. En este contexto, el valor escalado de 0.85 y los parámetros de LJ son específicos del modelo Madrid-2019 y fueron seleccionados para un cálculo óptimo de las propiedades termodinámicas, estructurales y de transporte en soluciones acuosas de iones [4]. Existen otros modelos que asignan diferentes valores de carga escalada y parámetros de LJ. Por ejemplo, en la Ref. [15] se presentan modelos con cargas de 0.75, 0.80 y 0.92 (en unidades de electrones) y se comparan sus desempeños respecto a datos experimentales. En general, se observa que el modelo Madrid-2019 reproduce adecuadamente propiedades como coeficientes de auto-difusión o densidades, aunque otros modelos también muestran buen desempeño en ciertas propiedades específicas. Por otro lado, los trabajos de Leontyev y Stuchebrukhov [16-19] introducen modelos con cargas escaladas de 0.7, argumentando fundamentos físicos relacionados con el efecto de polarización implícita. Entonces, existe una variedad de modelos disponibles lo que refleja la inexistencia de un modelo universalmente óptimo; cada propuesta se adapta mejor a ciertos tipos de propiedades [15]. Por ejemplo, el modelo *Madrid-Transport* está construido de tal manera que sus parámetros ajustados mejoran la descripción de propiedades de transporte [15]. Por otro lado, el modelo Madrid-2019 presenta la ventaja de evitar la precipitación de sal en concentraciones por debajo del límite de solubilidad [4]. Finalmente, la existencia de múltiples modelos de iones se debe a que no existe un modelo universalmente óptimo. En su lugar, se dispone de diversas parametrizaciones en las cuales su elección depende de la propiedad específica que se desea calcular. Así, ciertos modelos ofrecen una mejor descripción de propiedades estructurales, mientras que otros resultan más adecuados para propiedades de transporte o termodinámicas.

La falta de transferibilidad a diferentes fases es el costo a pagar para mejorar la descripción de estas soluciones. Es importante resaltar que la notación Li^+ para iones monovalentes o Mg^{2+} para iones divalentes no representa la carga iónica real utilizada en las simulaciones. El ion sulfato se modeló como una molécula con cuatro sitios de interacción ubicados en los átomos de oxígeno, dispuestos en una configuración tetraédrica, y un sitio sin masa en el átomo de azufre. El peso molecular experimental se distribuyó entre los cuatro átomos de oxígeno. Siguiendo la metodología aplicada a otros iones, la carga neta del grupo sulfato se fijó en -1.7.

TABLA I. Parámetros del campo de fuerza Madrid-2019 empleados para describir propiedades de iones [4]. Cargas de las partículas usadas en este trabajo así como parámetros geométricos del agua y del resto de moléculas. En el caso del agua los parámetros del modelo de agua TIP4P/2005 fueron tomados de la Ref. [12].

Cargas de partículas		(e)
$q_{Na} = q_k = q_{Li} = 0.85$,	$q_{Mg} = q_{Ca} = 1.70$	
$q_{Cl} = -0.85$, $q_S = 0.90$,	$q_{OS} = -0.65$, and	
$q_H = -q_{M/2} = -0.5564$		
Geometría para H ₂ O		Geometría para SO ₄
Distancia $d_{OH} = 0.9572$ Å	Distancia $d_{OH} = 0.1490$ Å	
Distancia $d_{OM} = 1.5139$ Å	Distancia $d_{OM} = 0.2433$ Å	
ángulo $H - O - H = 104.52^\circ$	Estructura tetraédrica	

TABLA II. Parámetros ϵ_{ij} en kJ/mol y σ_{ij} en ángstroms (Å) para el potencial de LJ tomados de la Ref. [23]. En los casos donde no se presenta un valor numérico es porque se ha empleado las reglas de combinación de Lorentz-Berthelot (LB).

átomos	Cl		SO ₄	
	ϵ_{ij}	σ_{ij}	ϵ_{ij}	σ_{ij}
Li	1.2830	2.7000	0.8040	2.8450
Na	1.4388	3.0005	LB	LB
K	1.4000	3.3970	1.2900	3.2000
Mg	3.0000	3.0000	2.7500	2.4064
Ca	1.0000	3.1500	LB	LB
Cl	0.0770	4.6990	LB	LB

Existen diversas formas de distribuir esta carga entre los átomos de oxígeno y azufre. Como se muestra en los resultados presentados en Ref. [4] un rango relativamente amplio de valores para la carga del azufre (q_S) puede reproducir adecuadamente las propiedades de las soluciones de sulfato. La geometría de las moléculas y las cargas de los sitios de los iones empleados en este trabajo se presentan en la Tabla I. El campo de fuerza empleado es transferible, lo que significa que las interacciones agua-ión e ión-ión se mantienen constantes independientemente de la composición del sistema [4].

Los parámetros σ_{ij} y ϵ_{ij} son obtenidos de las interacciones del tipo LJ y se reportan en la Tabla II. Los parámetros cruzados de LJ se han calculado empleando las reglas de combinación de Lorentz-Berthelot (LB), tal que,

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_{ii} + \sigma_{jj}}{2}, \quad \epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_{ii}\epsilon_{jj}}, \quad (2)$$

donde σ_{ij} y ϵ_{ij} son los parámetros cruzados para diámetro y profundidad de pozo, respectivamente. Los ion-ion parámetros de LJ cruzados fueron tomados del campo de fuerza Madrid-2019 [4]. La temperatura y la presión se mantuvieron constantes empleando el termostato Nosé-Hoover [20,21] y el barostato Parrinello-Rahman [22] respectivamente, ambos con constantes de tiempo de 2 ps. Los radios de corte para las interacciones electrostáticas y de van der Waals se

TABLA III. Solubilidad experimental de la sal en agua a 298.15 K y 1 bar en unidades de molalidad tomados de la Ref. [23].

Sal	Solubilidad (mol/kg)
LiCl	19.93
NaCl	6.16
KCl	4.76
MgCl ₂	5.89
CaCl ₂	7.34
Li ₂ SO ₄	3.11
Na ₂ SO ₄	1.98
K ₂ SO ₄	0.69

fijaron en 1 nm. Se aplicaron correcciones de largo alcance a las contribuciones de LJ a la energía y la presión.

En la Tabla III se presentan los valores límite de solubilidad [23] a $T = 298.15$ K para las sales estudiadas en este trabajo. Se observa que el cloruro de litio (LiCl) posee la solubilidad más alta, con un valor de 19.93 mol/kg, mientras que el resto de las sales exhiben valores intermedios, que oscilan entre 0.69 mol/kg y 7.34 mol/kg.

4. Estructura y propiedades de transporte

Para obtener las propiedades estructurales y de transporte la temperatura y la presión (en el caso del ensamble NPT) se mantuvieron constantes mediante el termostato Nosé-Hoover y el barostato Parrinello-Rahman, respectivamente. Para calcular propiedades de equilibrio, se llevaron a cabo simulaciones de 20 ns con un paso de integración de 2 fs en un sistema compuesto por 550 moléculas de agua. El radio de corte para las interacciones electrostáticas y las del tipo LJ se fijó en 1 nm. El número de pares de iones en contacto (CIP, por sus siglas en inglés) hace referencia a la interacción entre dos iones de carga opuesta (catión y anión) que se encuentran lo suficientemente cerca como para estar en contacto directo, sin la intervención de moléculas de solvente entre ellos. Este número puede determinarse a partir de la función de distribución radial catión-anión. La FDR describe cómo varía la densidad de partículas en función de la distancia con respecto a una partícula de referencia. En otras palabras, indica la probabilidad de encontrar una partícula a una cierta distancia r de una partícula de referencia dentro del sistema. El número de CIP se puede calcular mediante la siguiente expresión,

$$n^{CIP} = 4\pi\rho_{\pm} \int_0^{r_{\min}} g_{\pm}(r)r^2 dr, \quad (3)$$

donde $g_{\pm}(r)$ es la FDR del catión-anión y ρ_{\pm} es la densidad de cationes o aniones, el límite superior de la integral r_{\min} es la posición del primer mínimo en el FDR que se localiza a una distancia similar que la del primer mínimo en la FDR del catión-O_W, esto es la probabilidad de hallar moléculas de oxígeno del agua alrededor de un catión de referencia. El número de hidratación de cationes (HN_c) o aniones (HN_a) se

refiere a la cantidad de moléculas de agua que rodean a un ion, formando lo que se conoce como una esfera de hidratación. Este número puede determinarse mediante la siguiente expresión,

$$HN_c = 4\pi\rho_w \int_0^{r_{\min}} g_{c-O_w}(r)r^2 dr, \quad (4)$$

$$HN_a = 4\pi\rho_w \int_0^{r_{\min}} g_{a-O_w}(r)r^2 dr, \quad (5)$$

donde ρ_w es la densidad del número de moléculas de agua, y $g_{\{c,a\}-O_w}(r)$ es la FDR para el catión o anión con el agua, esto es la probabilidad de hallar moléculas de oxígeno del agua alrededor de un catión o anión de referencia. Se revisó la ausencia de precipitación en los sistemas salinos realizando corridas de 50 ns para sistemas de 4440 moléculas de agua y correspondiente número de iones que dieran el valor límite de solubilidad experimental.

Para el análisis de las propiedades de transporte, se calculó el coeficiente de auto-difusión, el cual cuantifica la rapidez con la que las partículas de una sustancia se desplazan dentro de la misma. Este coeficiente se evaluó utilizando la relación de Einstein, expresada como,

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6t} \langle [\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(0)]^2 \rangle, \quad (6)$$

donde $\vec{r}_i(t)$ y $\vec{r}_i(0)$ representan las posiciones de la partícula i en los tiempos t y $t = 0$, respectivamente. El término $\langle [\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(0)]^2 \rangle$ corresponde al desplazamiento cuadrático medio (MSD, por sus siglas en inglés). Posteriormente, este valor se corrigió aplicando la corrección hidrodinámica de Yeh y Hummer [24], dada por,

$$D_{\text{corr}} = D + \xi \frac{k_B T}{6\pi\eta L}, \quad (7)$$

donde D_{corr} es el coeficiente de auto-difusión corregido, $\xi = 2.837$, k_B es la constante de Boltzmann, T la temperatura, η es la viscosidad y L es la longitud de la caja de simulación.

5. Resultados

5.1. Densidad en bulto

En la Fig. 10 se presentan los resultados de dinámica molecular (DM) para la densidad en función de la molalidad de cada una de las sales en solución acuosa consideradas en este trabajo, es decir, KCl, NaCl, LiCl, CaCl₂, MgCl₂, K₂SO₄, Na₂SO₄ y Li₂SO₄. Para las sales monovalentes (KCl, NaCl y LiCl), mostradas en el panel (a) de la Fig. 10, se observa una notable concordancia entre los datos experimentales (líneas sólidas) [25,26] y los resultados obtenidos mediante simulaciones de DM (círculos rellenos), con desviaciones menores al -0.2 % en todo el rango de molalidad. En el caso particular del cloruro de litio (LiCl), a concentraciones altas, las simulaciones presentan una ligera desviación con respecto a los datos experimentales reportados. En la Fig. 10b) se muestran los resultados para las sales divalentes, es decir, cloruro de magnesio (MgCl₂) y cloruro de calcio (CaCl₂). En ambos casos, se obtiene una muy buena concordancia entre los datos experimentales y los de simulación, aunque a concentraciones más altas se observan pequeñas discrepancias. Finalmente, en la Fig. 10c), se presentan los resultados para las sales de sulfato: sulfato de potasio (K₂SO₄), sulfato de sodio (Na₂SO₄) y sulfato de litio (Li₂SO₄). En todos los casos, se observa una excelente concordancia entre los datos obtenidos mediante DM y los datos experimentales, aunque para el sulfato de litio se observan ligeras desviaciones a concentraciones superiores a 3 m.

5.2. Propiedades estructurales

En la Fig. 11 se muestra la configuración y posición de las partículas en una caja de simulación para tres tipos de sales: (a) cloruro de sodio (NaCl), (b) cloruro de litio (LiCl) y (c) sulfato de potasio (K₂SO₄), a diferentes molalidades, con $T = 298.15$ K y $P = 1$ bar. Estas representaciones esquemáticas permiten visualizar la distribución de partículas dentro de la caja de simulación, así como la manera en que las moléculas

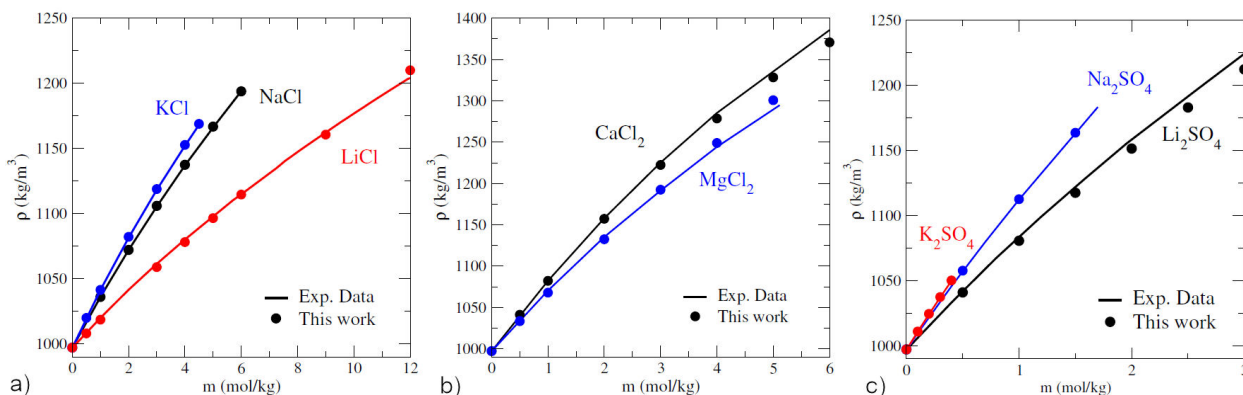


FIGURE 10. Densidad como función de la molalidad para soluciones acuosas a $T = 298.15$ K y a $P = 1$ bar. Las líneas continuas son los datos experimentales tomados de las Refs.[25,26] Panel a): Soluciones electrolíticas de NaCl, KCl y LiCl. Panel b): Soluciones electrolíticas de CaCl₂ y MgCl₂. Panel c): Soluciones electrolíticas de Li₂SO₄, K₂SO₄ y Na₂SO₄.

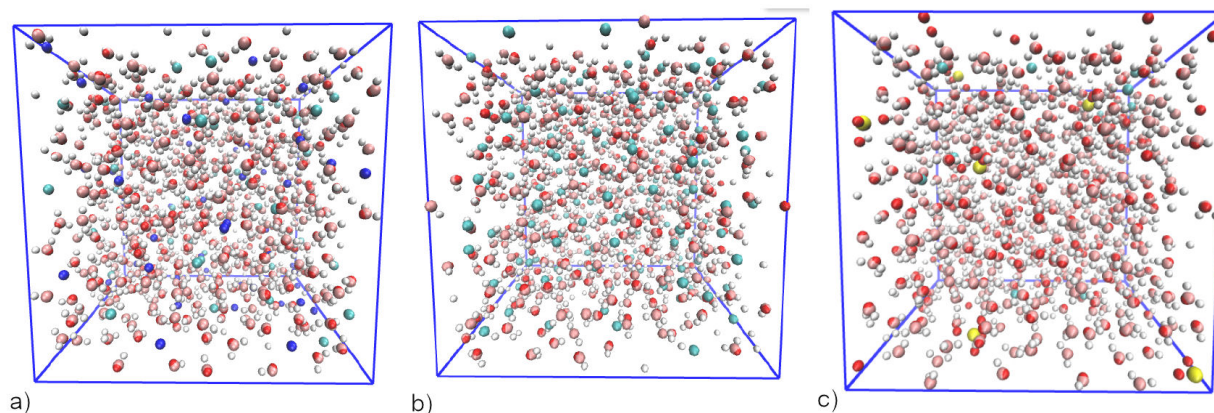


FIGURE 11. Configuración y posición de las partículas en una caja de simulación. Panel (a): Cloruro de sodio (NaCl) 5 m, Panel (b): Cloruro de litio (LiCl) 9 m, y Panel (c): Sulfato de potasio (K_2SO_4) 0.6 m. Todos los sistemas se encuentran a una temperatura de $T = 298.15$ K y a $P = 1$ bar.

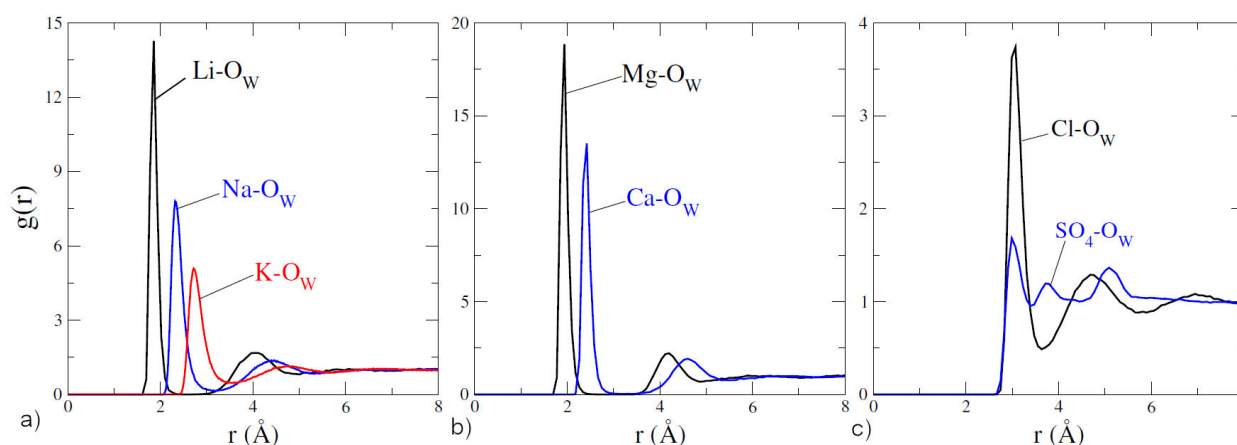


FIGURE 12. Función de distribución radial de cationes y aniones con respecto al oxígeno del agua (O_W) a $T = 298.15$ K y $P = 1$ bar. Panel a): Iones monovalentes de Li^+ , Na^+ y K^+ a 1 m, Panel b): Iones divalentes de Mg^{+2} , Ca^{+2} a 1 m y Panel c): Aniones SO_4^{-2} y Cl^- a 3 m.

de agua se organizan alrededor de los iones (representadas generalmente como esferas de color azul o verde). El análisis de estas configuraciones proporciona información valiosa sobre la disposición de los iones en solución y la probabilidad de encontrar una partícula en una determinada región del sistema, lo que es clave para la interpretación de la FDR. En mecánica estadística, se emplea frecuentemente la FDR, $(g(r))$ que describe la probabilidad de encontrar una partícula a una distancia r de una partícula de referencia dentro de un sistema de partículas.

En la Fig. 12 se presentan ejemplos de la FDR obtenidas para distintos sistemas. En la Fig. 12a) se muestra la FDR para los cationes Li^+ , Na^+ y K^+ con el oxígeno del agua (O_W). Se observa que el primer pico de la FDR se desplaza en el eje x , lo que indica que el ion potasio es más grande que el ion sodio, y este, a su vez, es más grande que el ion litio, es decir, $K^+ > Na^+ > Li^+$. En el panel (b) se presenta la FDR para los cationes divalentes Mg^{+2} y Ca^{+2} en relación con el O_W del agua. Al igual que en el caso anterior, el desplazamiento en el primer pico indica que el ion calcio es más grande que el ion magnesio. Finalmente, en el panel (c) se ilustra la

FDR de los aniones Cl^- y SO_4^{-2} con el O_W del agua, mostrando las diferencias en sus interacciones con la molécula de agua. A partir de la información obtenida de las FDR, se analizaron propiedades estructurales como el número de iones en contacto (CIP) y los números de hidratación para cationes (HN_c) y aniones (HN_a). Para estos cálculos, fue necesario obtener la FDR de los aniones y cationes en agua y realizar las integrales descritas en las Ecs. (3) - (5). En la Tabla IV se presentan los resultados obtenidos para las distintas sales estudiadas a diferentes molalidades, así como sus propiedades estructurales. Los valores entre paréntesis en la tabla corresponden a datos experimentales tomados de la Ref. [27]. Las dos últimas columnas muestran la posición del primer pico en la FDR para las interacciones catión- O_W y anión- O_W del agua.

Estos valores pueden interpretarse como la longitud del radio de hidratación de los iones, ya que indican la distancia en ángstroms (\AA) que hay entre un ion y la primera capa de moléculas de agua que lo rodea. Por ejemplo, el radio de hidratación estimado para el ion cloruro es de aproxima-

TABLA IV. Propiedades estructurales para soluciones a $T = 298.15\text{K}$ y a $P = 1\text{ bar}$. Donde m es la molalidad, CIP es el número de iones en contacto, HN_c y HN_a son el número de hidratación de cationes y aniones y d_{c-Ow} y d_{a-Ow} es la posición del primer máximo catión-agua y anión-agua en la FDR. El valor en paréntesis corresponde a datos experimentales [27].

Sal	m	CIP	HN_c	HN_a	d_{c-Ow} (Å)	d_{a-Ow} (Å)
LiCl	12.0	0.010	3.99 (3.3 – 5.3)	5.75 (4.0 – 7.3)	1.83 (1.90 – 2.25)	3.02 (3.08 – 3.34)
NaCl	5.0	0.132	5.42 (4.0 – 8.0)	5.88 (5.5 – 6.0)	2.33 (2.41 – 2.50)	3.04 (3.08 – 3.20)
KCl	4.5	0.388	6.36 (6.0 – 8.0)	5.84 (6.0 – 8.0)	2.73 (2.60 – 2.80)	3.02 (3.08 – 3.16)
MgCl ₂	5.0	0.000	5.98 (6.0 – 8.1)	6.09 (6.0)	1.91 (2.00 – 2.11)	3.02 (3.13 – 3.16)
CaCl ₂	6.0	0.094	6.78 (5.5 – 8.2)	6.37 (5.8 – 8.2)	2.38 (2.39 – 2.46)	3.03 (3.12 – 3.25)
Li ₂ SO ₄	3.0	0.000	3.99 (3.3 – 5.3)	12.87 (6.4 – 8.1)	1.84 (1.90 – 2.25)	3.01 (–)
Na ₂ SO ₄	1.0	0.370	5.70 (6.0)	12.89 (6.4 – 8.1)	2.32 (2.41 – 2.50)	3.15 (–)
K ₂ SO ₄	0.6	0.880	6.31 (6.0 – 8.0)	11.54 (6.4 – 8.1)	2.37 (2.60 – 2.80)	3.20 (–)

damente 3.026 Å, mientras que para el ion litio es de aproximadamente 1.835 Å, entre otros casos.

El número de CIP es una propiedad clave en el estudio de electrolitos, ya que un valor alto puede indicar la formación de cúmulos o incluso la precipitación de la sal. Para soluciones electrolíticas con una molalidad menor a 10 m, se considera que los valores de CIP deben ser inferiores a 0.5 m para garantizar la inexistencia de precipitación o agregación de iones [28]. Según los resultados de la Tabla IV, los valores de CIP encontrados para LiCl, NaCl y KCl fueron 0.01, 0.132 y 0.388 a molalidades de 12 m, 5 m y 4.5 m, respectivamente. De acuerdo con la Ref. [28], estas sales no deberían precipitar en estas condiciones. Para verificar esta información, se realizaron simulaciones con un sistema grande compuesto por 4440 moléculas de agua durante 50 ns en un ensamble NVT, con el objetivo de evaluar visualmente la ausencia de precipitación en concentraciones cercanas al límite experimental de solubilidad. En la Tabla III se presentan los valores experimentales del límite de solubilidad a 25°C.

La Tabla IV muestra los números de hidratación de cationes (Li^+ , Na^+ y K^+) y aniones (Cl^-) en distintas sales en solución. Los valores obtenidos en las simulaciones concuerdan con los datos experimentales reportados en la literatura [27]. En el caso del cloruro de magnesio (MgCl_2), el CIP encontrado es de 0.0, lo que indica que no hay una cercanía significativa entre cationes y aniones. Además, el número de hidratación del catión muestra que el Mg^{+2} se rodea de aproximadamente seis moléculas de agua.

Los valores de hidratación de cationes (HN_c) y aniones (HN_a) obtenidos en la simulación también concuerdan con los datos experimentales [27]. Para el cloruro de calcio (CaCl_2), ambos números de hidratación se encuentran dentro del rango experimental, y el primer máximo en la FDR se sitúa cerca del límite inferior experimental. En particular, el análisis del ion cloruro muestra que la interacción del Mg^{+2} con el agua es más fuerte en comparación con el Ca^{+2} , lo cual se debe al menor tamaño del Mg^{+2} . En el caso de los sulfatos, los valores de CIP y HN_c indican que los iones de mayor tamaño tienden a rodearse de más moléculas de agua y

cationes. En este sentido, el ion potasio, que es el más grande, tiene un valor de CIP de 0.880 y un HN_c de 6.31, mientras que el ion litio, el más pequeño, presenta un comportamiento opuesto, con un CIP de 0 y un HN_c de 3.99. Para el número HN_a , los tres sulfatos estudiados presentan valores similares. El K_2SO_4 muestra el menor valor, con 12 moléculas de agua rodeando el anión, mientras que Li_2SO_4 y Na_2SO_4 tienen un valor de 13. Sin embargo, en este caso, la diferencia con los valores experimentales es notable, lo que sugiere que el modelo utilizado para el ion sulfato podría estar sobre-estimando su tamaño. En cuanto a la posición del primer pico en la FDR, los valores obtenidos para los cationes en los tres sulfatos se encuentran cerca del límite inferior experimental. Para los aniones, no se han encontrado datos experimentales con los cuales comparar directamente. Finalmente, las distancias $d_c - O_W$ y $d_a - O_W$, presentadas en las dos últimas columnas de la Tabla IV, muestran una excelente concordancia con los datos experimentales reportados en la literatura [27]. Esto indica que el modelo utilizado para representar el agua y los iones reproduce de manera precisa la estructura del sistema estudiado.

5.3. Coeficientes de auto-difusión

En la Fig. 13 se presentan los coeficientes de auto-difusión de cationes y aniones en función de la concentración de iones en solución acuosa. Se analizaron los coeficientes de auto-difusión para las sales LiCl, Li_2SO_4 , NaCl, MgCl_2 , CaCl_2 , Li_2SO_4 y Na_2SO_4 a bajas concentraciones. En los tres paneles de la Fig. 13, la línea continua representa la extrapolación de los valores obtenidos a partir del modelo Madrid-2019 y la línea punteada representa el valor experimental del coeficiente de auto-difusión a dilución infinita. El panel (a) muestra los datos correspondientes al ion litio, mientras que los paneles (b) y (c) presentan los resultados para los aniones cloruro y sulfato, respectivamente. Los círculos de colores en la figura representan los datos obtenidos en este estudio mediante simulaciones de DM para concentraciones de 0.5 m y 1 m. Estas molalidades fueron seleccionadas para extrapolar el

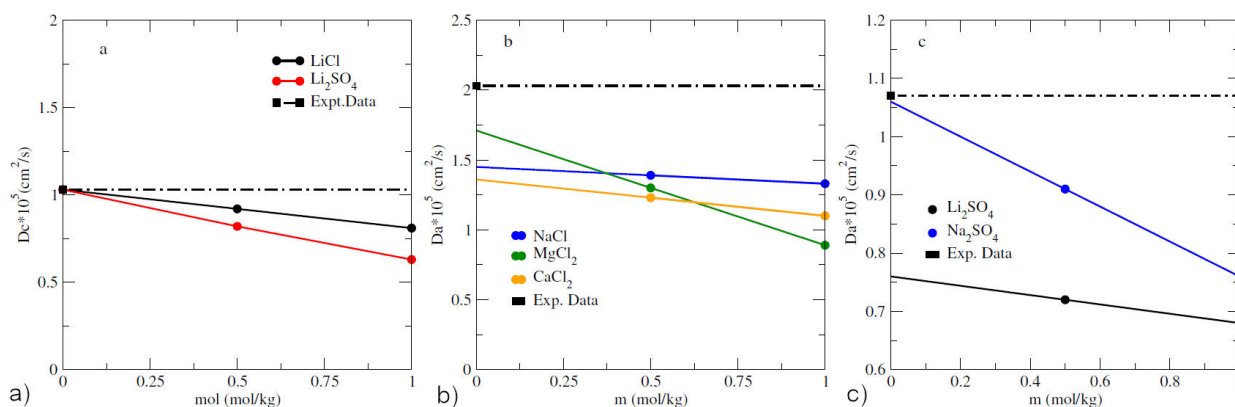


FIGURE 13. Coeficientes de auto-difusión para soluciones acuosas a $T = 298.15$ K y a $P = 1$ bar, a diferentes molalidades (círculos) comparado con datos experimentales a dilución infinita obtenidos de [29]. a) Coeficientes de auto-difusión de cationes de litio, b) Coeficientes de auto-difusión de aniones con cloro, c) Coeficientes de auto-difusión de aniones con sulfato.

TABLE V. Coeficientes de auto-difusión de cationes y aniones (D_c , D_a) como función de la concentración (en unidades 10^{-5} cm²/s) para soluciones acuosas a $T = 298.15$ K y a $P = 1$ bar. Los resultados de simulación se comparan con datos experimentales a dilución infinita [29]. En los datos experimentales [30] se toma $D_w^{\text{pure}} = 2.3$, mientras que en la simulación $D_w^{\text{pure}} = 2.14$ [4].

	D_c			D_a			$D_w^{\text{salt}} / D_w^{\text{pure}}$	
	Exp.	Sim.	Sim.	Exp.	Sim.	Sim.	Sim.	Exp.
Sal	0 m	0.5 m	1 m	0 m	0.5 m	1 m	1 m	1 m
LiCl	1.030	0.912	0.804	2.030	1.375	1.302	0.836	0.910
NaCl	1.330	1.201	0.962	2.030	1.384	1.271	0.881	0.940
MgCl ₂	0.705	0.650	0.402	2.030	1.308	0.861	0.654	0.730
CaCl ₂	0.791	0.625	0.542	2.030	1.221	1.002	0.721	0.820
Li ₂ SO ₄	1.030	0.811	0.615	1.070	0.735	0.672	0.735	
Na ₂ SO ₄	1.330	0.841	0.809	1.070	0.904	0.752	0.779	

coeficiente de auto-difusión a bajas concentraciones y compararlo con los datos experimentales a dilución infinita [29]. El coeficiente de auto-difusión a dilución infinita describe el comportamiento de un soluto en solución cuando su concentración es tan baja que se aproxima a cero, eliminando así efectos de interacción entre iones y permitiendo una comparación directa con datos experimentales.

En la Fig. 13a) se observa que el ion litio en ambas soluciones muestra una excelente concordancia con los valores experimentales reportados. En la Fig. 13b), correspondiente a los aniones cloruro, se aprecia que la sal que mejor reproduce los datos experimentales es el cloruro de magnesio. Esto sugiere que la presencia de magnesio en solución aumenta la difusión del sistema. En contraste, los cloruros de sodio y calcio exhiben un comportamiento similar, pero con desviaciones notables respecto a los valores experimentales. Finalmente, en la Fig. 13c), el sulfato de sodio muestra una buena concordancia con los datos experimentales, mientras que el sulfato de litio se desvía significativamente de los valores reportados.

Para una visión más amplia de los coeficientes de auto-difusión, en la Tabla V se presentan los valores experimentales y los obtenidos mediante simulaciones de dinámica mole-

cular (DM) para diferentes soluciones electrolíticas. Además, en la última columna de la tabla, se muestra la relación $D_w^{\text{salt}} / D_w^{\text{pure}}$, que compara el coeficiente de auto-difusión del agua en presencia de una sal disuelta (D_w^{salt}) con el del agua pura (D_w^{pure}).

De acuerdo con los datos presentados en la Tabla V, se han analizado los coeficientes de auto-difusión para diferentes soluciones iónicas, obteniendo los siguientes resultados: Para las sales LiCl y NaCl el coeficiente de auto-difusión de los cationes (D_c) muestra una excelente concordancia con los valores experimentales a dilución infinita [29]. Como era de esperarse, a menor concentración de sal, el valor de D_c aumenta. En el caso del coeficiente de auto-difusión de los aniones D_a , se observa un comportamiento similar al de los cationes, aunque los valores obtenidos presentan una mayor desviación respecto a los datos experimentales [29]. En cuanto a la relación $D_w^{\text{salt}} / D_w^{\text{pure}}$, los valores obtenidos están por debajo de los reportados experimentalmente [29]. Para las sales de MgCl₂ y CaCl₂ se observa que el coeficiente de auto-difusión del catión para el cloruro de magnesio D_c concuerda razonablemente con los datos experimentales [29]. En el caso del cloruro de calcio, se observa una diferencia notable entre el D_c calculado y el valor experimental. El coeficiente

de auto-difusión del anión D_a muestra un comportamiento similar al observado en las mezclas de LiCl y NaCl. Para las sales de sulfatos de sodio y litio se observa que para el sulfato de sodio, el coeficiente de auto-difusión del catión D_c se aleja de los valores experimentales, mientras que el del anión D_a se aproxima más a los datos reportados [29]. En el caso del sulfato de litio, ocurre lo contrario: el coeficiente de auto-difusión del catión se acerca al valor experimental, mientras que el del anión se aleja [29]. No se han encontrado valores experimentales reportados para la relación D_w^{salt}/D_w^{pure} en estos sistemas. Sin embargo, los resultados indican que la presencia de sulfatos reduce la difusividad de la solución.

A partir de la Tabla V, se observa que la sal que más disminuye la difusividad del agua pura es el cloruro de magnesio, mientras que la que menos afecta la difusividad es el cloruro de sodio. En general, los coeficientes de auto-difusión obtenidos mediante simulación presentan una buena concordancia con los valores experimentales de la Ref. [29]. Además, se ha observado que el D_c del anión cloruro no varía significativamente con los diferentes cationes evaluados (Li^+ , Na^+ , Mg^{+2} y Ca^{+2}), lo que sugiere que el efecto del catión sobre el coeficiente de auto-difusión del cloro es pequeño en estas sales.

6. Conclusiones

La simulación molecular mediante DM representa una herramienta valiosa para la replicación de datos experimentales en sistemas reales. En el presente trabajo, se ha mostrado cómo implementar una simulación de DM utilizando GROMACS [11] para obtener propiedades termodinámicas, estructurales y de transporte en soluciones acuosas de iones.

Desde el punto de vista de la simulación, las interacciones y parámetros ion-agua desempeñan un papel clave en la determinación de propiedades electrolíticas a concentraciones moderadas o bajas de sal. A medida que la concentración aumenta, las interacciones catión-anión cobran mayor relevancia, evidenciando una mayor interferencia entre ambos tipos de interacciones. En este sentido, una parametrización adecuada de las cargas escaladas se refleja directamente en la precisión de la descripción de las propiedades del sistema.

Los resultados obtenidos muestran una excelente concordancia entre las propiedades predichas por el modelo Madrid-

2019 y los datos experimentales reportados en la literatura. En particular, se ha comprobado que el uso de cargas escaladas mejora la descripción de soluciones iónicas.

En cuanto a las propiedades analizadas, se destacan las siguientes observaciones:

- i) Densidad: En soluciones de menor concentración, los resultados simulados se aproximan más a los valores experimentales.
- ii) Propiedades estructurales: Los números de hidratación y el radio de hidratación (la posición del primer máximo en las funciones de distribución radial) concuerdan bien con los datos experimentales. Sin embargo, los números de iones en contacto y de hidratación dependen significativamente del tamaño de la molécula. En particular, el número de hidratación de los aniones (cloruros y sulfatos) presenta escasa variación entre las sales analizadas, lo que sugiere un menor efecto del catión sobre estos aniones.
- iii) Coeficiente de auto-difusión: Se observa una tendencia acorde con los datos experimentales en condiciones de dilución infinita.

A pesar de sus ventajas, el uso de cargas escaladas también presenta ciertas limitaciones. En particular, el factor de escala adoptado (0.85) no permite reproducir con la misma precisión todas las interacciones, lo que se evidencia en discrepancias en algunas densidades calculadas y en los números de hidratación de los aniones en los sulfatos. Así, el desempeño del modelo Madrid-2019 varía según la propiedad y los parámetros empleados.

Finalmente, cabe destacar que en las simulaciones realizadas no se observó precipitación en las concentraciones evaluadas. La metodología presentada en este estudio puede extenderse al análisis de otros iones de interés, como ya se ha explorado recientemente para sales de nitrato y amonio [31].

Agradecimientos

Los autores agradecen el financiamiento otorgado por CONAHCYT-Mexico a través del proyecto de investigación de la "Convocatoria Ciencia Básica y de Frontera 2023-2024", CBF2023-2024-2725.

1. W. G. Chapman *et al.*, SAFT: Equation-of-state solutions model for associating fluids, *Fluid Ph. Equilib.* **52** (1989) 31, [https://doi.org/10.1016/0378-3812\(89\)80308-5](https://doi.org/10.1016/0378-3812(89)80308-5)
2. W. G. Chapman *et al.*, New reference equation of state for associating liquids, *Ind. Eng. Chem. Res.* **29** (1990) 1709, <https://doi.org/10.1021/ie00104a021>
3. T. Lafitte *et al.*, Accurate statistical associating fluid theory for chain molecules formed from Mie segments, *J. Chem.*

Phys. **139** (2013) 154504, <https://doi.org/10.1063/1.4819786>

4. I. Zeron, J. Abascal, and C. Vega, A force field of Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- , and SO_4^{2-} in aqueous solution based on the TIP4P/2005 water model and scaled charges for the ions, *J. Chem. Phys.* **151** (2019) 134504, <https://doi.org/10.1063/1.5121392>
5. P. Gallo, D. Corradini, and M. Rovere, Ion hydration and struc-

- tural properties of water in aqueous solutions at normal and supercooled conditions: a test of the structure making and breaking concept, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13** (2011) 19814, <https://doi.org/10.1039/C1CP22166C>
6. C. P. Lamas, C. Vega, and P. Gallo, Impact of sulfate salts on water structure: insights from molecular dynamics, *Mol. Phys.* **122** (2024) e2406260, <https://doi.org/10.1080/00268976.2024.2406260>
 7. Y.-K. Choe, E. Tsuchida, and T. Ikeshoji, First-principles molecular dynamics study on aqueous sulfuric acid solutions, *J. Chem. Phys.* **126** (2007) 154510, <https://doi.org/10.1063/1.2718526>
 8. R. Roy *et al.*, Thermodynamics and mechanisms of glycine solvation in aqueous NaCl and KCl solutions at 298.15 K, *Russ. J. Phys. Chem. A* **89** (2015) 2111, <https://doi.org/10.1134/S0036024415110151>
 9. M. Andreae, C. Jones, and P. Cox, Strong present-day aerosol cooling implies a hot future, *Nature* **435** (2005) 1187, <https://doi.org/10.1038/nature03671>
 10. D. Frenkel and B. Smit, *Understanding Molecular Simulation*, 2nd ed. (Academic Press, San Diego, 2002), <https://doi.org/10.1016/B978-012267351-1/50001-8>.
 11. M. Abraham *et al.*, GROMACS 2024.3 Manual (2024), <https://doi.org/10.5281/zenodo.13457083>
 12. J. Abascal and C. Vega, A general purpose model for the condensed phases of water: TIP4P/2005, *J. Chem. Phys.* **123** (2005) 234505, <https://doi.org/10.1063/1.2121687>
 13. B. Hess *et al.*, GROMACS 4: Algorithms for Highly Efficient, Load-Balanced, and Scalable Molecular Simulation, *J. Chem. Theory Comput.* **4** (2008) 435, <https://doi.org/10.1021/ct700301q>
 14. D. Beeman, Some multistep methods for use in molecular dynamics calculations, *J. Comput. Phys.* **20** (1976) 130, [https://doi.org/10.1016/0021-9991\(76\)90059-0](https://doi.org/10.1016/0021-9991(76)90059-0)
 15. S. Blazquez, M. M. Conde, and C. Vega, Scaled charges for ions: An improvement but not the final word for modeling electrolytes in water, *J. Chem. Phys.* **158** (2023) 054505, <https://doi.org/10.1063/5.0136498>
 16. I. V. Leontyev and A. A. Stuchebrukhov, Electronic continuum model for molecular dynamics simulations, *J. Chem. Phys.* **130** (2009) 085102, <https://doi.org/10.1063/1.3060164>
 17. I. V. Leontyev and A. A. Stuchebrukhov, Electronic Continuum Model for Molecular Dynamics Simulations of Biological Molecules, *J. Chem. Theory Comput.* **6** (2010) 1498-1508, <https://doi.org/10.1021/ct9005807>
 18. I. V. Leontyev and A. A. Stuchebrukhov, Electronic Polarizability and the Effective Pair Potentials of Water, *J. Chem. Theory Comput.* **6** (2010) 3153-3161, <https://doi.org/10.1021/ct1002048>
 19. I. V. Leontyev and A. A. Stuchebrukhov, Polarizable Mean-Field Model of Water for Biological Simulations with AMBER and CHARMM Force Fields, *J. Chem. Theory Comput.* **8** (2012) 3207, <https://doi.org/10.1021/ct300011h>
 20. S. Nosé, A molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble, *Mol. Phys.* **52** (1983) 255, <https://doi.org/10.1080/00268978400101201>
 21. W. Hoover, Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions, *Phys. Rev. A* **31** (1985) 1695, <https://doi.org/10.1103/physreva.31.1695>
 22. M. Parrinello and A. Rahman, Polymorphic transitions in single crystals: A new molecular dynamics method, *J. Appl. Phys.* **52** (1981) 7182, <https://doi.org/10.1063/1.328693>
 23. W. M. Haynes, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 95th ed. (CRC Press, 2014).
 24. I.-C. Yeh and G. Hummer, System-Size Dependence of Diffusion Coefficients and Viscosities from Molecular Dynamics Simulations with Periodic Boundary Conditions, *J. Phys. Chem. B* **108** (2004) 15873, <https://doi.org/10.1021/jp0477147>
 25. K. S. Pitzer, J. C. Peiper, and R. H. Busey, Thermodynamic Properties of Aqueous Sodium Chloride Solutions, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **13** (1984) 1-102, <https://doi.org/10.1063/1.555709>
 26. M. Laliberte and W. E. Cooper, Model for Calculating the Density of Aqueous Electrolyte Solutions, *J. Chem. Eng. Data* **49** (2004) 1141, <https://doi.org/10.1021/je0498659>
 27. Y. Marcus, Ionic radii in aqueous solutions, *Chem. Rev.* **88** (1988) 1475, <https://doi.org/10.1021/cr00090a003>
 28. A. L. Benavides, *et al.*, Estimating the solubility of 1:1 electrolyte aqueous solutions: the chemical potential difference rule, *Mol. Phys.* **115** (2017) 1301, <https://doi.org/10.1080/00268976.2017.1288939>
 29. Y. H. Li and S. Gregory, Diffusion of ions in sea water and in deep-sea sediments, *Geochim. Cosmochim. Acta* **38** (1974) 703, [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(74\)90145-8](https://doi.org/10.1016/0016-7037(74)90145-8)
 30. K. J. Muller and H. G. Hertz, A Parameter as an Indicator for Water-Water Association in Solutions of Strong Electrolytes, *J. Phys. Chem.* **100** (1996) 1256, <https://doi.org/10.1021/jp951303w>
 31. V. M. Trejos *et al.*, Further extension of the Madrid-2019 force field: Parametrization of the NO⁻ 4 and NH⁻ 4 ions., *J. Chem. Phys.* **159** (2023) 224501, <https://doi.org/10.1063/5.0177363>

32. A. P. de la Luz, La importancia de la metodología en el desarrollo de campos de fuerza utilizados en Dinámica Molecular., Contactos, *Revista de Educación en Ciencias e Ingeniería* **136** (2024) 58.
33. D. Frenkel and B. Smit, Understanding molecular simulation: from algorithms to applications, 2nd ed. (San Diego: Academic Press, 2002).
34. I. Nezbeda, F. Moučka, and W. R. Smith, Recent progress in molecular simulation of aqueous electrolytes: force fields, chemical potentials and solubility, *Mol. Phys.* **114** (2016) 1665, <https://doi.org/10.1080/00268976.2016.1165296>
35. I. S. Joung and T. E. Cheatham, Determination of alkali and halide monovalent ion parameters for use in explicitly solvated biomolecular simulations., *J. Phys. Chem. B.* **112** (2008) 9020, <https://doi.org/10.1021/jp8001614>
36. J. Alejandre and J.-P. Hansen, Ions in water: From ion clustering to crystal nucleation, *Phys. Rev. E* **76** (2007) 061505, <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.76.061505>
37. J. Alejandre *et al.*, The short range anion-H interaction is the driving force for crystal formation of ions in water, *J. Chem. Phys.* **130** (2009) 174505, <https://doi.org/10.1063/1.3124184>
38. T. Martinek *et al.*, Calcium ions in aqueous solutions: Accurate force field description aided by ab initio molecular dynamics and neutron scattering, *J. Chem. Phys.* **148** (2018) 222813, <https://doi.org/10.1063/1.5006779>
39. E. Wernersson and P. Jungwirth, Effect of Water Polarizability on the Properties of Solutions of Polyvalent Ions: Simulations of Aqueous Sodium Sulfate with Different Force Fields., *J. Chem. Theory Comput.* **6** (2010) 3233, <https://doi.org/10.1021/ct100465g>
40. E. Pluhařová, P. E. Mason, and P. Jungwirth, Ion Pairing in Aqueous Lithium Salt Solutions with Monovalent and Divalent Counter-Anions., *J. Phys. Chem.* **117** (2013) 117, <https://doi.org/10.1021/jp402532e>
41. S. Kim *et al.*, Self-Diffusion and Viscosity in Electrolyte Solutions, *J. Phys. Chem. B.* **116** (2012) 12007, <https://doi.org/10.1021/jp306847t>
42. Y. Yao, M. L. Berkowitz, and Y. Kanai, Communication: Modeling of concentration dependent water diffusivity in ionic solutions: Role of intermolecular charge transfer, *J. Chem. Phys.* **143** (2015) 241101, <https://doi.org/10.1063/1.4938083>
43. Z. Kann and J. Skinner, A scaled-ionic-charge simulation model that reproduces enhanced and suppressed water diffusion in aqueous salt solutions, *J. Chem. Phys.* **141** (2014) 1045007, <https://doi.org/10.1063/1.4894500>