

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.

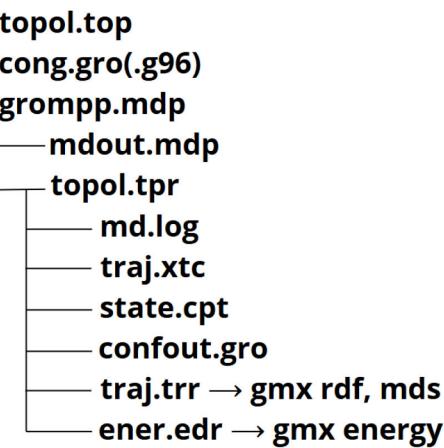


FIGURE 1. Organigrama de archivos empleados en una simulación de DM para iones en solución.

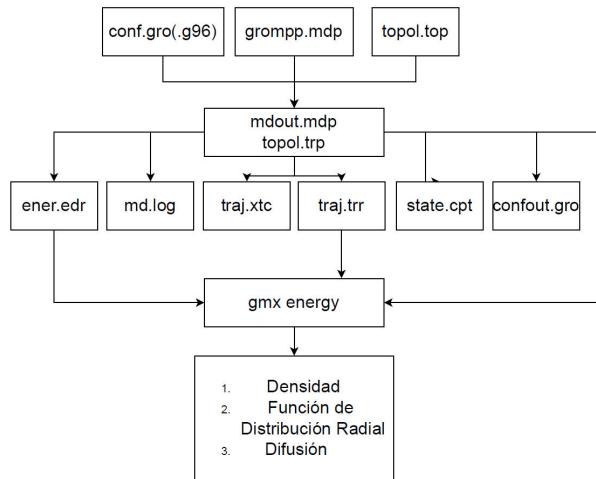


FIGURE 2. Diagrama de bloques típico donde se muestra la secuencia de pasos en una simulación de dinámica molecular para un sistema de agua con iones.

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.

FILE	water_sal	END
POSITION		
1 water OW1	1 0.534809349 2.050946058 1.796834387	684 Cl 1 2349 0.780836322 1.878635503 2.218069078
1 water HW2	2 0.893345733 1.995018842	685 Cl 1 2350 0.613792365 2.818756068 2.708864579
3 water HW3	3 0.893345733 1.995018842	686 Cl 1 2401 2.294316834 1.027919357 0.000000000
1 water MW4	4 0.543181093 2.050946058	687 Cl 1 2352 0.613792365 2.818756068 2.718250503
2 water OW1	5 1.598017698 1.246557131	688 Cl 1 2483 0.133638822 1.321248276 0.462499888
2 water HW2	6 1.019273823 1.489523985	689 Cl 1 2484 0.194686778 1.213724707 1.242980147
2 water HW3	7 1.019273823 1.489523985	690 Cl 1 2485 0.277844762 0.527371373 0.181805962
3 water MW4	8 1.019273823 1.489523985	691 Cl 1 2486 0.280642380 0.527371373 0.181805962
3 water OW1	9 2.260502022 1.186597747	692 Cl 1 2487 0.453622398 0.319817916 0.262024798
3 water HW2	10 2.277252320 1.186597747	693 Cl 1 2488 0.455557315 0.579977187 0.192349881
3 water HW3	11 2.277252320 1.186597747	694 Cl 1 2489 2.748273496 0.57820187 0.219822253
4 water MW4	12 2.277252320 1.186597747	695 Cl 1 2490 1.000000000 0.495717080 2.346896501
4 water HW1	13 2.277252320 1.186597747	696 Cl 1 2491 1.000000000 0.495717080 2.346896501
5 water MW3	14 1.776273590 1.911753551	697 Cl 1 2492 1.000000000 0.495717080 2.346896501
5 water HW2	15 1.986879152 1.988855333	698 Cl 1 2493 0.887847145 0.158805959 2.241079779
4 water MW4	16 1.766483333 1.959801336	699 Cl 1 2494 0.887847145 0.158805959 2.241079779
5 water OW1	17 0.307497970 0.238162573	700 Cl 1 2495 0.127994518 0.338193162 2.083565511 1.715601787
5 water MW2	18 0.307497970 0.238162573	701 Cl 1 2496 0.127994518 0.338193162 2.083565511 1.715601787
5 water MW3	19 0.888801862 0.137989213	702 Cl 1 2497 0.127994518 0.338193162 2.083565511 1.715601787
5 water MW4	20 0.912318412 0.217957449	703 Cl 1 2498 0.127994518 0.338193162 2.083565511 1.715601787
6 water OW1	21 0.713980790 0.377987079	704 Cl 1 2499 0.217957449 0.217957449 0.217957449 0.217957449
6 water HW2	22 0.713980790 0.377987079	705 Cl 1 2500 0.217957449 0.217957449 0.217957449 0.217957449
7 water MW1	23 0.779433838 0.780043848	706 Cl 1 2501 0.217957449 0.217957449 0.217957449 0.217957449

FIGURE 4. Ejemplo de archivo *conf.g96* para un sistema de 555 moléculas de agua, 50 de sodio y 50 de cloro. En la imagen izquierda vemos el inicio del archivo y en la derecha la parte final del archivo.

en la imagen derecha se muestran las posiciones iniciales de las últimas moléculas de cloro; al final del archivo, se detallan las dimensiones de la caja simulada.

Finalmente, el archivo *grompp.mdp* contiene los parámetros de la simulación de DM. En este archivo se define el número de pasos de simulación, la frecuencia de muestreo para la medición de propiedades, la temperatura y la presión del sistema, entre otros parámetros relevantes. Un ejemplo de este archivo se presenta en la Fig. 5.

Una vez generados los tres archivos mencionados anteriormente, es necesario compilarlos para preparar la simulación. Para ello, se abre una terminal y, desde el directorio donde se encuentran estos archivos, se ejecuta el siguiente comando:

```
gmx_dgrompp -fgrompp.mdp -ccfg.g96 -p topol.top
```

Este comando procesa los archivos de entrada y genera los archivos necesarios para ejecutar la simulación en GROMACS. En la Fig. 6 se muestra un ejemplo de su ejecución en la terminal.

```

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-grps        = 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:

- ener.edr*, que almacena datos energéticos y de presión a lo largo de la simulación,
- md.log*, que registra información detallada sobre el proceso de simulación,
- 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/alannde/Documentos/Cajas_Graphs_IonsWater/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

16

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

Statistics over 1000000 steps [ 0.0000 through 20000.0000 ps ], 1 data sets
All statistics are over 100001 points

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

```

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

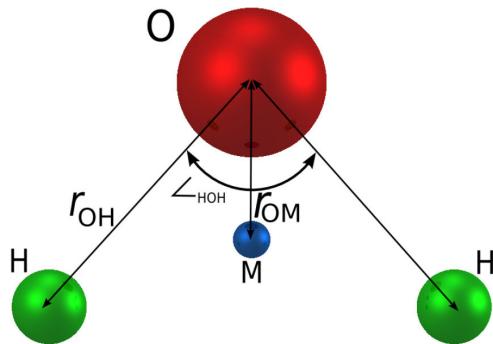


FIGURE 9. Modelo de agua TIP4P/2005 [12]. El oxígeno es representado por una esfera roja y por la presencia de cargas parciales q_H representadas por esferas verdes en los átomos de hidrógeno y una carga q_M representada por una esfera azul en el punto virtual M .

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)
$q_{Na} = q_k = q_{Li} = 0.85$,		$q_{Mg} = q_{Ca} = 1.70$
$q_{Cl} = -0.85$, $q_S = 0.90$,		$q_{O_S} = -0.65$, and
$q_H = -q_{M/2} = -0.5564$		
Geometría para H ₂ O		Geometría para S _{O₄}
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.

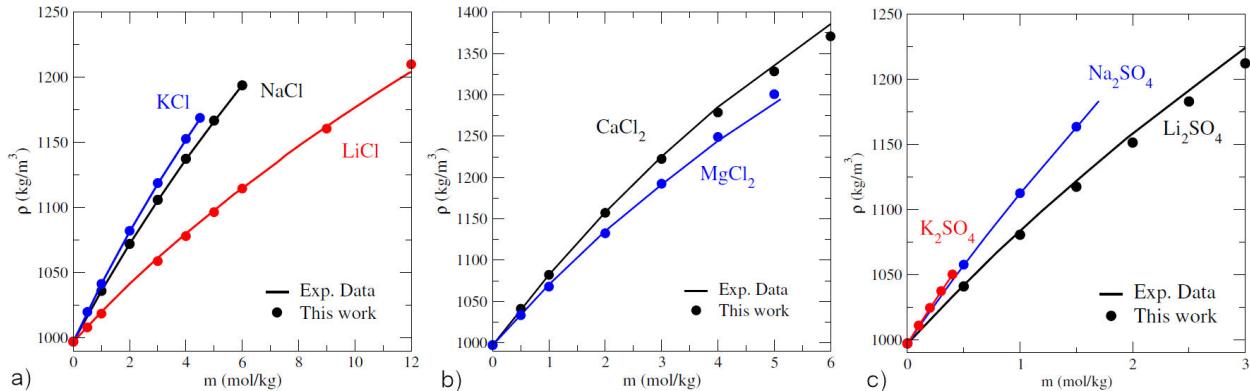


FIGURE 10. Densidad como función de la molalidad para soluciones acuosas a $T = 298.15$ K y a $P = 1$ bar. Las líneas continuas son los datos experimentales tomados de las Refs.[25,26] Panel a): Soluciones electrolíticas de NaCl, KCl y LiCl. Panel b): Soluciones electrolíticas de CaCl₂ y MgCl₂. Panel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

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

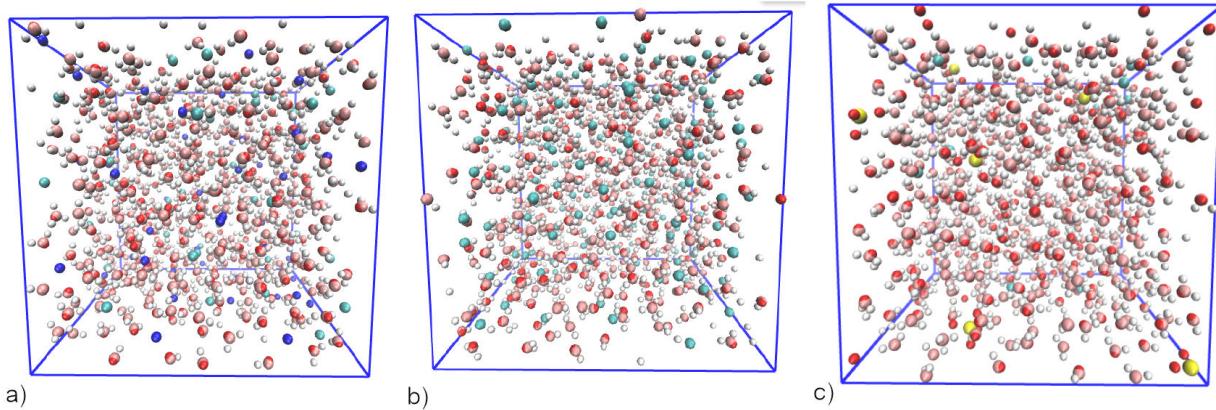


FIGURE 11. Configuración y posición de las partículas en una caja de simulación. Panel (a): Cloruro de sodio (NaCl) 5 m, Panel (b): Cloruro de litio (LiCl) 9 m, y Panel (c): Sulfato de potasio (K_2SO_4) 0.6 m. Todos los sistemas se encuentran a una temperatura de $T = 298.15$ K y a $P = 1$ bar.

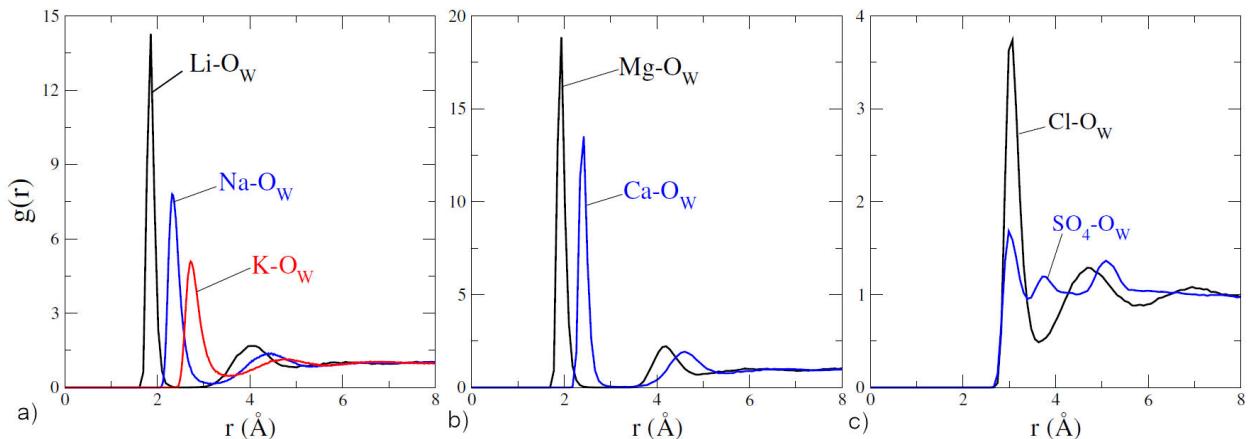


FIGURE 12. Función de distribución radial de cationes y aniones con respecto al oxígeno del agua (O_W) a $T = 298.15$ K y $P = 1$ bar Panel a): Iones monovalentes de Li^+ , Na^+ y K^+ a 1 m, Panel b): Iones divalentes de Mg^{+2} , Ca^{+2} a 1 m y Panel c): Aniones SO_4^{-2} y Cl^- a 3 m.

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 approxima-

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 $d_{c-\text{OW}}$ y $d_{a-\text{OW}}$ 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	$d_{c-\text{OW}}$ (Å)	$d_{a-\text{OW}}$ (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_2SO_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_2SO_4	1.0	0.370	5.70 (6.0)	12.89 (6.4 – 8.1)	2.32 (2.41 – 2.50)	3.15 (–)
K_2SO_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 $d_{c-\text{OW}}$ y $d_{a-\text{OW}}$, 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

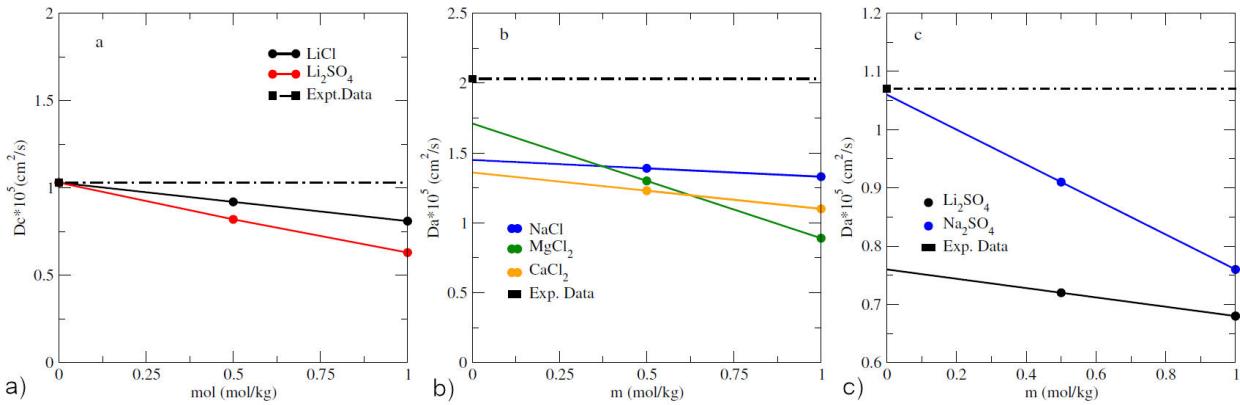


FIGURE 13. Coeficientes de auto-difusión para soluciones acuosas a $T = 298.15$ K y a $P = 1$ bar, a diferentes molalidades (círculos) comparado con datos experimentales a dilución infinita obtenidos de [29]. a) Coeficientes de auto-difusión de cationes de litio, b) Coeficientes de auto-difusión de aniones 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 $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$) para soluciones acuosas a $T = 298.15\text{K}$ 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 porpouse 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) 104507, <https://doi.org/10.1063/1.4894500>