

PSE Molekulardynamik - Entwicklung eines Molekulardynamik-Simulators

Molekulardynamik-Simulation: Unit-Tests; Lennard-Jones-Potential

Wolfgang Eckhardt

4. November 2011



Übersicht

Unit-Tests

Das Lennard-Jones-Potential

Unit Tests: Warum?

Unit Tests: Warum?

- Sicherstellen, dass Code gemäß Spezifikation funktioniert. Typischerweise:
 - Programmieren
 - Ausgabe von Werten mittels printf()
 - Ausprobieren des Codes für ein paar Standardfälle
 - Debuggen, Einfügen von etwas mehr printf()-statements
 - Löschen der Printf(s)
- “Ausprobieren“ reicht nicht
- isoliertes Testen der Implementierung
- Verhindern dass bestehende Funktionalität gebrochen wird (Whac-A-Mole: Maulwurf-Spiel)
- Testen der Performance von Implementierungen
- Dokumentation

Empfehlenswerte Lektüre:

Pragmatic Unit Testing in Java with JUnit; Andy Hunt, Dave Thomas; 2003

Unit Tests: Finden von Tests

Right BICEP

- **Right**
- **Boundary conditions** (siehe nächste Folie):
u.a. falsche / Unerlaubte / fehlende Werte
- **Inverse operation**:
z.B. $\text{sqrt}(x) = x^2$
- **Cross-Check / Gegenprobe**:
evtl. gegen alternative Implementierung testen
- **Error conditions**:
Fehlersituationen provozieren
- **Performance**

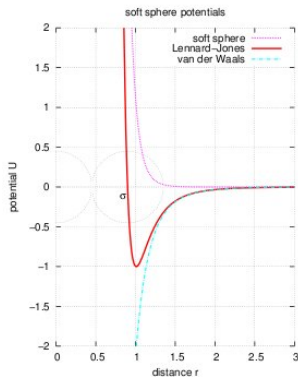
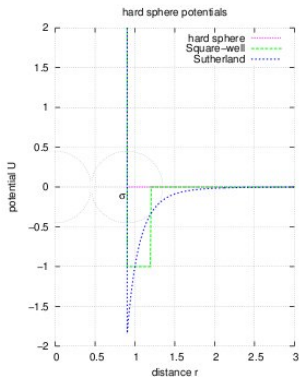
Unit Tests: Grenzfälle für Testfälle

CORRECT

- **Conform:**
Format von Eingaben?
- **Order / Reihenfolge von Daten?**
z.B. Werte in Arrays, sortiert vs. unsortiert
- **Range / Wertebereich**
Wertebereiche von Variablen (z.B. Alter);
Verzweigungen / Schleifendurchläufe
- **Relation / Beziehungen:**
Externe Abhängigkeiten, Vorbedingungen
- **Existence von Werten:**
0 oder NULL-Werte
- **Cardinality:**
Um z.B. Off-By-One Fehler zu finden
- **Time**

Intermolecular Two-Body Potentials

Aus: Folien zu Algorithms of Scientific Computing II



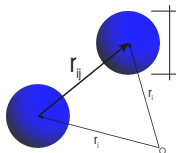
Intermolecular Two-Body Potentials

- hard sphere potential: $U_{HS}(r_{ij}) = \begin{cases} \infty & \forall r_{ij} \leq d \\ 0 & \forall r_{ij} > d \end{cases}$
Force: Dirac Funktion
- soft sphere potential: $U_{SS}(r_{ij}) = \epsilon \left(\frac{\sigma}{r_{ij}}\right)^n$
- Square-well potential: $U_{SW}(r_{ij}) = \begin{cases} \infty & \forall r_{ij} \leq d_1 \\ -\epsilon & \forall d_1 < r_{ij} < d_2 \\ 0 & \forall r_{ij} \geq d_2 \end{cases}$
- Sutherland potential: $U_{Su}(r_{ij}) = \begin{cases} \infty & \forall r_{ij} \leq d \\ \frac{-\epsilon}{r_{ij}^6} & \forall r_{ij} > d \end{cases}$
- Lennard Jones potential
- van der Waals potential $U_W(r_{ij}) = -4\epsilon\sigma^6 \left(\frac{1}{r_{ij}}\right)^6$
- Coulomb potential: $U_C(r_{ij}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i q_j}{r_{ij}}$

ϵ = energy parameter

σ = length parameter (corresponds to atom diameter, cmp. van der Waals radius)

Lennard Jones Potential



- Lennard Jones potential: $U_{LJ}(r_{ij}) = \alpha \epsilon \left(\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^n - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^m \right)$

with $n > m$ and $\alpha = \frac{1}{n-m} \left(\frac{n^n}{m^m} \right)^{\frac{1}{n-m}}$

- continuous and differentiable (C^∞), since $r_{ij} > 0$
- LJ 12-6 potential

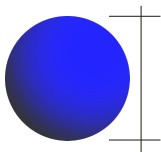
$$U_{LJ}(r_{ij}) = 4\epsilon \left(\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right)$$

- $m = 6$: van der Waals attraction (van der Waals potential)
- $n = 12$: Pauli repulsion (softsphere potential): heuristic
- application: simulation of inert gases (e.g. Argon)
- force between 2 molecules:

$$F_{ij} = -\frac{\partial U(r_{ij})}{\partial r_{ij}} = \frac{24\epsilon}{r_{ij}} \left(2 \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right)$$

- very fast fade away \Rightarrow short range ($m = 6 > 3 = d$ dimension)

LJ Atom-Interaction Parameters



atom	ϵ [$1.38066 \cdot 10^{-23} \text{ J}$] ^a	σ [10^{-1} nm] ^b
H	8.6	2.81
He	10.2	2.28
C	51.2	3.35
N	37.3	3.31
O	61.6	2.95
F	52.8	2.83
Ne	47.0	2.72
S	183.0	3.52
Cl	173.5	3.35
Ar	119.8	3.41
Br	257.2	3.54

^aBoltzmann-constant: $k_B := 1.38066 \cdot 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}}$

^b $10^{-1} \text{ nm} = 1 \text{ \AA}$ (Ångström)

ϵ = energy parameter

σ = length parameter (cmp. van der Waals radius)

→ parameter fitting to real world experiments