

Przejście molekularny → atomowy wodór: optymalizacja bazy jednocząstkowej w metodzie EDABI

Andrzej P. Kądziaława^{1*}, Andrzej Biborski², Józef Spałek^{1,2}

¹Instytut Fizyki im. Mariana Smoluchowskiego, Uniwersytet Jagielloński

²Akademickie Centrum Materiałów i Nanotechnologii, Akademia Górniczo-Hutnicza



*kadzielawa@th.if.uj.edu.pl

Katowice, 12 Czerwca 2015



NATIONAL SCIENCE CENTRE

Plan

- 1 Wstęp
 - Izolatory Motta
 - Kryształy Molekularne i Układy Molekuł
 - Układy wodorowe – metalizacja
- 2 Modelowanie
 - Oddziaływania
 - Dostępne metody
 - Exact Diagonalization Ab Initio (EDABI)
 - Obliczenia numeryczne
 - Dostępne składowe modelowania
- 3 Łańcuch molekularny $(H_2)_n$
 - Model
 - Wyniki
- 4 Skalowanie i analiza wydajnościowa
 - Analiza zbieżności
 - Prawo Amdahla
 - Wydajność rozwiązania Process-Pool
 - Efektywne przyspieszenie
- 5 Podsumowanie

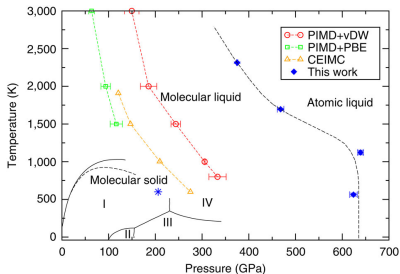
Izolatory Motta

- tlenki metali przejściowych
- *izolator vs przewodnik – doświadczenie vs teorie pasmowe*
- model uśrednionego oddziaływania niepoprawny (Mott & Peierls 1937)
- konieczność jawnego uwzględnienia oddziaływania elektron–elektron

Kryształy Molekularne

- bazę struktury krystalicznej stanowią molekuly
- wiązania pomiędzy molekułami mają charakter sił van der Waalsa (sił Londona)
- kryształy gazów szlachetnych, związków nieorganicznych np. CO_2
- **wodór, kryształy molekularne H_2**

Metalizacja wodoru



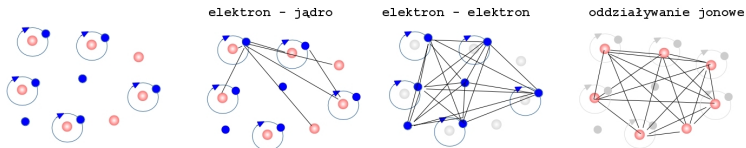
G. Mazzola, S. Yunoki and S. Sorella, *Nature Communications* 5, 3487, (2014)

Stan metaliczny wodoru przewidywany jest w ekstremalnie wysokich ciśnieniach (Wigner & Huntington 1935). W fazie tej przewiduje się istnienie stanu nadprzewodzącego w temperaturach pokojowych (Ashcroft). Diagram fazowy $p - T$ nie jest jednak w pełni znany ze względu na brak ewidencji eksperymentalnej a wyniki badań teoretycznych są często ze sobą sprzeczne.

Opis układu

Układ

System cząstek – elektronów i jąder atomowych – oddziaływujących ze sobą



Założenie

Przybliżenie Borna–Oppenheimera – całkowita f. falowa jest iloczynem elektronowej oraz jądrowej f. falowej

Hamiltonian

Szukany jest stan podstawowy układu danego poprzez hamiltonian:

$$\mathcal{H} = - \sum_i \nabla_i^2 - \sum_{ij} \frac{2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{ij} \frac{2}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|}$$
$$\mathcal{H}\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3, \dots, \mathbf{x}_N) = E_G \Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3, \dots, \mathbf{x}_N)$$

$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3, \dots, \mathbf{x}_N)$ jest N cząstkową, zantysymetryzowaną funkcją falową

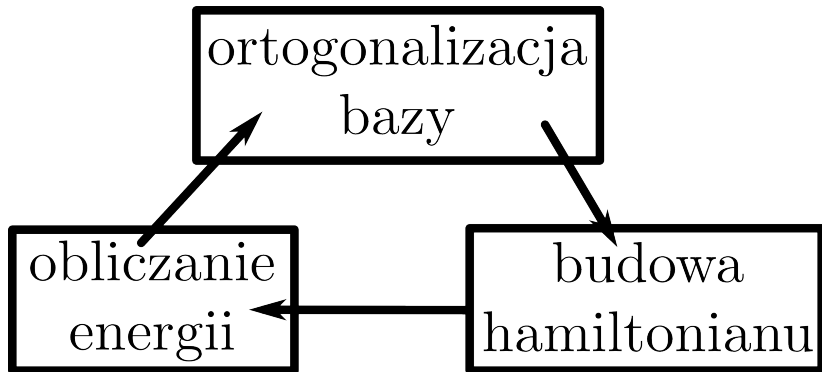
Wybrane metody typu *ab-initio*

- Teoria Funkcjonału Gęstości (DFT):
LDA + U, GGA + U, DFT-d
 - Dynamic Mean Field Theory
+ LDA (DMFT + LDA)
 - Metoda Hartree-Focka (RHF/UHF)
 - Configuration Interaction (CI)
 - **Exact Diagonalization Ab Initio (EDABI)**
- } Double counting problem
- } f. falowa jako pojedynczy wyznacznik Slatera
- } "dokładne" małe układy

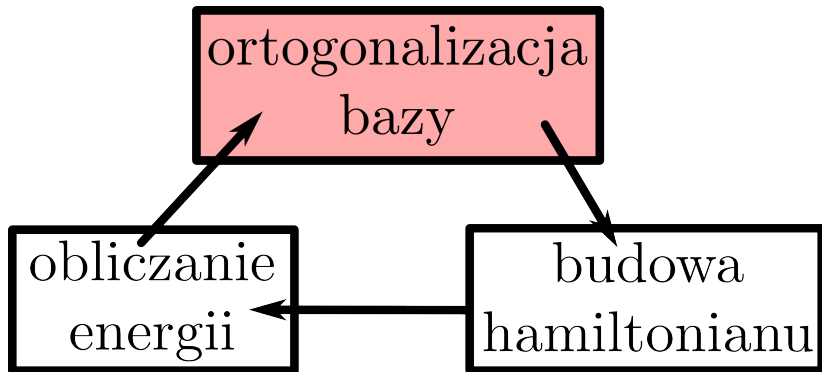
Exact Diagonalization Ab Initio (EDABI) - krótko

EDABI to wariacyjna metoda typu *ab-initio* w której optymalizowane są jednocząstkowe, zlokalizowane funkcje falowe a układ opisany jest poprzez Hamiltonian dany w formalizmie II kwantyzacji (w reprezentacji liczby obsadzeń).

Exact Diagonalization Ab Initio (EDABI)



Exact Diagonalization Ab Initio (EDABI)



Baza jednocząstkowa i procedura

Baza jednocząstkowa

Niech baza jednocząstkowych f. falowych w_i wyraża się poprzez rozwinięcie w orbitalach Slatera ψ_i^α :

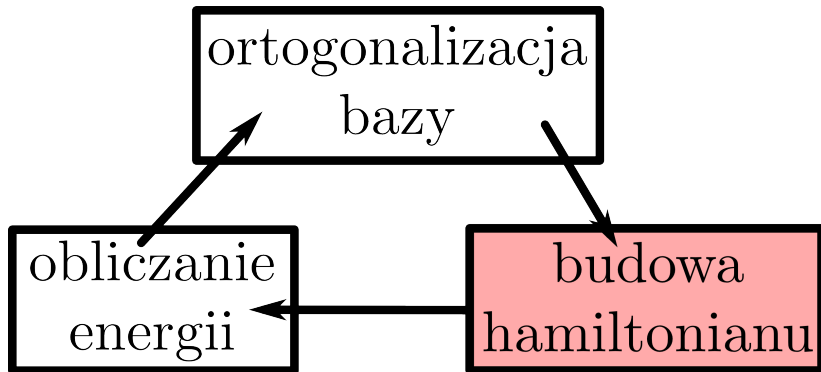
$$\langle w_{\pi_i(j)}^\alpha(\mathbf{r}) | w_i^{\alpha'}(\mathbf{r}) \rangle = \delta_{i\pi_i(j)} \delta_{\alpha\alpha'},$$
$$w_i^\alpha(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) = w_i^\alpha(\mathbf{r}) = \sum_{j=0}^Z \sum_{\check{\alpha}} \beta_j^{\check{\alpha}} \psi_{\pi_i(j)}^{\check{\alpha}}(\mathbf{r}),$$

gdzie π_i jest funkcją mapującą Z sąsiadów węzła (atomu/ionu) i , oraz $\pi_i(0) = i$.

Dostępne metody

- metoda Löwdina (układy skończone)
- metoda form kwadratowych (układy nieskończone)

Exact Diagonalization Ab Initio (EDABI)



Hamiltonian

$$\mathcal{H} = \sum_{\sigma, i, j} t_{ij} \hat{c}_{i\sigma}^\dagger \hat{c}_{j\sigma} + \sum_{\substack{i, j, k, l \\ \sigma, \sigma'}} V_{ijkl} \hat{c}_{i\sigma}^\dagger \hat{c}_{j\sigma'}^\dagger \hat{c}_{l\sigma} \hat{c}_{k\sigma} + \mathcal{H}_{\text{ext}} + \mathcal{V}_{c-c}$$

$$\{\hat{c}_{i\sigma}^\dagger, \hat{c}_{j\bar{\sigma}}^\dagger\} \equiv \{\hat{c}_{i\sigma}, \hat{c}_{j\bar{\sigma}}\} \equiv 0 \quad \text{oraz} \quad \{\hat{c}_{i\sigma}^\dagger, \hat{c}_{j\bar{\sigma}}\} \equiv \delta_{ij} \delta_{\sigma\bar{\sigma}},$$

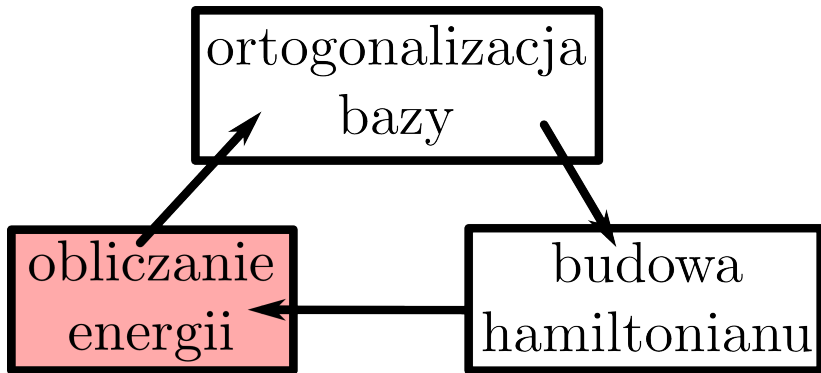
Parametry mikroskopowe

Parametry mikroskopowe jako odpowiednie całki jednocząstkowych zlokalizowanych funkcji falowych:

$$t_{ij} = \left\langle w(\mathbf{r})_i \left| -\nabla^2 - \sum_{k=1}^n \frac{2}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_k|} \right| w(\mathbf{r})_j \right\rangle$$

$$V_{ijkl} = \left\langle w(\mathbf{r})_i w(\mathbf{r}')_j \left| \frac{2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right| w(\mathbf{r}')_k w(\mathbf{r})_l \right\rangle$$

Exact Diagonalization Ab Initio (EDABI)



Stan N cząstkowy w II kwantyzacji

Stany bazowe w przestrzeni Focka wygodnie wybrać jako:

$$|\Phi_k\rangle = \prod_{i \in \Omega_{\uparrow k}} \hat{c}_{i\uparrow}^\dagger \prod_{j \in \Omega_{\downarrow k}} \hat{c}_{j\downarrow}^\dagger |0\rangle, \langle \Phi_k | \Phi_l \rangle = \delta_{kl}$$

przykładowo:

$$|\Phi\rangle = \underbrace{|0, 1, \dots, 1\rangle}_{\text{spin } \uparrow} \otimes \underbrace{|1, 0, \dots, 1\rangle}_{\text{spin } \downarrow} = \hat{c}_{2\uparrow}^\dagger \cdots \hat{c}_{N\uparrow}^\dagger \hat{c}_{1\downarrow}^\dagger \cdots \hat{c}_{N\downarrow}^\dagger |0\rangle,$$

stan N cząstkowy ma więc postać:

$$|\Psi\rangle_N = \mathcal{N} \sum_k A_k |\Phi_k\rangle$$

Procedura

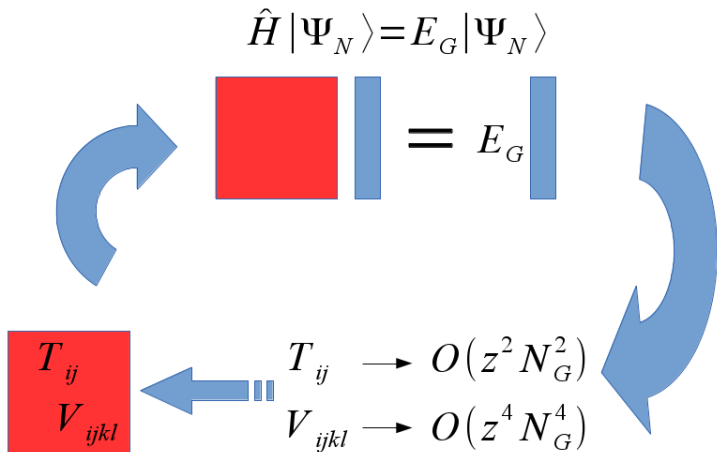
Rdzeń metody: ponieważ hamiltonian zależy jawnie od $\{\{T_{ij}\}, \{V_{ijkl}\}\}$, zależy on również od $\{w_i^\alpha\}$, tak więc stan podstawowy jest odnajdowany poprzez diagonalizację hamiltonianu danego jako macierz zapisana w bazie N -cząstkowej przestrzeni Focka:

$$H_N = \langle \Phi_k | \mathcal{H} | \Phi_l \rangle$$

wraz z optymalizacją ze względu na parametry wariacyjne $\{\alpha\}$:

$$E_G \left[\{w_i^{(\alpha)}\} \right] = \langle \Psi_N | H_N^\alpha | \Psi_N \rangle$$

Procedura



Superkomputer TERA-ACMiN

Wyposażenie

- 5 szaf typu *rack*
- 96 węzłów obliczeniowych
- 2× procesor Intel Xeon/
węzeł (8 rdzeni każdy)
- interfejs InfiniBand 4X
QDR
- 16 × 2 akceleratory
NVIDIA Tesla
- macierz dyskowa 288TB

[http://acmin.agh.edu.pl/
index.php/pl/
aparatura-b/cen-komp](http://acmin.agh.edu.pl/index.php/pl/aparatura-b/cen-komp)



Moc

Całkowita teoretyczna moc
obliczeniowa: 31TFlops

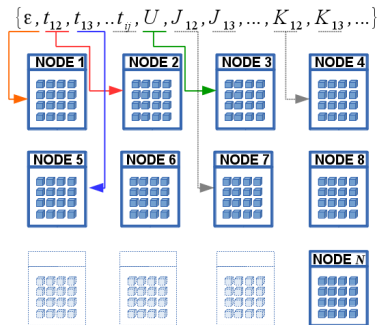
Pomysł:

Liczenie całek jest kosztowne
- zrównoleglenie?

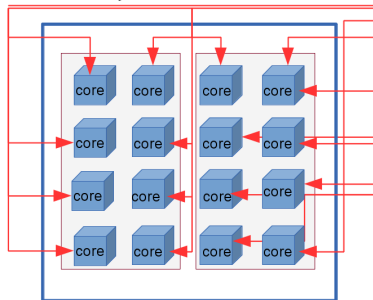
Idea - równoleglenie dwuetapowe

Niezależność

Każda z całek może być liczona niezależnie - nie ma konieczności wymiany informacji (komunikacji).

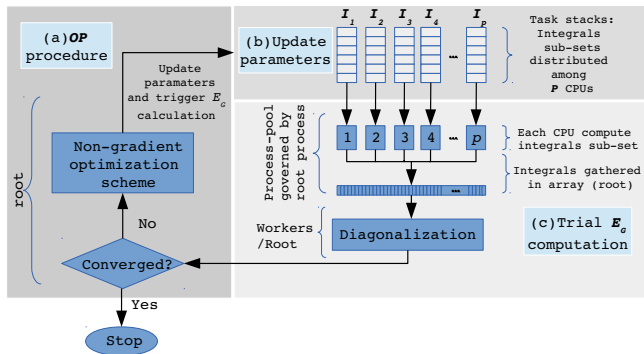


$$\langle w_i(\mathbf{r}) w_j(\mathbf{r}') | \hat{V} | w_k(\mathbf{r}) w_l(\mathbf{r}') \rangle$$



Rozwiązanie "process-pool"

Procedura minimalizacyjna (działająca w pojedynczym procesie) korzysta z rozwiązania nazywanego przez nas *process-pool*, zaimplementowanego przy pomocy *MPI* (Message Passing Interface)



Software QMT



QMT

Aktualnie rozwijany jest kod pod nazwą QMT
(Quantum Metallization Tools)
bitbucket.org/azja/qmt

Atomowe ZOO

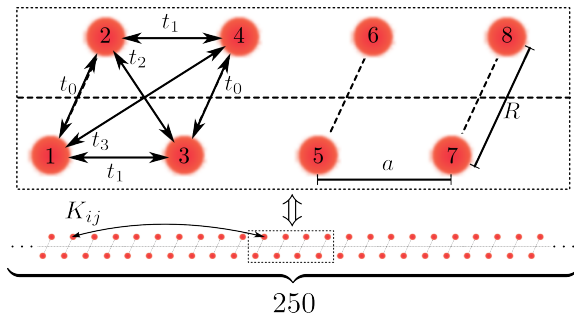
	orbitale	E_G	E_1^{jon}	E_2^{jon}	E_3^{jon}	E_4^{jon}
<i>H</i>	1 <i>s</i>	-0.999				
<i>He</i>	1 <i>s</i> , 2 <i>s</i> , 2 <i>p</i>	-5.796				
<i>Li</i>	1 <i>s</i> , 2 <i>s</i> , 2 <i>p</i>	-14.827	0.377	5.450	9.000	
<i>Be</i>	1 <i>s</i> , 2 <i>s</i> , 2 <i>p</i>	-29.046	0.564	1.287	11.195	16.000
<i>B</i>	1 <i>s</i> , 2 <i>s</i> , 2 <i>p</i>	-49.153	0.947			
<i>C</i>	1 <i>s</i> , 2 <i>s</i> , 2 <i>p</i> , 3 <i>s</i> , 3 <i>p</i>	-75.166				

Wszystkie wartości podane są w Rydbergach (Ry).

Atomowe ZOO

	orbitale	ΔE_G	ΔE_1^{jon}	ΔE_2^{jon}	ΔE_3^{jon}	ΔE_4^{jon}
<i>H</i>	1 <i>s</i>	0,05%				
<i>He</i>	1 <i>s</i> , 2 <i>s</i> , 2 <i>p</i>	0,19%				
<i>Li</i>	1 <i>s</i> , 2 <i>s</i> , 2 <i>p</i>	0,86%	4,87%	1,97%	0,0025%	
<i>Be</i>	1 <i>s</i> , 2 <i>s</i> , 2 <i>p</i>	0,99%	17,69%	3,85%	1,03%	0,013%
<i>B</i>	1 <i>s</i> , 2 <i>s</i> , 2 <i>p</i>	0,33%	55,27%			
<i>C</i>	1 <i>s</i> , 2 <i>s</i> , 2 <i>p</i> , 3 <i>s</i> , 3 <i>p</i>	0,72%				

Łańcuch $(H_2)_n$



Oczekiwania i założenia

- spójny opis układu – poprawna asymptotyka (energia molekuly H_2 , energia dysocjacji)
- jeden elektron na węzeł (tzw. *half-filling*) $N = n$ gdzie n to liczba jąder
- uwzględniamy tylko stany elektronowe $1s$

Stan N elektronowy

$$|\Psi\rangle_N = \mathcal{N} \left(A_1 \left| \begin{array}{c} \uparrow\downarrow \quad \uparrow\downarrow \\ \uparrow\downarrow \quad \downarrow \end{array} \right\rangle + A_2 \left| \begin{array}{c} \uparrow\downarrow \quad \downarrow \\ \downarrow \quad \uparrow\downarrow \end{array} \right\rangle + \dots \right)$$

$$|\Psi\rangle_N = \mathcal{N} (A_1 |1, 1, 1, 0, 0, 0\rangle \otimes |0, 1, 1, 0, 0, 1\rangle \\ + A_2 |1, 0, 0, 0, 0, 1\rangle \otimes |0, 1, 1, 1, 0, 1\rangle + \dots)$$

n	4^n	$N = n$	$N = n, S_{tot}^z = 0$
2	16	6	4
4	256	70	36
6	4096	924	400
8	65536	12870	4900
10	1048576	184756	63504
12	16777216	2704156	853776

Wymiar przestrzeni stanów w zależności od liczby uwzględnionych stanów jednocząstkowych $2n$

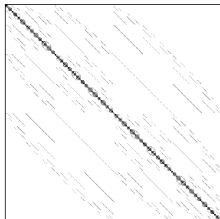
Diagonalizacja macierzy hamiltonianu

Diagonalizacja wykonywana jest metodą iteracyjną (metoda Lanczosa). Może być usprawniona poprzez wykorzystanie odpowiednich praw zachowania, jak

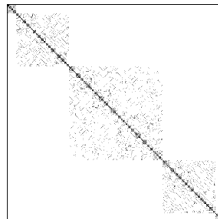
$$[\mathcal{H}, S_{tot}^z] = 0.$$

Stany bazowe można w takiej sytuacji posortować, tak aby hamiltonian miał macierz blokowo diagonalną.

not sorted



sorted



Funkcje orbitalne i całki

Baza funkcji

Orbitale Slatera przedstawiamy jako kombinację liniową gaussianów:

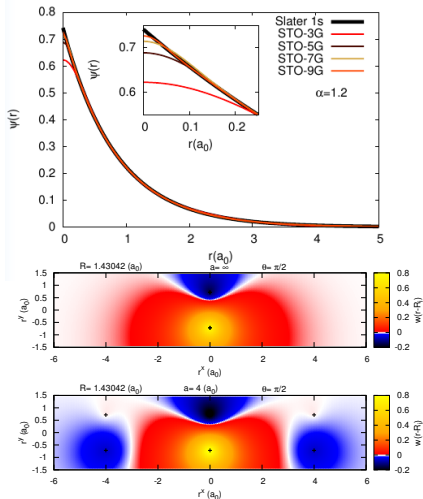
$$\Psi_i^{1s}(\vec{r}) \approx \sqrt{\frac{\alpha^3}{\pi}} e^{-\alpha|\vec{r}-\vec{a}_i|} \approx \alpha^{3/2} \sum_{a=0}^{N_G} \left(\frac{2\alpha^2\Gamma_a^2}{\pi}\right)^{3/4} e^{-\alpha^2\Gamma_a^2|\vec{r}-\vec{a}|^2}$$

Całki a rozwinięcie w gaussianach

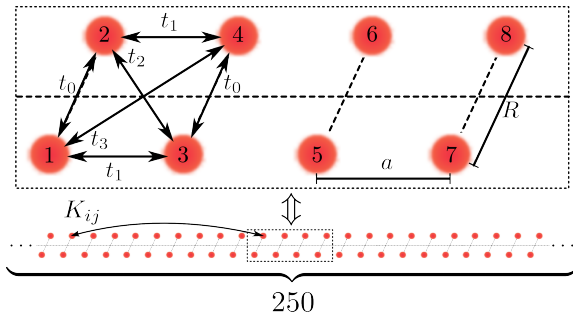
Przybliżenie f. orbitalnej przez skończone rozwinięcie w f. Gaussa ułatwia liczenie całek, w szczególności dwuciałowych.

Złożoność obliczeniowa

Wyznaczenie pojedynczej całki V_{ijkl} - złożoność $\mathcal{O}(z^4 N_G^4)$



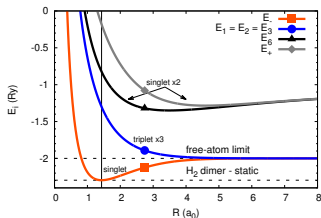
Funkcje $w_i(\vec{r})$ otrzymujemy stosując przybliżenie ciasnego wiązania.



Model łańcucha H_2 - liczba całek M rośnie liniowo z r_{cutoff}

Liczba całek

Uzwięględnienie oddziaływań do jak najdalszych sąsiadów jest bardzo istotne (zbieżność). W przypadku modelu łańcucha zbudowanego z trzech, periodycznie ułożonych molekuł H_2 jest to ok. **500 całek dwuciałowych!** Czas wyliczenia każdej $\propto z^4 \times N_G^4$, dla $z = 5$ i $N_G = 9$ jest to liczba operacji $\propto 10^{10}$ (read, sqrt, exp, a/b).

Molekuła H_2 

Wyniki

$$R_B = 1.43042(1.4010) a_0,$$

$$E_B = -2.2959(-2.3322) Ry,$$

$$E_{ZPM} = 0.024072(0.02) Ry.$$

New Journal of Physics

The open access journal at the forefront of physics

Institute of Physics

H_2 and $(H_2)_2$ molecules with an *ab initio* optimization of wave functions in correlated state: electron–proton couplings and intermolecular microscopic parameters

Andrzej P Kątcziński¹, Agata Bieleś², Marcello Acquaroni³,
Andrzej Bilborski⁴, Maciej M Maśka⁴ and Józef Spalek⁴

¹ Instytut Fizyki im. Mariana Smoluchowskiego, Uniwersytet Jagielloński, ulica Łojasiewicza 11, PL-30348 Kraków, Poland

² Instytut Fizyki, Uniwersytet Śląski, ulica Uniwersytecka 4, PL-40007 Katowice, Poland

³ Dipartimento di Fisica e Scienze della Terra dell'Università di Parma, I-43100 Parma, Italy

⁴ Akademia Centrum Materiałów i Nanotechnologii, AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, Al. Mickiewicza 30, PL-30059 Kraków, Poland

E-mail: kadcziaw@th.if.uj.edu.pl and spalek@if.uj.edu.pl

Received 19 August 2014, revised 4 November 2014

Accepted for publication 12 November 2014

Published 9 December 2014

New Journal of Physics **16** (2014) 123022

doi:10.1088/1367-2630/16/12/123022

Abstract

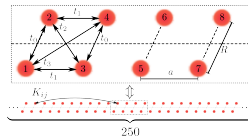
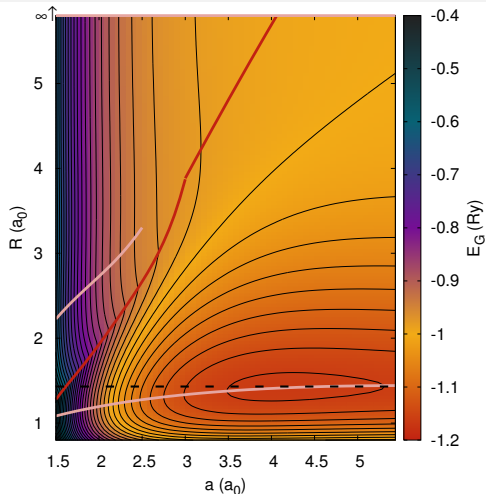
The hydrogen molecules H_2 and $(H_2)_2$ are analyzed with electronic correlations taken into account between the 1s electrons in an exact manner. The optimal single-particle Slater orbitals are evaluated in the correlated state of H_2 by combining their variational determination with the diagonalization of the full Hamiltonian in the second-quantization language. All electron–ion coupling constants are determined explicitly and their relative importance is discussed. Sizeable zero-point motion amplitude and the corresponding energy are then evaluated by taking into account the anharmonic contributions up to the ninth order in the relative displacement of the ions from their static equilibrium value. The applicability of the model to solid molecular hydrogen is briefly analyzed by calculating intermolecular microscopic parameters for the $2 \times H_2$ rectangular configuration, as well as its ground state energy.

Content from this work may be used under the terms of the [Creative Commons Attribution 3.0 licence](#). Any further distribution of this work must maintain attribution to the author(s) and the title of the work, journal citation and DOI.

New Journal of Physics **16** (2014) 123022
1367-2630/14/123022-08\$33.00

© 2014 IOP Publishing Ltd and Deutsche Physikalische Gesellschaft

Energia układu



Uwzględnienie
ciśnienia

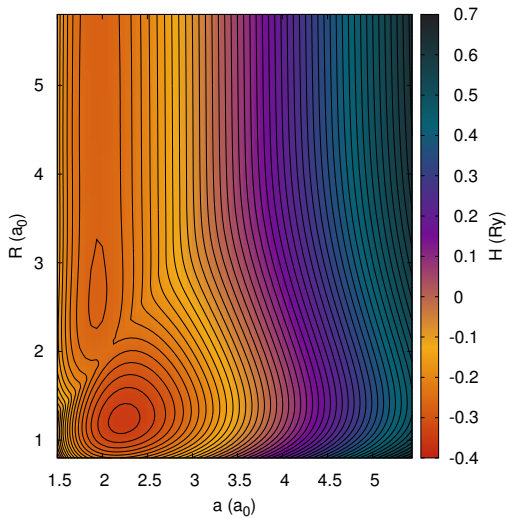
W 1 wymiarze

ciśnienie \Leftrightarrow siła

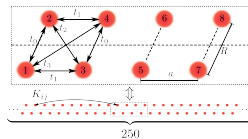
Funkcja stanu

$$H/\text{atom} \equiv E_G/\text{atom} + fa$$

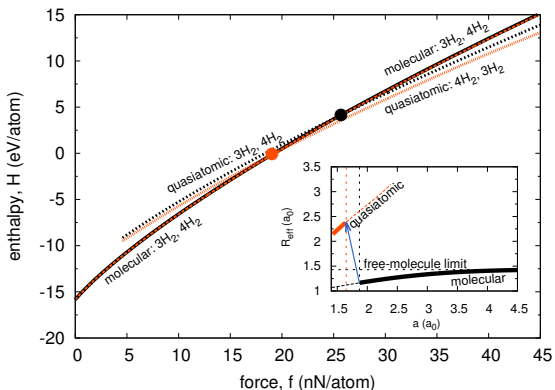
Entalpia układu



$$f = 12.358nN$$



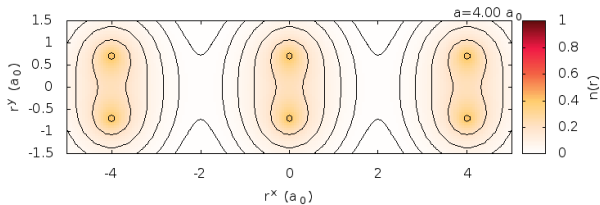
Entalpia w funkcji ciśnienia (siły)



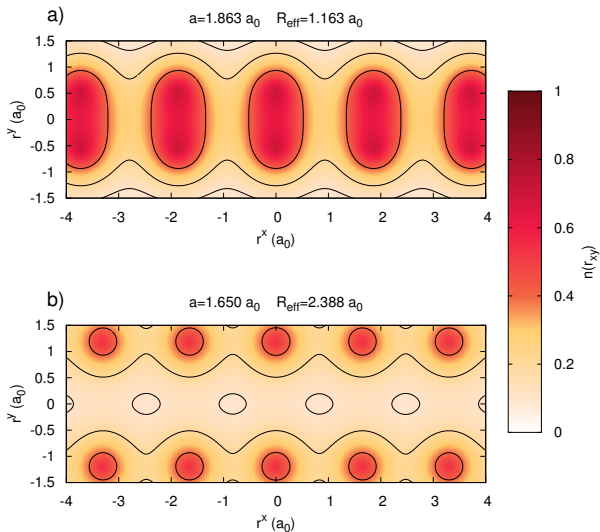
Szczegóły

APK, AB i JS arXiv:1506.03356 [cond-mat.str-el].

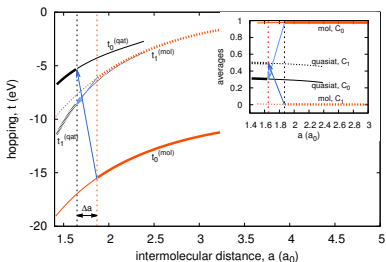
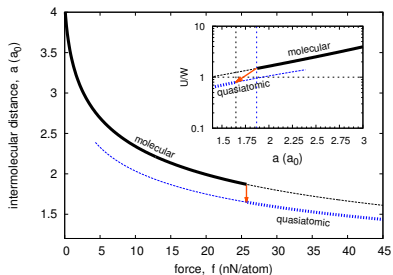
Gęstość elektronowa w funkcji odległości między molekułami



Gęstość elektronowa

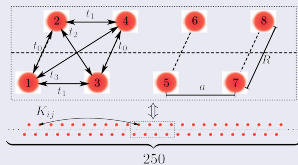


Natura przejścia



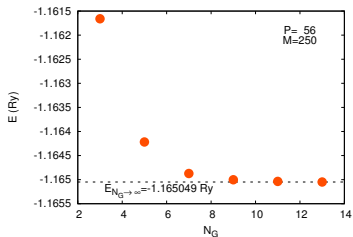
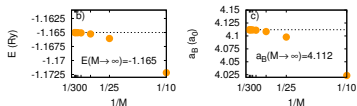
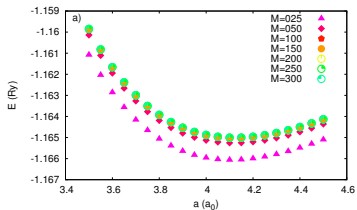
Przejście

Przy przejściu U/W zmienia się z 1.49 (w fazie molekularnej) na 0.79 (w fazie kwaziatomowej). Średnie $C_0 \equiv \langle \hat{c}_1^\dagger \hat{c}_2 \rangle$ i $C_1 \equiv \langle \hat{c}_1^\dagger \hat{c}_3 \rangle$ przechodzą od konfiguracji molekularnej $C_0 \approx 1$ $C_1 \approx 0$ do mieszanej (inset z prawej).



Zasięg oddziaływań i liczba gaussianów N_G Parametr zasięgu M

$$M \equiv \left\lfloor \frac{r_{cutoff}}{a} \right\rfloor$$



Obrane parametry

$$M = 250 \quad N_G = 9$$

Procedura minimalizacyjna - skalowanie i analiza wydajnościowa

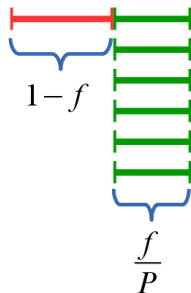
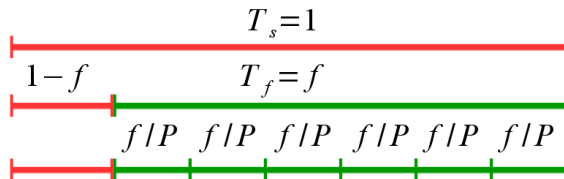
Założenie

Najbardziej czasochłonnym etapem obliczeń jest wyznaczenie próbnej wartości $E_G(\{\vec{R}_i\}, \alpha)$. Aby powyższe rozwiązanie było efektywne czas wyznaczania całek powinien być średnio nie krótszy niż czas związany z diagonalizacją macierzy hamiltonianu. Warunki te są spełnione dla prezentowanych wyników.

Założenie

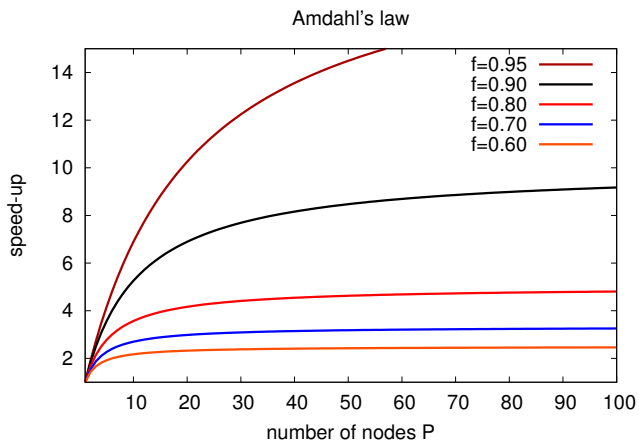
Ciekawa jest analiza w reżimie tzw. *silnego skalowania* (stały rozmiar problemu vs zmienna liczba zasobów). Jedną z możliwości jest posłużenie się *Prawem Amdahla*.

Wyprowadzenie Prawa Amdahla



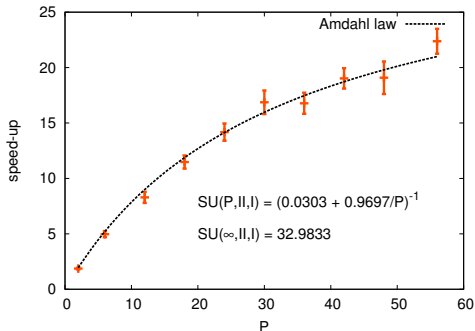
$$SU = \frac{1}{1 - f + \frac{f}{P}}$$

Wpływ parametru f na przyspieszenie



Prawo Amdahla a implementacja Process-Pool w QMT

Dla $N_G = 9$ oraz $M = 250$, $f \approx 0.97$. Wynik ten silnie zależy od obu parametrów - tym lepsze skalowanie im większa liczba cątek lub/i N_G .



Szczegóły

AB, APK i JS

arXiv:1504.00500

[cond-mat.str-el]

Przyspieszenie

Najważniejszym wskaźnikiem od strony użytkownika, jest absolutne przyspieszenie czyli stosunek

$$SU_{abs}(P) \equiv \frac{T_s}{T_p^{min}(P)}$$

w naszym przypadku $T_p^{min}(P)$ to czas odnoszący się do obliczeń w modelu dwuetapowego zrównoleglenia a T_s to czas w pełni sekwencyjnego odpowiednio zoptymalizowanego kodu*.

P	$SU_{abs}(P)$
2	25.304
6	67.382
12	112.391
18	155.656
24	192.207
30	228.763
36	227.531
42	258.007
48	258.811
56	303.418

Wniosek

Sekwencyjnie, przedstawiony diagram $E(R, a)$ liczyłby się ponad rok...

Podsumowanie

Implementacja metody EDABI

- efektywna
- generyczna

Układy wodorowe

- przejścia fazowe
- spójność z wynikami dla H_2

Wiele do zrobienia

- spektrum fononowe
- układy o wyższej wymiarowości
- inne kryształy molekularne (LiH , H_2O ...)
- druga kwantyzacja dla nieortonormalnych baz

Perspektywy

- Rozwijanie QMT
- DFT?
- EDABI + DE-GWF (dr Michał Zegrodnik)

Dziękuję za uwagę



Hamiltonian

$$\begin{aligned}
 \mathcal{H} = & \sum_i \epsilon_i \hat{n}_i + \sum_{ij\sigma} t_{ij} \hat{c}_{i\sigma}^\dagger \hat{c}_{j\sigma} + \sum_i U_i \hat{n}_{i\uparrow} \hat{n}_{i\downarrow} - \sum_{ij} J_{ij} \mathbf{S}_i \mathbf{S}_j \quad (1) \\
 & + \frac{1}{2} \sum_{ij} \left(K_{ij} - \frac{J_{ij}}{2} \right) \hat{n}_i \hat{n}_j + \sum_{ij} J_{ij} \hat{c}_{i\uparrow}^\dagger \hat{c}_{i\downarrow}^\dagger \hat{c}_{j\downarrow} \hat{c}_{j\uparrow} \\
 & + \sum_{ij\sigma} V_{ij} \hat{n}_{i\sigma} \left(\hat{c}_{i\bar{\sigma}}^\dagger \hat{c}_{j\bar{\sigma}} + \hat{c}_{j\bar{\sigma}}^\dagger \hat{c}_{i\bar{\sigma}} \right),
 \end{aligned}$$

where $\hat{c}_{i\sigma}$ and $\hat{c}_{i\sigma}^\dagger$ are the fermionic operators of annihilation and creation of the electron with spin σ on 1s orbital of hydrogen atom $i \bmod 2$ in H_2 molecule $[\frac{i}{2}]$.

The numerical values of coefficients in Taylor series of ground-state energy. Up to the term $E_B^{(6)}$ all of the derivatives are calculated analytically. Orders seventh–ninth (marked by an asterisk) were calculated numerically due to complicated analytical expression for ground-state energy.

$E_B^{(1)} \left(\frac{Ry}{a_0} \right)$	0.0
$\frac{1}{2!} E_B^{(2)} \left(\frac{Ry}{a_0} \right)$	0.430045
$\frac{1}{3!} E_B^{(3)} \left(\frac{Ry}{a_0} \right)$	-0.464021
$\frac{1}{4!} E_B^{(4)} \left(\frac{Ry}{a_0} \right)$	0.354584
$\frac{1}{5!} E_B^{(5)} \left(\frac{Ry}{a_0} \right)$	-0.253393
$\frac{1}{6!} E_B^{(6)} \left(\frac{Ry}{a_0} \right)$	0.174863
$\frac{1}{7!} E_B^{(7)} \left(\frac{Ry}{a_0} \right)^*$	-0.119178
$\frac{1}{8!} E_B^{(8)} \left(\frac{Ry}{a_0} \right)^*$	0.0817586
$\frac{1}{9!} E_B^{(9)} \left(\frac{Ry}{a_0} \right)^*$	-0.0563837

The values (in atomic units) of the microscopic parameters of H_2 Hamiltonian and the electron-ion coupling constants at the hydrogen-molecule equilibrium ($R = R_B$ and $\alpha = \alpha_B$).

microscopic paramters (Ry)		coupling constants (Ry/a_0)	
ϵ	-1.75079	ξ_ϵ	0.00616165
t	-0.727647	ξ_t	0.598662
U	1.65321	ξ_U	-0.124934
K	0.956691	ξ_K	-0.234075
J	0.0219085	ξ_J	-0.00746303
V	-0.0117991	ξ_V	-0.000426452

The values (in atomic units) of the second-order electron-ion coupling constants $\xi_i^2 = \delta^2 \Xi / \delta R^2$ at the hydrogen-molecule equilibrium ($R = R_B$ and $\alpha = \alpha_B$).

coupling constants (Ry/a_0^2)	
ξ_E^2	0.327335
ξ_t^2	-0.560426
ξ_U^2	0.0504027
ξ_K^2	0.013028
ξ_J^2	-0.00671566
ξ_V^2	-0.0105204