

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

Andrzej P. Kądzielawa<sup>1\*</sup>, Andrzej Biborski<sup>2</sup>, Józef Spałek<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Instytut Fizyki im. Mariana Smoluchowskiego, Uniwersytet Jagielloński  
<sup>2</sup>Akademickie Centrum Materiałów i Nanotechnologii, Akademia Górnictwo-Hutnicza



\*kadziela@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

Oddziaływanie

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

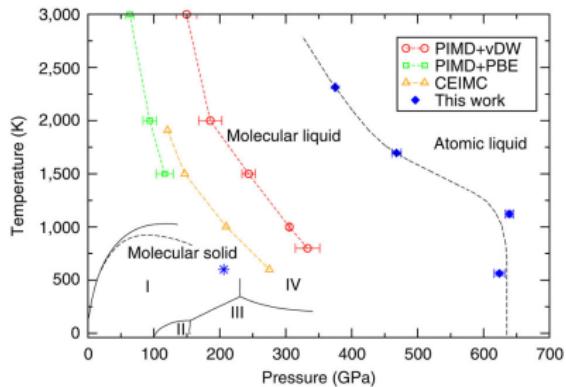
## Izolatory Motta

- 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 molekuły
- 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



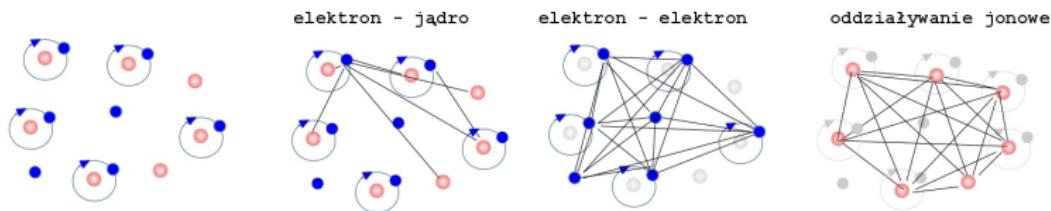
G. Mazzola, S. Yunoki and S. Sorella, *Nature Communications* 5, 3487, (2014)

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:

$$\mathcal{H} = -\sum_i \nabla_i^2 - \sum_{ij} \frac{2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{ij} \frac{2}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|}$$
$$\mathcal{H}\Psi(x_1, x_2, x_3, \dots x_N) = E_G\Psi(x_1, x_2, x_3, \dots x_N)$$

$\Psi(x_1, x_2, x_3, \dots x_N)$  jest  $N$  cząstkową, zantysymetryzowaną funkcją falową

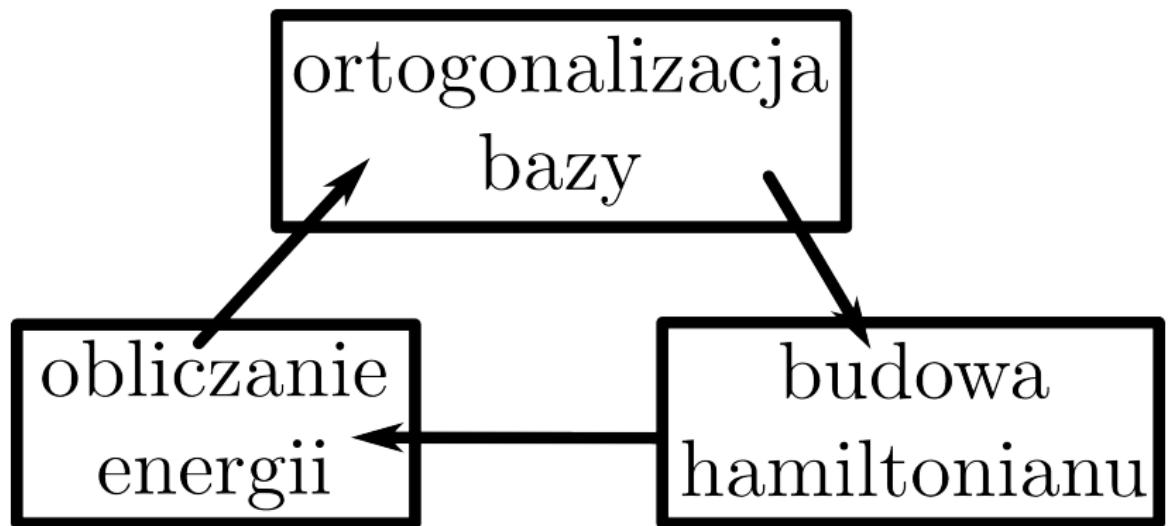
## Wybrane metody typu *ab-initio*

- 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

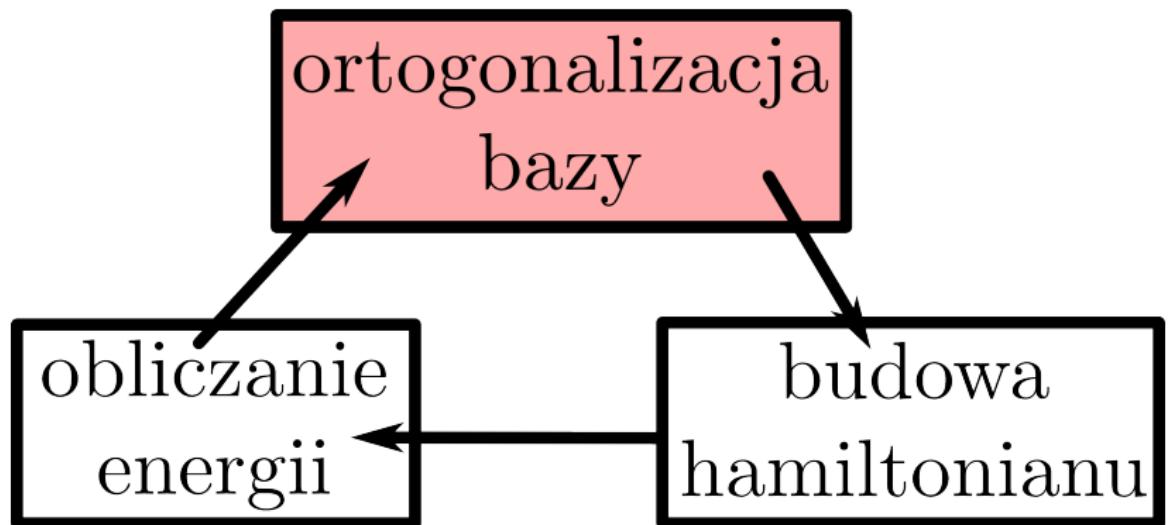
## Exact Diagonalization Ab Initio (EDABI) - krótko

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  $\psi_i^\alpha$ :

$$\left\langle w_{\pi_i(j)}^\alpha(\mathbf{r}) \middle| w_i^{\alpha'}(\mathbf{r}) \right\rangle = \delta_{i\pi_i(j)} \delta_{\alpha\alpha'},$$

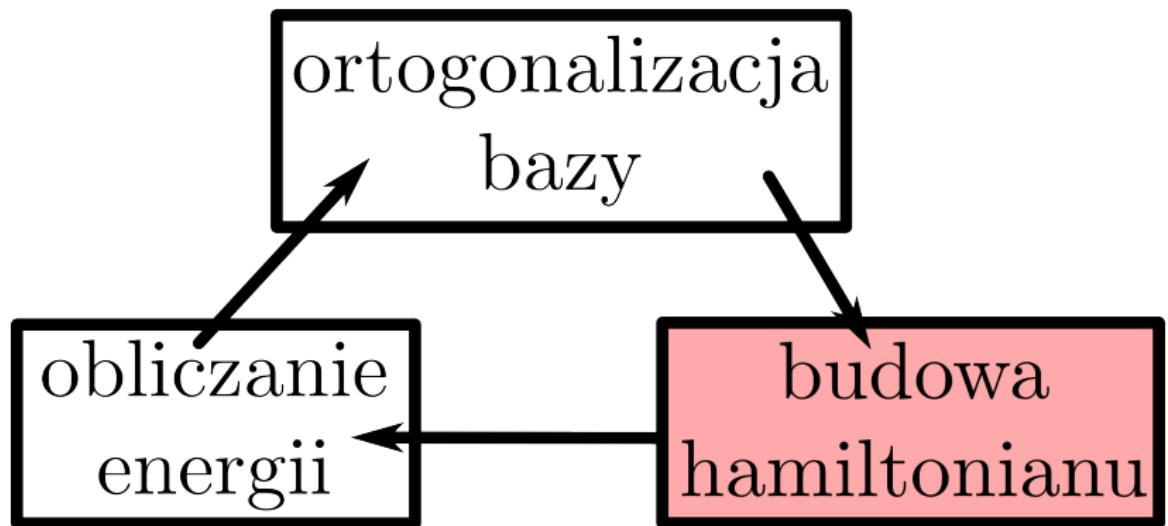
$$w^\alpha(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) = w_i^\alpha(\mathbf{r}) = \sum_{j=0}^Z \sum_{\check{\alpha}} \beta_j^{\check{\alpha}} \psi_{\pi_i(j)}^{\check{\alpha}}(\mathbf{r}),$$

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

## Dostępne metody

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

# Exact Diagonalization Ab Initio (EDABI)



## Hamiltonian

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

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

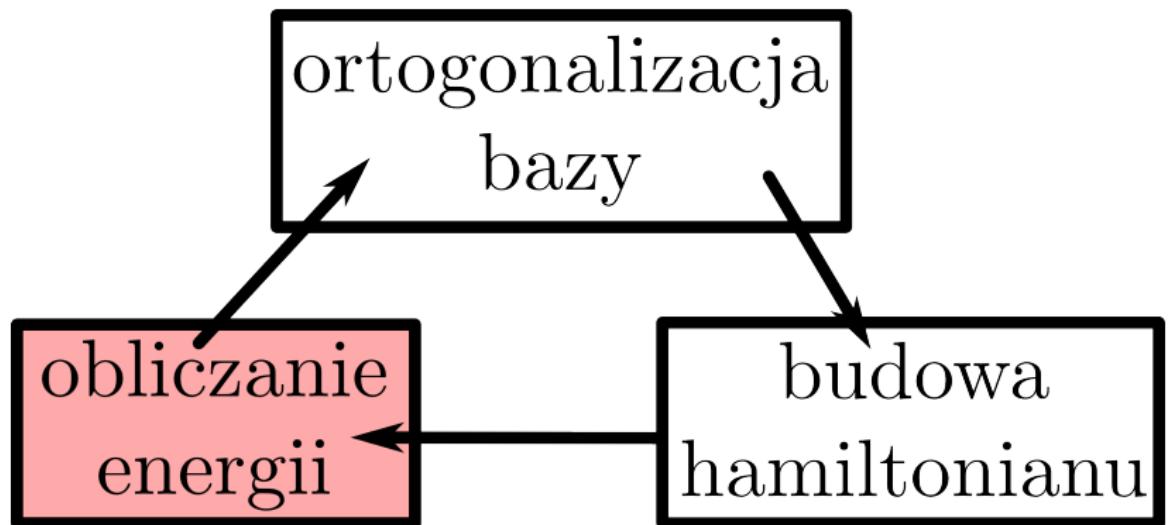
## Parametry mikroskopowe

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:

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

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

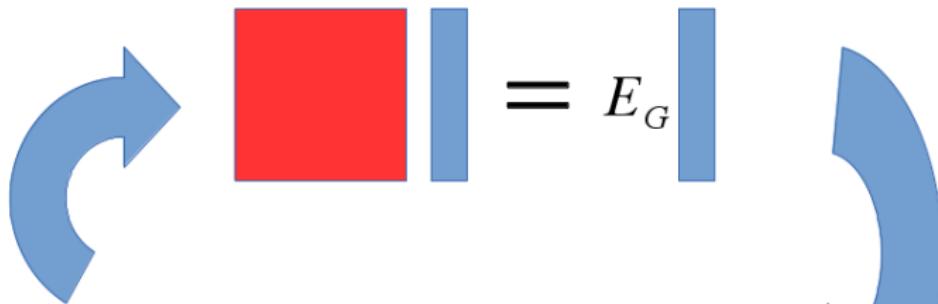
$$H_N = \langle \Phi_k | \mathcal{H} | \Phi_I \rangle$$

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

$$\hat{H} |\Psi_N\rangle = E_G |\Psi_N\rangle$$



$$\begin{matrix} T_{ij} \\ V_{ijkl} \end{matrix} \quad \xleftarrow{\quad \quad \quad} \quad \begin{matrix} T_{ij} \rightarrow O(z^2 N_G^2) \\ V_{ijkl} \rightarrow O(z^4 N_G^4) \end{matrix}$$

# Superkomputer TERA-ACMiN

## Wypożyczenie

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



## Moc

Całkowita teoretyczna moc  
obliczeniowa: 31TFlops

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

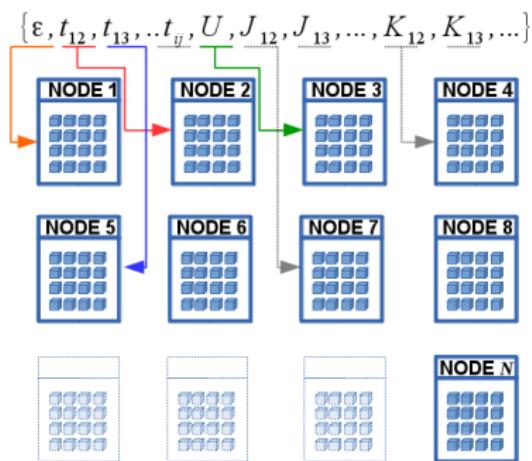
## Pomysł:

Liczenie całek jest kosztowne  
- zrównoleglenie?

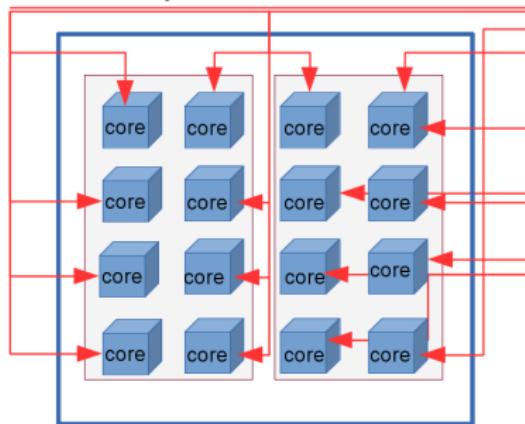
# Idea - zrównoleglenie dwuetapowe

## Niezależność

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

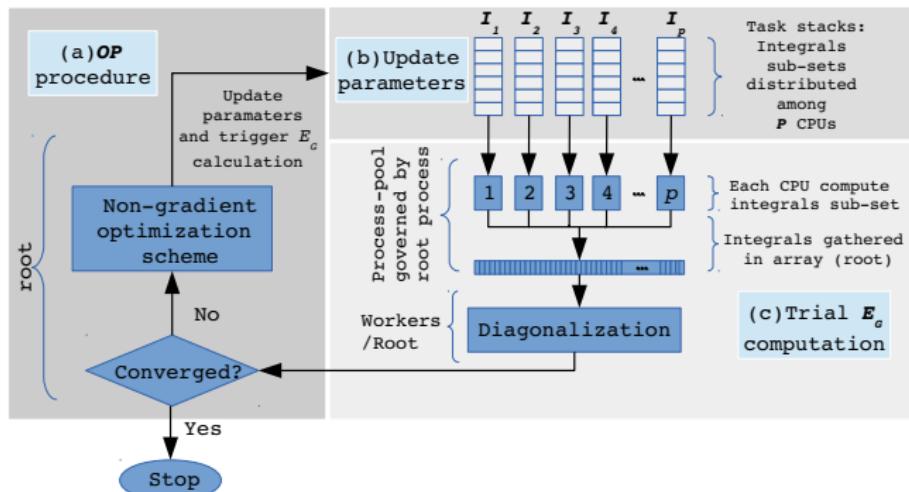


$$\langle w_i(r) w_j(r') | \hat{V} | w_k(r) w_l(r') \rangle$$



# Rozwiązańe "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](https://bitbucket.org/azja/qmt)

# Atomowe ZOO

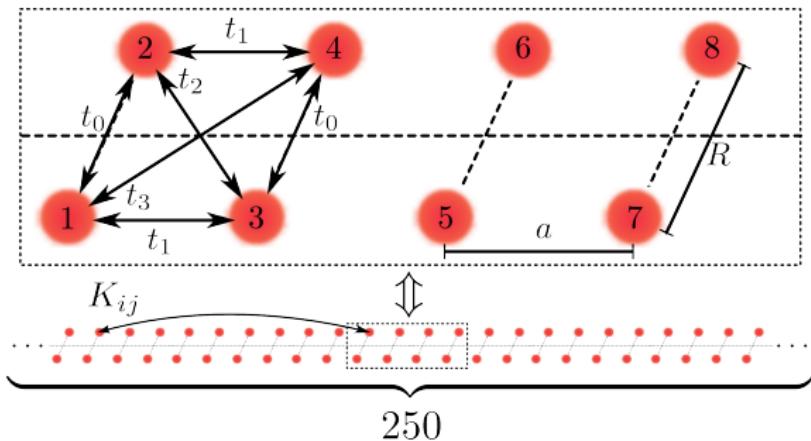
	orbitale	$E_G$	$E_1^{\text{ion}}$	$E_2^{\text{ion}}$	$E_3^{\text{ion}}$	$E_4^{\text{ion}}$
H	1s	-0.999				
He	1s, 2s, 2p	-5.796				
Li	1s, 2s, 2p	-14.827	0.377	5.450	9.000	
Be	1s, 2s, 2p	-29.046	0.564	1.287	11.195	16.000
B	1s, 2s, 2p	-49.153	0.947			
C	1s, 2s, 2p, 3s, 3p	-75.166				

Wszystkie wartości podane są w Rydbergach ( $Ry$ ).

# Atomowe ZOO

	orbitale	$\Delta E_G$	$\Delta E_1^{\text{ion}}$	$\Delta E_2^{\text{ion}}$	$\Delta E_3^{\text{ion}}$	$\Delta E_4^{\text{ion}}$
H	1s	0,05%				
He	1s, 2s, 2p	0,19%				
Li	1s, 2s, 2p	0,86%	4,87%	1,97%	0,0025%	
Be	1s, 2s, 2p	0,99%	17,69%	3,85%	1,03%	0,013%
B	1s, 2s, 2p	0,33%	55,27%			
C	1s, 2s, 2p, 3s, 3p	0,72%				

# Łańcuch ( $H_2$ )<sub>n</sub>



## Oczekiwania i założenia

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

# Stan $N$ elektronowy

$$|\Psi\rangle_N = \mathcal{N} \left( A_1 \left| \begin{array}{ccccc} \uparrow & \uparrow \\ \downarrow & \downarrow \end{array} \right. \right) + A_2 \left| \begin{array}{ccccc} \uparrow & & \downarrow & & \downarrow \\ \downarrow & & \uparrow & & \uparrow \end{array} \right. \right) + \dots$$

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

$n$	$4^n$	$N = n$	$N = n, S_{tot}^z = 0$
2	16	6	4
4	256	70	36
6	4096	924	400
8	655 36	128 70	4900
10	1 048 576	184 756	635 04
12	16 777 216	2 704 156	853 776

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

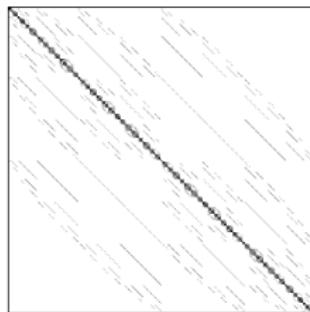
## Diagonalizacja macierzy hamiltonianu

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

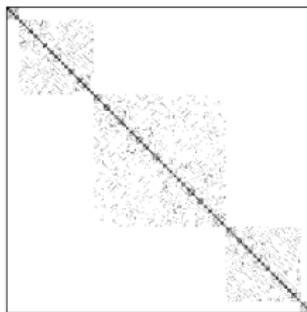
$$[\mathcal{H}, S_{tot}^z] = 0.$$

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:

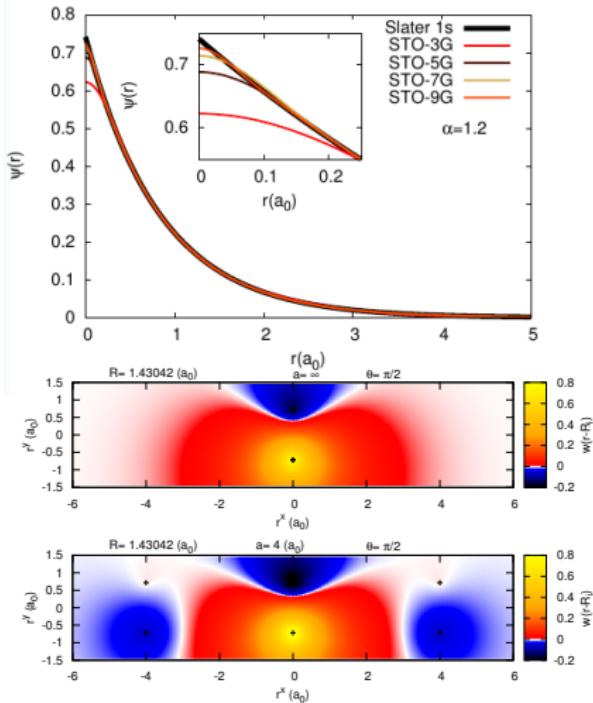
$$\Psi_i^{1s}(\vec{r}) \approx \sqrt{\frac{\alpha^3}{\pi}} e^{-\alpha|\vec{r}-\vec{a}_i|} \approx \alpha^{3/2} \sum_{a=0}^{N_G} \left( \frac{2\alpha^2 \Gamma_a^2}{\pi} \right)^{3/4} e^{-\alpha^2 \Gamma_a^2 |\vec{r}-\vec{a}|^2}$$

## Całki a rozwinięcie w gaussianach

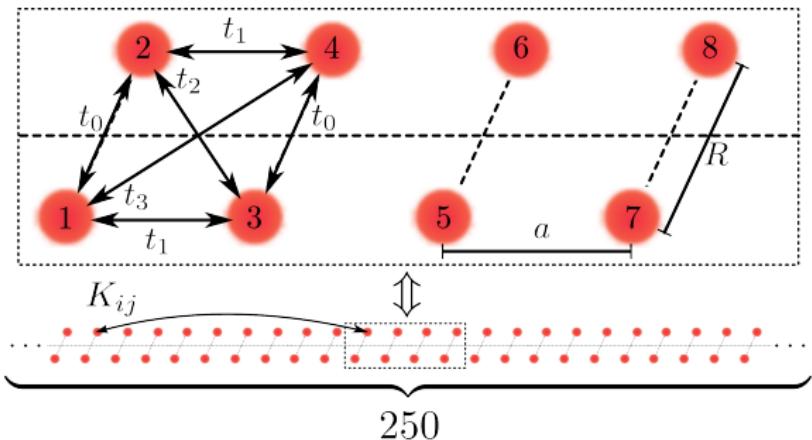
Przybliżenie f. orbitalnej przez skończone rozwinięcie w f. Gaussa ułatwia liczenie całek, w szczególności dwuciałowych.

## 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.

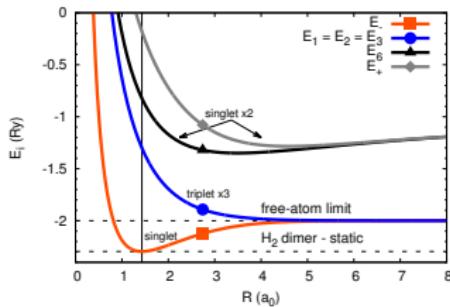


Model łańcucha  $H_2$  - liczba całek  $M$  rośnie liniowo z  $r_{cutoff}$

## Liczba całek

Uzwyględnienie 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 dwuciałoowych!** 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

$$R_B = 1.43042(1.4010) \text{ } a_0,$$

$$E_B = -2.2959(-2.3322) \text{ } Ry,$$

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

## New Journal of Physics

The open access journal at the forefront of physics

Institute of Molecular Evolution IOP 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 Kadzilewski<sup>a</sup>, Agata Bielaś<sup>a</sup>, Marcello Acquarone<sup>b</sup>,

Andrzej Błoborski<sup>a</sup>, Maciej M Maśka<sup>a</sup> and Józef Szapek<sup>a,c</sup>

<sup>a</sup>Instytut Fizyki i Matematyczno-Strukturalnego, Uniwersytet Jagielloński, ulica Łojasiewicza 11, PL-30348 Kraków, Poland

<sup>b</sup>Instytut Fizyki, Uniwersytet Śląski, al. Uniwersyteckiego 4, PL-40007 Katowice, Poland

<sup>c</sup>Istituto Nazionale di Scienze della Terra dell'Università di Parma, I-43100 Parma, Italy

<sup>a</sup>Akademickie Centrum Materiałów i Nanotechnologii, AGH Akademia Górnictwa i Hutniczości, Aleja Mickiewicza 30, PL-30059 Kraków, Poland

E-mail: [Ladzislaw@fiz.uj.edu.pl](mailto:Ladzislaw@fiz.uj.edu.pl) and [szapek@fiz.uj.edu.pl](mailto:szapek@fiz.uj.edu.pl)

Received 19 August 2014; revised 4 November 2014

Accepted 4 November 2014

Published 8 December 2014 129022

New Journal of Physics 16 (2014) 129022

doi:10.1088/1367-2630/16/12/129022

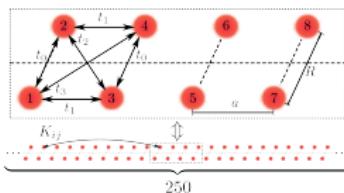
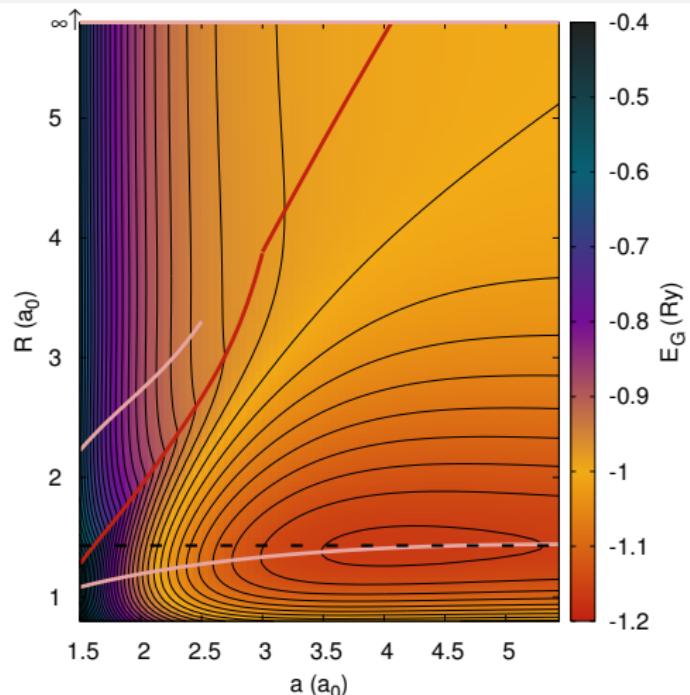
**Abstract**  
The hydrogen molecules  $H_2$  and  $(H_2)_2$  are analyzed with electronic correlations taken into account between the two electrons in an exact manner. The optimal single-particle Slater orbitals are evaluated in the correlated state of  $H_2$  by combining their variational determination 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. Sizable 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 ground state energy.

Content from this work may be used under the terms of the Creative Commons Attribution 3.0 license. Any further distribution of this work must maintain attribution to the author(s) and the title of the work, journal issue and page.

New Journal of Physics 16 (2014) 129022  
129022-16/12/2630-22+2630-00

© 2014 IOP Publishing Ltd and Deutsche Physikalische Gesellschaft

# Energia układu



Uwzględnienie  
ciśnienia

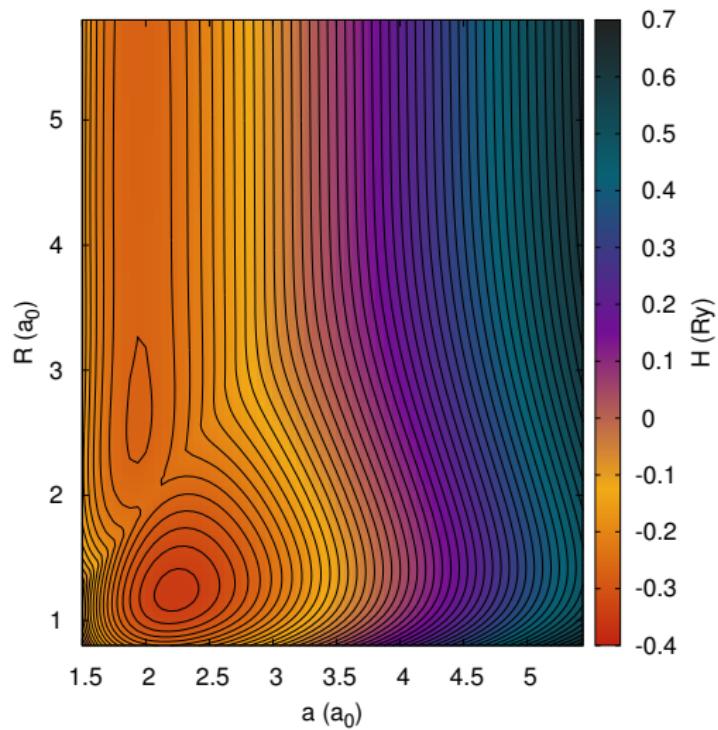
W 1 wymiarze

ciśnienie  $\Leftrightarrow$  siła

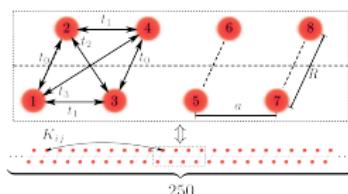
Funkcja stanu

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

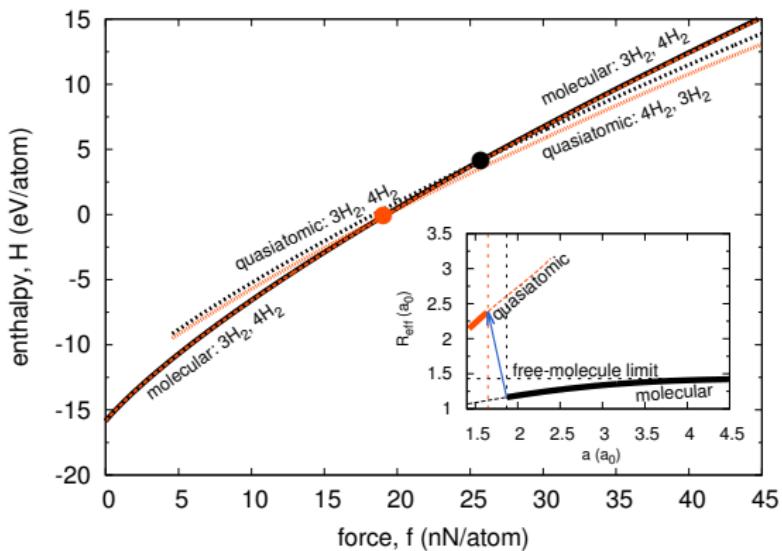
# Entalpia układu



$$f = 12.358nN$$



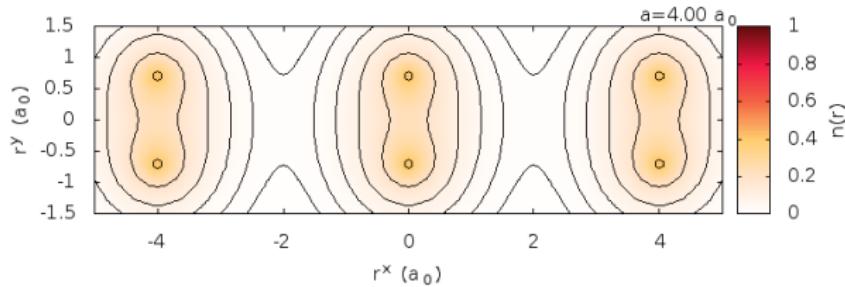
# Entalpia w funkcji ciśnienia (siły)



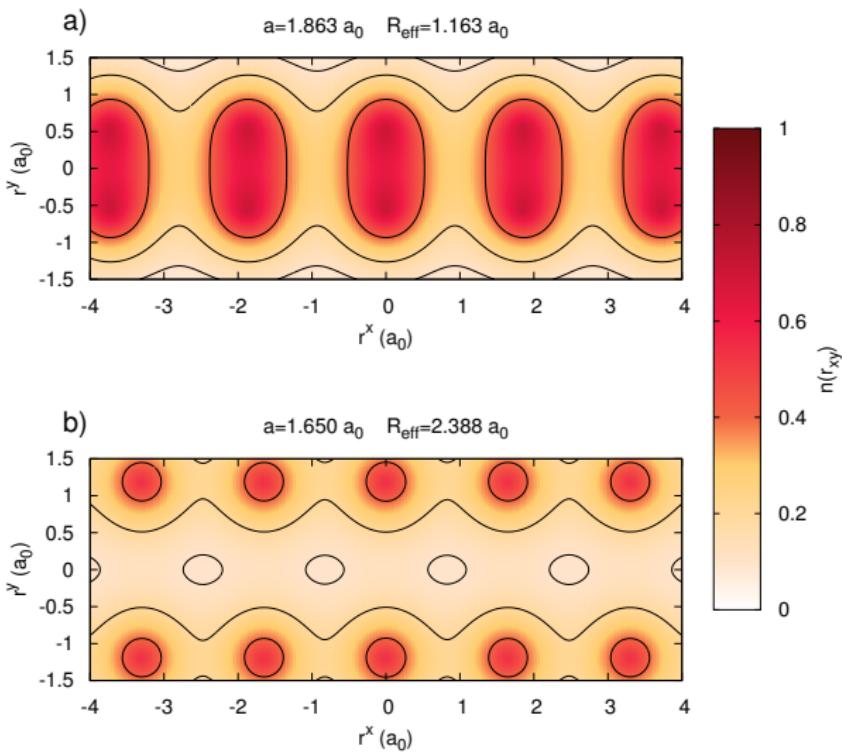
## Szczegóły

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

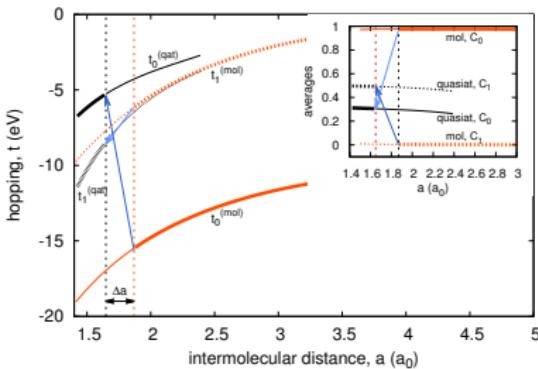
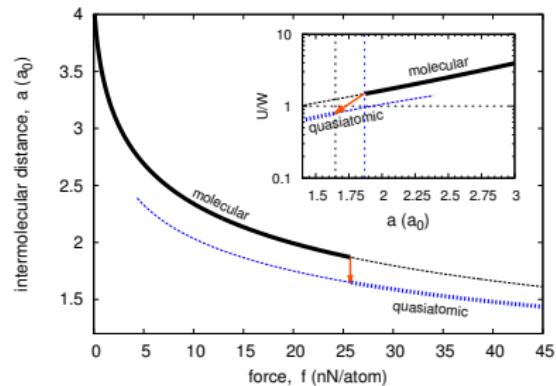
# Gęstość elektronowa w funkcji odległości między molekułami



# Gęstość elektronowa



# Natura przejścia

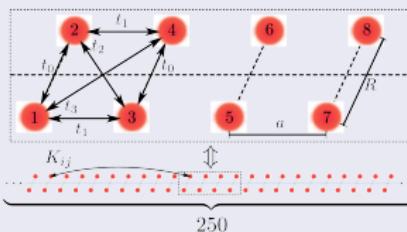


## Przejście

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  $C_0 \approx 1$

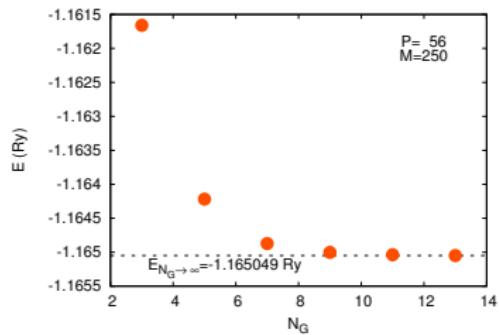
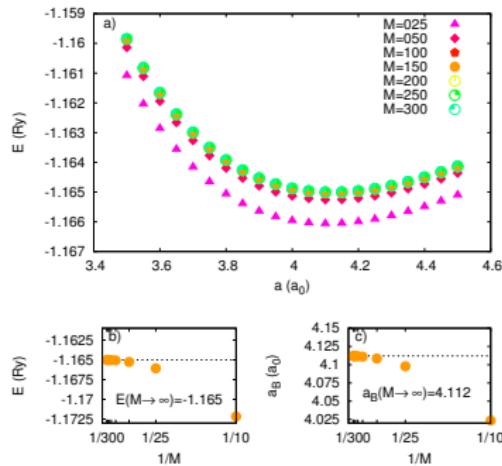
$C_1 \approx 0$  do mieszanej (inset z prawej).



# Zasięg oddziaływań i liczba gaussianów $N_G$

## Parametr zasięgu $M$

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



## Obrane parametry

$M = 250 \ N_G = 9$

# Procedura minimalizacyjna - skalowanie i analiza wydajnościowa

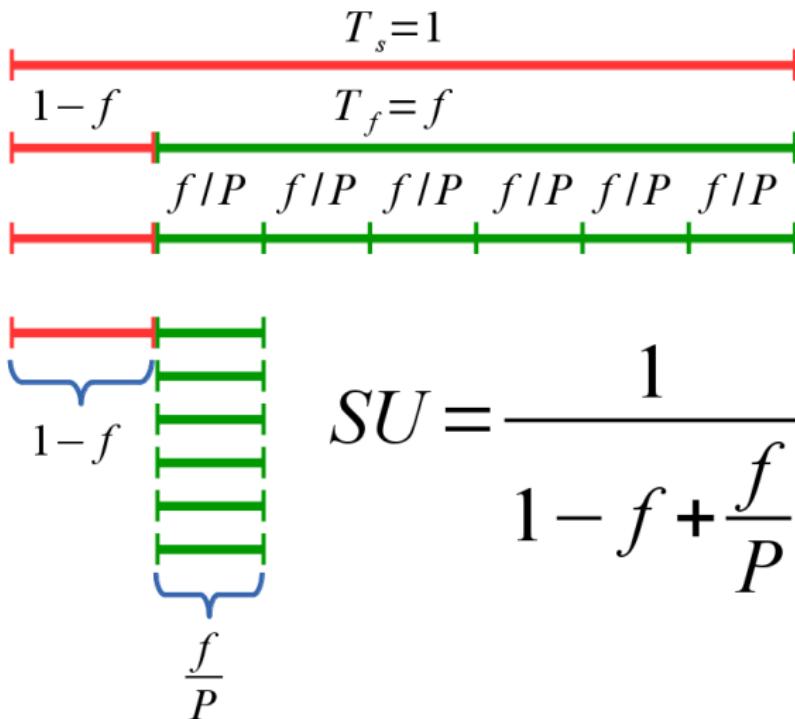
## Założenie

Najbardziej czasochłonnym etapem obliczeń jest wyznaczenie próbnej wartości  $E_G(\{\vec{R}\}, \alpha)$ . 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.

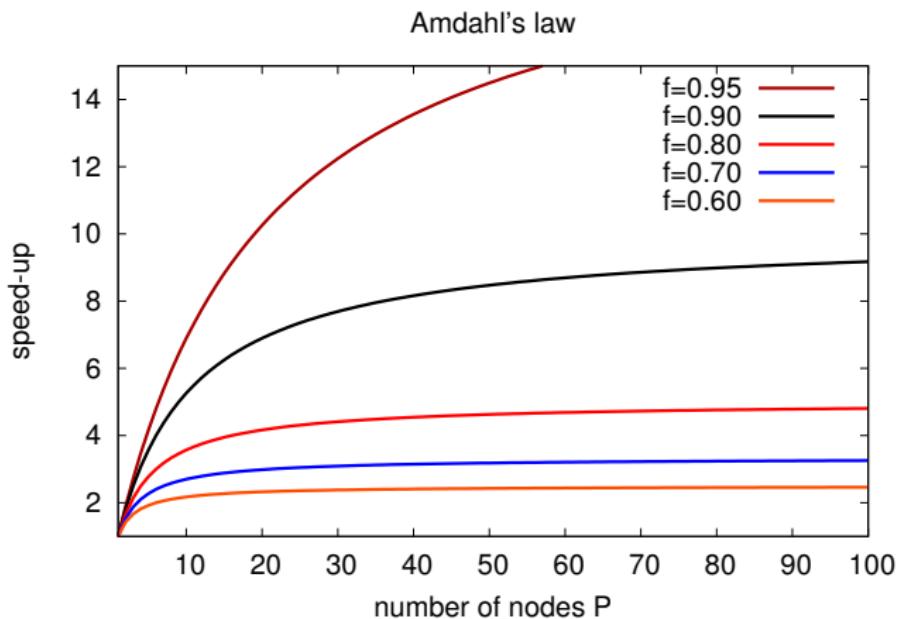
## Założenie

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

# Wyprowadzenie Prawa Amdahla

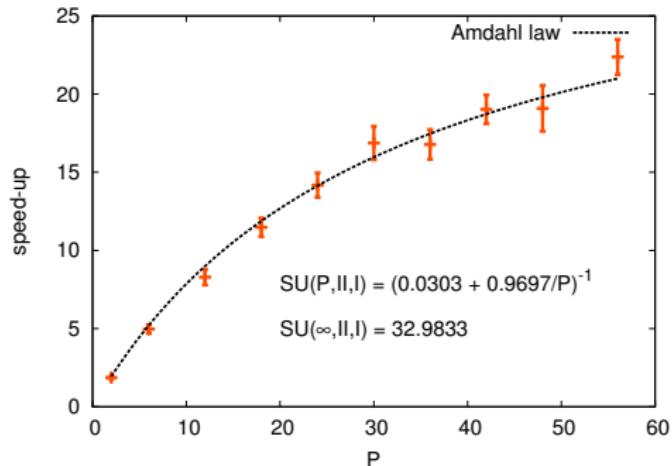


# Wpływ parametru f na przyspieszenie



# 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 całek 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  $H_2$

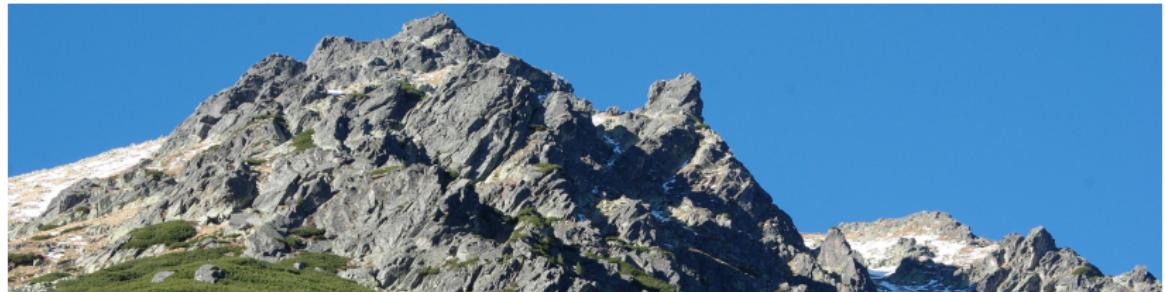
## Wiele do zrobienia

- 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  $\sigma$  on  $1s$  orbital of hydrogen atom  $i \bmod 2$  in  $H_2$  molecule  $\lfloor \frac{i}{2} \rfloor$ .

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.

$E_B^{(1)} \left( \frac{R_y}{a_0} \right)$	0.0
$\frac{1}{2!} E_B^{(2)} \left( \frac{R_y}{a_0^2} \right)$	0.430045
$\frac{1}{3!} E_B^{(3)} \left( \frac{R_y}{a_0^3} \right)$	-0.464021
$\frac{1}{4!} E_B^{(4)} \left( \frac{R_y}{a_0^4} \right)$	0.354584
$\frac{1}{5!} E_B^{(5)} \left( \frac{R_y}{a_0^5} \right)$	-0.253393
$\frac{1}{6!} E_B^{(6)} \left( \frac{R_y}{a_0^6} \right)$	0.174863
$\frac{1}{7!} E_B^{(7)} \left( \frac{R_y}{a_0^7} \right)^*$	-0.119178
$\frac{1}{8!} E_B^{(8)} \left( \frac{R_y}{a_0^8} \right)^*$	0.0817586
$\frac{1}{9!} E_B^{(9)} \left( \frac{R_y}{a_0^9} \right)^*$	-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 <sub>0</sub> )	
$\epsilon$	-1.75079	$\xi_\epsilon$	0.00616165
$t$	-0.727647	$\xi_t$	0.598662
$U$	1.65321	$\xi_U$	-0.124934
$K$	0.956691	$\xi_K$	-0.234075
$J$	0.0219085	$\xi_J$	-0.00746303
$V$	-0.0117991	$\xi_V$	-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 ( $Ry/a_0^2$ )	
$\xi_\epsilon^2$	0.327335
$\xi_t^2$	-0.560426
$\xi_U^2$	0.0504027
$\xi_K^2$	0.013028
$\xi_J^2$	-0.00671566
$\xi_V^2$	-0.0105204