

## О применении метода Монте-Карло к проблеме моделирования поверхностных сегрегаций

Л. В. Поюровский<sup>\*+1)</sup>, А. В. Рубан<sup>□</sup>, И. А. Абрикосов<sup>+</sup>, Ю. Х. Векилов<sup>\*</sup>, Б. Йоханссон<sup>+</sup>

<sup>\*</sup>Московский институт стали и сплавов, 117419 Москва, Россия

<sup>+</sup>Physics Department, Uppsala University, SE-75121 Uppsala Sweden

<sup>□</sup>University of Denmark, DK-2800 Lyngby, Denmark

Поступила в редакцию 30 января 2001 г.

После переработки 12 марта 2001 г.

Предложено обобщение метода Монте-Карло на случай большого канонического ансамбля, позволяющее обойти проблему определения химического потенциала компонентов сплава. Метод особенно удобен для расчетов поверхностных сегрегаций, так как исключает необходимость трудоемкого расчета, зависящего от температуры объемного химического потенциала  $\mu(T)$ . С использованием нового метода проведен расчет сегрегаций на поверхностях (100), (110) и (111) сплава Ni<sub>50</sub>Pd<sub>50</sub> в модели Изинга с эффективными потенциалами межатомного взаимодействия, определенными из первопринципных расчетов.

PACS: 73.30.+y

Концентрация компонентов на поверхности сплава может весьма сильно отличаться от объемной из-за наличия поверхностных сегрегаций. В то же время, экспериментальное определение концентрационного профиля поверхности является чрезвычайно трудной задачей [1], поэтому особую ценность представляют теоретические методы моделирования поверхностных сегрегаций.

Для того чтобы определить равновесный концентрационный профиль поверхности бинарного сплава, необходимо найти поверхностную свободную энергию  $F(T) = \ln \sum_s (-E_{surf}(\sigma_s)/kT)$  системы с поверхностью, где  $\sigma = \{\sigma_1 \dots \sigma_N\}$  – конфигурация поверхности,  $\sigma_1 \dots \sigma_N$  – числа заполнения для  $N$  узлов кристаллической решетки поверхности ( $\sigma_i=1$ , если в  $i$ -м узле находится атом сорта  $A$ , и  $\sigma_i = -1$ , если в  $i$ -м узле находится атом сорта  $B$ ),  $E_{surf}(\sigma)$  – соответствующая данной конфигурации поверхностная энергия, суммирование проводится по всем  $s$  возможным конфигурациям  $\sigma$ . Современные методы расчетов “из первых принципов” [2–4] позволяют с достаточной точностью определить поверхностную энергию  $E_{surf}$  для данной поверхностной конфигурации  $\sigma$ , но так как существует огромное число возможных конфигураций поверхности, то прямой расчет поверхностной свободной энергии как логарифма статистической суммы является практически нереализуемым.

Поэтому для расчета сегрегационного профиля зависимость поверхностной энергии  $E_{surf}$  или полной

энергии поверхности  $E_{surf}^{tot}$  от конфигурации поверхности  $\sigma$  обычно записывается в форме эффективного гамильтониана типа гамильтониана Изинга [5] как функция чисел заполнения  $\sigma_1 \dots \sigma_N$  и конфигурационного независимых одно-, двух- и многочастичных эффективных потенциалов межатомного взаимодействия. Далее методы статистической механики применяются, чтобы найти равновесный сегрегационный профиль, соответствующий данному эффективному гамильтониану при температуре  $T$  и объемной концентрации  $c$ . Таким образом, теоретический расчет равновесного сегрегационного профиля проводится в две стадии: вычисление эффективных потенциалов межатомного взаимодействия, включенных в гамильтониан, которое может быть выполнено с помощью первопринципных методов [6–9], и статистический расчет равновесного сегрегационного профиля.

В настоящей работе мы сосредоточим внимание на применении метода Монте-Карло (МК) к расчету поверхностных сегрегаций в модели Изинга.

Для расчета термодинамически стабильной конфигурации сплава методом МК зависимость полной энергии  $E_{tot}(\sigma)$  от конфигурации  $\sigma$  может быть представлена в форме эффективного гамильтониана типа гамильтониана Изинга. Для случая объема такой гамильтониан имеет вид

$$E_{tot}(\sigma) = V^{(0)} + \sum_i [V^{(1)}\sigma_i + \frac{1}{2!} \sum_{j \neq i} V^{(2,s)}(s^{ij})\sigma_i\sigma_j + \frac{1}{3!} \sum_{k \neq j \neq i} V^{(3)}(s^{ijk})\sigma_i\sigma_j\sigma_k + \dots], \quad (1)$$

<sup>1)</sup>e-mail: leonid@fysik.uu.se

где суммирование проводится по всем  $N$  атомам сплава,  $V^{(0)}$  – энергия полностью неупорядоченного эквивалентного сплава,  $V^{(1)}$  – одночастичный эффективный потенциал,  $V^{(m,s)}(s^{ijk\dots})$  – эффективные  $m$ -частичные потенциалы межатомного взаимодействия, которые зависят только от пространственной конфигурации соответствующего  $m$ -атомного кластера  $s^{ijk\dots}$ . Только конечное число эффективных взаимодействий включается в гамильтониан (1), то есть  $V^{(m,s)}(s^{ijk\dots}) \neq 0$  только для некоторых кластеров  $s^{ijk\dots}$ , как правило, тех, которые включают соседние атомы. При этом существует некоторый максимальный радиус взаимодействий  $R_{\max}$ , и для атомов  $i$  и  $j$ , находящихся на большем, чем  $R_{\max}$ , расстоянии друг от друга, все потенциалы  $V^{(m,s)}(s^{ijk\dots})$  равны нулю.

Если расчет методом МК проводится в объеме, то можно использовать канонический ансамбль, тогда одночастичный вклад  $\sum_i V^{(1)}\sigma_i = NV^{(1)}\langle\sigma\rangle$  равен константе и его можно не учитывать. В этом случае шаги метода МК проводятся следующим образом: с помощью эффективного гамильтониана (1) вычисляется изменение энергии сплава (пробная энергия)  $\Delta E$  при обмене двух случайным образом выбранных на  $N$ -атомной трехмерной кристаллической решетке (с периодическими граничными условиями на границах) атомов сорта  $A$  и  $B$ . Затем один из МК алгоритмов (например, несимметричный алгоритм Метрополиса [13]) применяется, чтобы принять решение об обмене атомов. Последовательные шаги проводятся до тех пор, пока полная энергия  $E_{\text{tot}}(\sigma)$  при данной температуре  $T$  не стабилизируется.

Зависимость полной энергии поверхности  $E_{\text{surf}}^{\text{tot}}(\sigma)$  от конфигурации  $\sigma$  сплава на поверхности также может быть представлена в форме эффективного гамильтониана [6, 8], аналогичного (1):

$$E_{\text{surf}}^{\text{tot}}(\sigma) = V^{(0)} + \sum_i [V_{\lambda}^{(1)}\sigma_i + \frac{1}{2!} \sum_{j,j \neq i} V_{\lambda\lambda'}^{(2,s)}(s_{\lambda\lambda'}^{ij})\sigma_i\sigma_j + \dots], \quad (2)$$

где теперь эффективные потенциалы зависят не только от порядка соответствующего кластера  $s$  и взаимного расположения атомов в нем, как в объемном случае, но и от позиции кластера  $\lambda\lambda' \dots$  относительно поверхности ( $\lambda, \lambda'$  указывают слои, в которых расположены атомы кластера). При этом эффективные потенциалы  $V$  считаются перенормированными из-за наличия поверхности только в нескольких приповерхностных слоях, в более глубоких слоях они фиксированы на объемных значениях.

Так как концентрация компонентов в приповерхностной области не фиксирована, то моделирование методом МК на поверхности разумно проводить в приближении большого канонического ансамбля. В этом случае рассматривается замена в  $i$ -м узле сорта атома с  $A$  на  $B$ , и тогда пробная энергия  $\Delta E$  равна  $\Delta E_{\text{surf}}^{\text{tot}} - \mu$ , где  $\Delta E_{\text{surf}}^{\text{tot}}$  – изменение полной энергии поверхности при замене, вычисленное по уравнению (2),  $\mu = \mu_A - \mu_B$  – объемный химический потенциал. Объемный химический потенциал  $\mu$  при температуре  $T$  равен  $dF(T, \langle\sigma\rangle)/d\langle\sigma\rangle$ , где  $F(T, \langle\sigma\rangle)$  – свободная энергия сплава в расчете на атом,  $\langle\sigma\rangle = 2c - 1$  – среднее по числам заполнения, а  $c$  – концентрация. Соответственно,  $\mu$  зависит от температуры  $T$  и не может быть получен из результатов первопринципных расчетов при  $T = 0$  подобно эффективным потенциалам  $V$ .

В литературе предложено несколько способов обойти проблему, связанную с расчетом объемного химического потенциала  $\mu(T)$  [10–12], моделируя поверхностные сегрегации в приближении канонического ансамбля, с фиксированными концентрациями компонентов в образце, или рассчитывая химический потенциал  $\mu(T)$  при помощи объемного МК метода.

Однако, в случае канонического ансамбля необходимо очень большое число слоев в МК ячейке. В случае большого канонического ансамбля сложности связаны с вычислением зависящего от температуры химического потенциала  $\mu(T) = dF(T)/d\langle\sigma\rangle$ .

В настоящей работе предлагается версия метода МК, которая позволяет отказаться от вычисления химического потенциала, не увеличивая размеров МК ячейки. Рассмотрим в приближении канонического ансамбля обмен атомами между термостатом (объемом), который находится в состоянии термодинамического равновесия, и малой в сравнении с термостатом подсистемой (поверхность). При этом в объеме существует некоторая функция распределения  $\rho(E_{at})$  атомов сплава в объеме по спектру возможных значений энергии. Энергия  $i$ -го атома  $E_{at}(\sigma', \sigma_i)$  в модели с эффективным гамильтонианом Изинга (1) имеет вид

$$E_{at}(\sigma', \sigma_i) = \frac{V^{(0)}}{N} + V^{(1)}\sigma_i + \frac{1}{2!} \sum_{j \neq i} V^{(2,s)}(s^{ij})\sigma_i\sigma_j + \dots, \quad (3)$$

где  $\sigma' = \sigma_1, \dots, \sigma_{i-1}, \sigma_{i+1}, \dots, \sigma_{Z+1}$  – конфигурация сплава во всех  $Z$  узлах, с которыми взаимодействует центральный  $i$ -й атом.

При переходе из поверхности в объем атом сорта  $\sigma$  с вероятностью  $\rho(E_{at})$  окажется в состоянии с энергией  $E_{at}(\sigma', \sigma)$ , тогда изменение энергии всей системы составит

$$\begin{aligned} \Delta E &= \Delta E_{\text{bulk}}(\sigma_i \rightarrow -\sigma_i) + \Delta E_{\text{surf}}(-\sigma_i \rightarrow \sigma_i) = \\ &= E_{at}(\sigma', -\sigma) - E_{at}(\sigma', \sigma) + \Delta E_{\text{surf}}, \end{aligned} \quad (4)$$

где  $\Delta E_{\text{bulk}}(\sigma_i \rightarrow -\sigma_i)$  и  $\Delta E_{\text{surf}}(-\sigma_i \rightarrow \sigma_i)$  – изменение энергии при обмене атомами в объеме и на поверхности, соответственно. Следует заметить, что распределение  $\rho(E_{at})$ : а) постоянно во времени (так как в термостате вкладом от флуктуаций можно пренебречь) и б) не зависит от конфигурации поверхности (так как объем по размеру много больше, чем поверхность,  $N_{\text{bulk}} \gg N_{\text{surf}}$ ).

Применяя описанную выше технику обмена атомами между объемным “резервуаром” и поверхностью в практических расчетах, реально можно воспользоваться резервуаром с числом атомов  $N \sim 10^3 - 10^5$ , который по порядку величины равен числу атомов в поверхностном расчете, и, таким образом, условие  $N_{\text{bulk}} \gg N_{\text{surf}}$  не соблюдается. Тем не менее, такой объемный резервуар можно использовать, если функция распределения атомов по энергиям в резервуаре  $\rho_{\text{res}}(E_{at})$  близка к объемной (с  $N \rightarrow \infty$ ) функции распределения  $\rho(E_{at})$  и, кроме того, для функции  $\rho_{\text{res}}(E_{at})$  выполняются условия а) постоянства во времени и б) независимости от конфигурации поверхности. Эта идея положена в основу предлагаемого метода.

Схема алгоритма поверхностного МК метода приведена на вставке на рис.1.

Моделирование поверхностных сегрегаций новым методом МК выглядит так: для температуры  $T$  проводится объемный МК расчет, и, после того, как термодинамически равновесное состояние достигнуто, объемная конфигурация атомов сохраняется в качестве резервуара для поверхностного МК. Далее при той же температуре  $T$  проводится поверхностный МК расчет, в котором обмены атомами между поверхностью и объемным резервуаром рассматриваются в соответствии с описанным выше алгоритмом. Периодические граничные условия налагаются в поверхностном МК расчете только в направлениях, перпендикулярных плоскости поверхности. В качестве границы с объемом использовались несколько атомных слоев объемного МК образца, вырезанных параллельно плоскости поверхности. Объемные периодические граничные условия использовались (если это было необходимо), чтобы увеличить площадь этих слоев таким образом, чтобы они покрывали всю

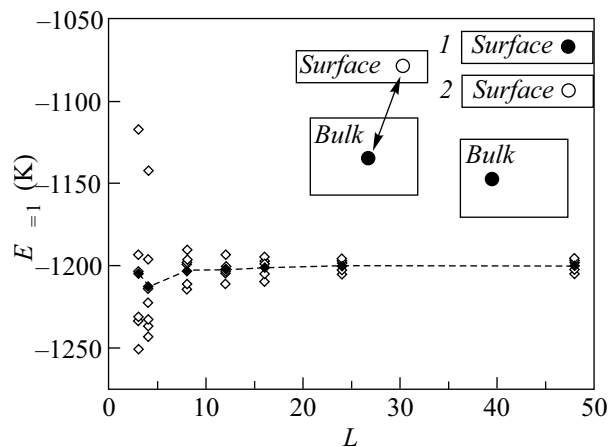


Рис.1. Зависимость полной энергии на атом в первом слое поверхности (100) сплава  $\text{Ni}_{50}\text{Pd}_{50}$  от линейного размера объемного резервуара  $L$ . Представлены результаты для нескольких случайных конфигураций объемного резервуара. Штриховая линия проведена через усредненные по конфигурациям резервуара значения. На вставке: Алгоритм поверхностного метода МК. Вычисляется изменение энергии  $\Delta E$  при обмене случайным образом выбранных на поверхности и в объемном резервуаре атомов разных сортов. Если решение об обмене принимается, меняется сорт атома только на поверхности. Справа показаны две возможные конфигурации поверхности после шага поверхностного МК метода: 1 – сорт атома на поверхности был изменен; 2 – не был изменен. Конфигурация в объемном резервуаре остается постоянной

границу объем – поверхность. Расчет продолжался до тех пор, пока полная энергия поверхности  $E_{\text{surf}}^{\text{tot}}$  не стабилизировалась. В отличие от методики, предлагавшейся в работах [11, 12], в новом методе необходимо проводить только один предварительный объемный расчет для данной температуры. Метод может быть без существенных изменений обобщен на случай многокомпонентного сплава, в этом случае также необходим только один предварительный объемный расчет.

С целью проиллюстрировать применение нового МК метода к проблеме моделирования поверхностных сегрегаций в реальных системах был проведен расчет равновесного сегрегационного профиля на поверхностях (100), (110) и (111) сплава  $\text{Ni}_{50}\text{Pd}_{50}$ .

Применявшаяся в данной работе методика расчета эффективных потенциалов подробно описана в работах [8, 9]. Эффективные потенциалы считались перенормированными в первых трех слоях поверхностей (100) и (111) и в первых четырех слоях поверхности (110), в более глубоких слоях для эффектив-

ных потенциалов использовались объемные значения. Так как в системе  $\text{Ni}_{50}\text{Pd}_{50}$  эффективные многочастичные потенциалы оказались весьма малы (порядка нескольких кельвинов), то в МК расчеты они не включались. Парные потенциалы включались до четвертой координационной сферы.

Объемный резервуар генерировался с помощью объемного МК расчета, при этом образец представлял собой ячейку с линейным размером  $L = 32$  атома (всего  $L^3 = 32768$  атомов), расположенных в узлах ГЦК решетки. Случайное распределение атомов Ni и Pd являлось стартовой конфигурацией при температуре 1500 К. Далее температура  $T$  понижалась с шагом 50 К до 400 К, при этом 5000 шагов МК метода/на атом (попыток обмена пар атомов) производилось при каждой температуре, полная энергия и параметры ближнего порядка усреднялись по последним 1000 шагам. Равновесная объемная конфигурация при каждой  $T$  сохранялась для последующего использования в поверхностном МК расчете в качестве объемного резервуара.

В МК расчетах на поверхностях (100) и (111) использовались ячейки с площадью поверхности  $32 \times 32$  атома и толщиной в 28 атомных слоев, а для поверхности (110) толщина ячейки была увеличена до 40 атомных слоев, а площадь поверхности уменьшена до размера  $28 \times 28$  атомов. Интервалы температуры и число шагов на поверхности такие же, как и в объеме.

Рассчитанные МОП объемные парные эффективные потенциалы на координационных сферах ГЦК решетки с первой по четвертую составили 279.00, 0.34,  $-9.95$  и  $-12.59$  К, соответственно. Проведенный объемный МК расчет при учете эффекта локальных релаксаций показал отсутствие дальнего порядка в сплаве вплоть до температуры 400 К, в согласии с объемной фазовой диаграммой системы Ni-Pd [17].

Рассчитанные поверхностные эффективные потенциалы (2) для системы  $\text{Ni}_{50}\text{Pd}_{50}$  приведены в таблице. Значение одночастичного потенциала на поверхности  $V_{\lambda}^{(1)}$  дано относительно одночастичного объемного потенциала  $V_{\text{bulk}}^{(1)}$ . Также приведены парные потенциалы на первой координационной сфере  $V_{\lambda\lambda'}^{(2,1)}$ , домноженные на число соответствующих кластеров  $Z_{\lambda\lambda'}^{(2,1)}$  на атом поверхности. В наших расчетах  $\sigma = 1$  соответствует атому Pd,  $\sigma = -1$  – атому Ni.

Перед непосредственным расчетом сегрегационного профиля мы провели ряд тестов с целью изучить влияние размера объемного резервуара на поверхностные результаты. Были рассчитаны сегрегации на поверхности (100)  $\text{Ni}_{50}\text{Pd}_{50}$  с использованием нескольких мгновенных конфигураций для резерву-

аров с линейными размерами  $L = 3, 4, 8, 12, 16, 24$  и 48. На рис.1 приведены полученные полные энергии на атом в первом слое  $E_{\lambda=1}$  при температуре 600 К для семи случайных конфигураций резервуаров при каждом значении  $L$ . Очевидно, что разброс в  $E_{\lambda=1}$  быстро сокращается с увеличением  $L$  и не превышает 20 К при  $L \geq 8$ , и соответствующий разброс в концентрациях в первом слое меньше, чем 1 ат.%. Таким образом, можно утверждать, что при  $L \geq 8$  мгновенные конфигурации резервуара уже достаточно близки к равновесной.

Сегрегационные профили поверхностей (100), (110) и (111) при температуре 1000 К и 600 К приведены на рис.2. При этом среднеквадратичное отклонение в концентрациях по слоям, вычисленное по последним 1000 шагам/атом, не превосходит

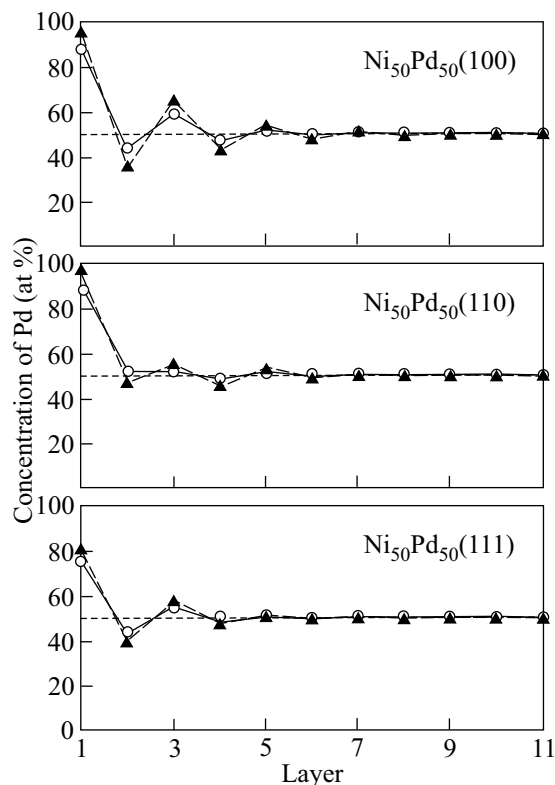


Рис.2. Рассчитанные профили поверхностных сегрегаций при температуре 1000 К (сплошная линия) и 600 К (штриховая линия) на поверхностях (100), (110) и (111) сплава  $\text{Ni}_{50}\text{Pd}_{50}$

1.5 ат.%. Сильная сегрегация палладия в поверхностный слой связана со знаком одночастичного потенциала  $V_1^{(1)} - V_{\text{bulk}}^{(1)}$ , при этом наибольшая амплитуда сегрегации для поверхности (110) и наименьшая для (111) также согласуются с наибольшим абсолютным значением одночастичного потенциала

**Эффективные одночастичные и парные потенциалы (в К)  
для поверхностей (100),(110) и (111) сплава Ni<sub>50</sub>Pd<sub>50</sub>**

Слой $\lambda$		1	2	3	4	5
(100)	$V_{\lambda}^{(1)} - V_{\text{bulk}}^{(1)}$	-1389.19	-197.67	-157.56	0.0	-
	$Z_{\lambda\lambda}^{(2,1)} V_{\lambda\lambda}^{(2,1)}$	446.28	583.60	585.31	557.99	-
	$Z_{\lambda\lambda+1}^{(2,1)} V_{\lambda\lambda+1}^{(2,1)}$	1085.19	1176.34	1115.99	1115.99	-
(110)	$V_{\lambda}^{(1)} - V_{\text{bulk}}^{(1)}$	-1612.88	-647.59	-126.03	35.41	0.0
	$Z_{\lambda\lambda}^{(2,1)} V_{\lambda\lambda}^{(2,1)}$	223.74	262.41	279.31	280.08	279.00
	$Z_{\lambda\lambda+1}^{(2,1)} V_{\lambda\lambda+1}^{(2,1)}$	1016.66	1097.45	1132.03	1115.99	1115.99
	$Z_{\lambda\lambda+2}^{(2,1)} V_{\lambda\lambda+2}^{(2,1)}$	260.55	295.70	279.00	279.00	279.00
(111)	$V_{\lambda}^{(1)} - V_{\text{bulk}}^{(1)}$	-1117.93	2.30	-60.31	0.0	-
	$Z_{\lambda\lambda}^{(2,1)} V_{\lambda\lambda}^{(2,1)}$	819.59	854.22	870.64	836.99	-
	$Z_{\lambda\lambda+1}^{(2,1)} V_{\lambda\lambda+1}^{(2,1)}$	920.53	861.35	836.99	836.99	-

$V_1^{(1)} - V_{\text{bulk}}^{(1)}$  на поверхности (110) и наименьшим – на поверхности (111). Почти полностью отсутствует ожидаемая на основе анализа одночастичных потенциалов сегрегация Pd во второй слой поверхности (110). Причиной этого является сильная тенденция к межслойному упорядочению на поверхности (110). В ситуации, когда в поверхностном слое находится почти чистый палладий, парные взаимодействия будут способствовать сегрегации никеля в подповерхностный слой, таким образом работая против одночастичного потенциала  $V_2^{(1)} - V_{\text{bulk}}^{(1)}$ . Понижение температуры до 600 К приводит к усилению концентрационных осцилляций, в особенности на поверхности (100), на поверхности (110) осцилляции сглаживаются из-за наличия отрицательного одночастичного потенциала во втором слое, а на поверхности (111) – из-за сравнительно слабых взаимодействий между слоями.

Сегрегационные профили сплава Ni<sub>50</sub>Pd<sub>50</sub> на поверхностях (110) и (111) не измерялись. Проводились эксперименты на поверхностях (110) и (111) для сплава Ni<sub>92</sub>Pd<sub>8</sub> [15], где так же, как и в наших расчетах, была обнаружена более высокая концентрация Pd на поверхности (110) в сравнении с (111). В целом, расчеты поверхностных сегрегаций в сплаве Ni<sub>50</sub>Pd<sub>50</sub>, проведенные с помощью нового поверхностного МК метода дают разумные результаты, хорошо согласующиеся с предшествующими исследованиями этой системы [14, 15].

Авторы выражают благодарность Шведскому Совету по международному сотрудничеству (STINT), Королевской Шведской Академии наук (KVA) и Российскому фонду фундаментальных исследований за финансовую поддержку. Мы благодарим Э. Исаева за помощь в подготовке статьи.

1. T. T. Tsong, Phys. Today **46** (5), 24 (1993).
2. I. A. Abrikosov and H. L. Skriver, Phys. Rev. **B47**, 16532 (1993).
3. A. V. Ruban and H. L. Skriver, Compt. Mat. Sci. **15**, 119 (1999).
4. H. L. Skriver and N. M. Rosengaard, Phys. Rev. **B46**, 7157 (1992).
5. J. M. Sanchez, F. Ducastelle, and D. Gratias, Physica **128A**, 334 (1984).
6. A. V. Ruban, I. A. Abrikosov, D. Ya. Kats et al., Phys. Rev. **B49**, 11383 (1994).
7. A. Pasturel, V. Drchal, J. Kudrnovský, and P. Weinberger, Phys. Rev. **B48**, 2704 (1993).
8. L. V. Pourovskii, A. V. Ruban, I. A. Abrikosov et al., Submitted to Phys. Rev. **B**.
9. A. V. Ruban and H. L. Skriver, submitted to Phys. Rev. **B**.
10. K. S. Lee, S. H. Kim, H. G. Min et al., Surf. Sci. **377-379**, 918 (1997).
11. S. M. Foiles, Phys. Rev. **B32**, 7685 (1985).
12. D. Udler and D. N. Seidman, Acta Met. and Mat. **42**, 1959 (1994).
13. *Методы Монте-Карло в статистической физике*, под ред. К. Биндера, М.: Мир, 1982.
14. G. N. Derry, C. B. McVey, and B. J. Rous, Surf. Sci. **326**, 59 (1996).
15. A. C. Michel, L. Lianos, J. L. Rousset et al., Surf. Sci. **416**, 288 (1998).
16. A. Cristensen, A. V. Ruban, and H. L. Skriver, Surf. Sci. **383**, 235 (1997).
17. R. Haltgren, P. D. Desal, D. T. Hawkins et al., *Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys*, ASM, Metals Park OH, 1973.