

پذیرفتاری مغناطیسی سطحی نانوخوشه‌های سیلیکونی با یادگیری ماشین ساختار الکترونی

عبدالرحمن آریان‌پور و علی صادقی*

دانشکده فیزیک، دانشگاه شهید بهشتی، اوین، تهران

پست الکترونیکی: ali_sadeghi@sbu.ac.ir

(دریافت مقاله: ۱۴۰۴/۱۰/۰۶؛ دریافت نسخه نهایی: ۱۴۰۵/۰۵/۱۱)

چکیده:

خوشه‌های سیلیکونی در مقیاس نانو به عنوان سامانه‌هایی حدواسط میان مولکول‌ها و ماده حجیم، بستری کم‌نظیر برای بررسی گذار اندازه‌مقیاس در خواص ساختاری، الکترونی و مغناطیسی فراهم می‌کنند. درحالی‌که سیلیکون بلوری حجیم دیامغناطیس ضعیفی است، در خوشه‌ها به دلیل غالب بودن اثرات سطح، مقیدسازی کوانتومی، بازآرایی اتم‌های سطح و وجود پیوندهای آویزان، امکان ظهور پاسخ‌های پارامغناطیسی وابسته به دما و رفتارهای غیرمنتظره وجود دارد. از آنجا که پذیرفتاری مغناطیسی به چگالی حالت‌های الکترونی نزدیک تراز فرمی حساس است، تعیین صحیح تراز فرمی در پیش‌بینی پذیرفتاری مغناطیسی نقش کلیدی دارد. در این مقاله، چارچوبی محاسباتی ارائه می‌کنیم که در آن طیف چگالی حالت تصویر شده بر اتم‌ها با یادگیری ماشین و پتانسیل شیمیایی موضعی برای هر اتم بر اساس توزیع بار تعادلی تعیین می‌شود. با ترکیب این دو، یک تقریب تک‌ذره‌ای از پذیرفتاری مغناطیسی پائولی تک تک اتم‌ها به دست می‌آوریم. برای نانوخوشه‌های سیلیکونی خالص نشان داده می‌شود که سهم اتم‌های سطحی در پاسخ مغناطیسی به طور معناداری بیشتر از اتم‌های درونی است. پذیرفتاری مغناطیسی کل ذره متناسب با قطر نانوخوشه‌ها کاهش می‌یابد و به مقدار توده‌ای میل می‌کند. این نتیجه با رفتار عمومی نانوذرات سازگار است و می‌تواند انگیزه‌ای برای مطالعات تجربی بیشتر و نیز توسعه الگوهایی باشد که با در نظر گرفتن برهم‌کنش‌های اسپینی و تقویت تبدلی، فراتر از چارچوب فعلی عمل می‌کنند.

واژه‌های کلیدی: خوشه‌های سیلیکونی، پذیرفتاری مغناطیسی، چگالی حالت‌های موضعی، یادگیری ماشین

۱. مقدمه

با افزایش اندازه خوشه، تحول‌های ساختاری رخ می‌دهد که به طور مستقیم بر خواص الکترونی و مغناطیسی آن‌ها اثر می‌گذارد؛ این گذارهای وابسته به اندازه، به خوبی در مطالعات تجربی و نظری خوشه‌های سیلیکونی گزارش شده‌اند [۶-۸]. در میان خواص این نانوذرات، رفتار مغناطیسی خوشه‌های سیلیکونی از جذابیت ویژه‌ای برخوردار است، زیرا در نگاه نخست با ماهیت دیامغناطیس سیلیکون حجیم در تضاد قرار دارد. سیلیکون بلوری با ساختار الماسی یک دیامغناطیس ضعیف است که این ویژگی مستقیماً از پرشدگی کامل نوار ظرفیت و نبود گشتاورهای اسپینی جفت‌نشده ناشی می‌شود [۹]. در مقابل، سیلیکون بی‌شکل به دلیل حضور نقص‌های

خوشه‌های نیمه‌رسانای نانومقیاس، به ویژه خوشه‌های سیلیکونی، در مرز میان پژوهش‌های بنیادی فیزیک ماده چگال و علوم نانو قرار دارند و به عنوان سامانه‌هایی میانی بین مولکول‌ها و مواد حجیم، بستری منحصر به فرد برای مطالعه گذار اندازه‌مقیاس در خواص الکترونی، ساختاری و مغناطیسی فراهم می‌کنند [۲۱]. این خوشه‌ها که از ده‌ها تا هزاران اتم تشکیل شده‌اند، به دلیل مقیدسازی کوانتومی و نقش مهم اثرات سطح، خواصی از خود بروز می‌دهند که نه در تک‌اتم‌ها و نه در بلورهای سه‌بعدی مشاهده نمی‌شوند [۳-۵].

نیمه‌رسانای سیلیکونی سازگار بوده و مسیر را برای کاربردهایی چون اسپینترونیک مولکولی، حسگرهای نانومقیاس و نقاط کوانتومی هموار کند. اگرچه آلایش نانوخوشه‌های سیلیکونی با اتم‌های فلزات واسطه می‌تواند خواص مغناطیسی قابل توجهی ایجاد کند، اما داده‌های تجربی با تفکیک اتمی یا تفکیک شده به هسته-پوسته برای نانوذرات سیلیکون خالص که امکان مقایسه مستقیم با محاسبات ما را فراهم می‌کند، اطلاعی نداریم. مقاله حاضر بر پیش‌بینی نظری و ایجاد یک بینش مفهومی بنیادین متمرکز است: (الف) پذیرفتاری مغناطیسی نانوذرات را می‌توان به‌طور معناداری به مشارکت‌های محلی تفکیک کرد، (ب) برای نانوذرات سیلیکونی افزایش بارزی در سطح مشاهده می‌شود، و (ج) ریشه این افزایش در کاهش هم‌آرایی موضعی و پیوندهای اشباع نشده است.

طیف چگالی حالت‌های الکترونی موضعی کمیت کلیدی در این مطالعه است؛ با این حال، محاسبه مستقیم چگالی حالت‌های برای خوشه‌های بزرگ می‌تواند از نظر محاسباتی پرهزینه باشد. در این پژوهش، یک رهیافت جایگزین مبتنی بر یادگیری ماشین برای بازسازی چگالی حالت‌های موضعی الکترونی پیشنهاد می‌دهیم که نهایتاً امکان برآورد کارآمد پاسخ مغناطیسی را در یک چارچوب تک‌ذره‌ای ساده فراهم می‌کند.

۲. الگوی نظری

با اعمال یک میدان مغناطیسی خارجی B ، ترازهای انرژی الکترونی به دلیل برهم‌کنش گشتاور مغناطیسی اسپینی الکترون‌ها با میدان به اندازه $\pm \mu_B B$ جابه‌جا می‌شوند که در آن μ_B مگنتون بور است. بنابراین، جمعیت الکترون‌ها با جهت‌های اسپین متفاوت یکسان نیست [۸]:

$$N_{\uparrow\downarrow} = \frac{1}{\pi} \int d\varepsilon f_{FD}(\varepsilon) \mathcal{D}(\varepsilon \pm \mu_B B). \quad (1)$$

در این جا، f_{FD} تابع توزیع فرمی-دیراک و $\mathcal{D}(\varepsilon)$ چگالی حالت‌های الکترونی است. اختلاف تعداد الکترون‌ها با اسپین بالا و پایین منشا مغناطش سامانه است. برای میدان‌های ضعیف و در چارچوب تقریب خطی، مغناطش کل برابر است با:

$$M \equiv \mu_B (N_{\uparrow} - N_{\downarrow}) = \frac{\mu_B}{\pi} \int d\varepsilon f_{FD}(\varepsilon) \times \quad (2)$$

ساختاری و پیوندهای آویزان^۱ می‌تواند مؤلفه‌هایی از پارامغناطیس ضعیف از خود نشان دهد [۱۰]. این تفاوت‌ها نشان می‌دهد که رفتار مغناطیسی سامانه‌های سیلیکونی به‌شدت به ساختار موضعی و شرایط پیوندی وابسته است [۱۱].

با کاهش ابعاد به مقیاس نانو، اثرات مقیدسازی کوانتومی به‌طور چشم‌گیری تقویت می‌شوند و منجر به بازآرایی ترازهای الکترونی، تغییر گاف انرژی و ظهور رفتارهای مغناطیسی جدید و گاه غیرمنتظره می‌شوند [۱۲]. در خوشه‌های کوچک و متوسط سیلیکون، نسبت سطح به حجم به‌طور قابل توجهی افزایش می‌یابد، به‌گونه‌ای که بخش عمده‌ای از اتم‌ها در سطح قرار می‌گیرند. در نتیجه، هندسه سطح، بازآرایی اتمی و وجود پیوندهای آویزان به عوامل تعیین‌کننده اصلی رفتار کلی خوشه تبدیل می‌شوند.

در این خوشه‌ها، سطح را می‌توان یک ناحیه فعال الکترونی در نظر گرفت. بازآرایی اتم‌های سطح برای کمینه‌سازی انرژی کل می‌تواند به تشکیل ساختارهای کروی، بیضوی یا قفس‌مانند منجر شود که هیچ هم‌تایی در فاز حجم سیلیکون ندارند [۱۳]. این بازآرایی‌ها مستقیماً بر چگالی حالت‌های الکترونی، توزیع اسپین و در نتیجه بر پاسخ مغناطیسی خوشه تأثیر می‌گذارند. به‌طور خاص، پیوندهای آویزان در سطح می‌توانند حامل‌های اسپین جفت‌نشده ایجاد کنند که یک مؤلفه پارامغناطیس ذاتی و وابسته به دما به خوشه می‌بخشد. از این‌رو، رفتار مغناطیسی خوشه‌های سیلیکونی تابعی بسیار حساس از اندازه، هندسه و آرایش اتم‌های سطح است [۱۱].

هدف این مقاله ارائه یک بررسی نظام‌مند و تحلیلی از سازوکارهای سطحی کنترل‌کننده خواص مغناطیسی خوشه‌های سیلیکونی کوچک و متوسط است. با تمرکز بر نقش اندازه و هندسه خوشه و نیز سطح فعال سیلیکون، به دلیل حضور پیوندهای آویزان، به بررسی ارتباط بین ساختار سطحی و پذیرفتاری مغناطیسی موضعی می‌پردازیم. درک عمیق این رابطه، افزون بر اهمیت بنیادی در فیزیک ماده چگال، چشم‌اندازهای جدیدی برای طراحی مواد مغناطیسی مبتنی بر نانوذرات سیلیکونی می‌گشاید؛ موادی که می‌توانند با فناوری

۳. ساختارهای اتمی و روش‌های محاسباتی

برای ساخت ساختارهای مورد بررسی در این مطالعه، از یک ساختار مکعبی با پیکربندی بی‌شکل شامل ۴۰۹۶ اتم سیلیسیوم استفاده می‌کنیم که با شبیه‌سازی دینامیک مولکولی تحت شرایط مرزی تناوبی به دست آمده است [۱۴]. ابتدا این سلول در هر سه راستای فضایی گسترش داده می‌شود تا ابرسلول بزرگ $10 \times 10 \times 10$ ایجاد شود و سپس خوشه‌های کروی با قطر D از آن بریده می‌شوند. به این ترتیب، مجموعه‌ای شامل ۹ خوشه بی‌شکل سیلیکونی با قطرهای مختلف از حدود ۲ تا ۱۲ نانومتر ساخته می‌شود. به منظور بررسی تأثیر پیوندهای آویزان در سطوح بریده شده، اثر واهلش اتمی را در مورد یک خوشه دو نانومتری به عنوان نمونه اعمال می‌کنیم. برای این کار از چارچوب محاسبات تنگ-بست مبتنی بر نظریه تابعی چگالی (DFTB) استفاده می‌کنیم [۱۵]. همان‌طور که نشان داده خواهد شد، اگرچه واهلش موجب تغییرات چشم‌گیری در برخی اتم‌ها می‌شود، تأثیر آن بر میانگین‌های آماری مورد نظر ناچیز است. بنابراین، بقیه خوشه‌ها بدون انجام واهلش الگوسازی می‌شوند. چگالی حالت‌های موضعی اتم‌ها برای هر یک از خوشه‌ها با استفاده از یادگیری ماشین و در چارچوب ارائه‌شده در کارهای پیشین [۸ و ۱۴] پیش‌بینی می‌شود. به طور خلاصه در این الگو، اطلاعات پیرامونی یک اتم درون ساختار [۱۶ و ۱۷] به عنوان ورودی به ماشین داده می‌شود و ماشین طیف چگالی حالت‌های موضعی را برای آن اتم از یک فرآیند گاوسی [۱۸]،

$$D_i(\epsilon) = \sum_j \mathcal{K}(A_i, A_j) x_j(\epsilon) \quad (8)$$

پیش‌بینی می‌کند. $\mathcal{K}(A_i, A_j)$ که معیاری از میزان شباهت بین محیط پیرامون اتم مورد نظر و اتم مرجع است [۱۶ و ۱۷]، وزن جمله $x_j(\epsilon)$ را در بسط بالا تعیین می‌کند. مجموعه توابع $x_j(\epsilon)$ ‌ها قبلاً در طی مرحله آموزش ماشین طوری تنظیم شده‌اند که طیف بالا را با کمترین خطای ممکن برای مجموعه آموزشی مرجع با طیف معلوم تولید کنند. دقت این الگو در مقایسه با محاسبات مرجع مبتنی بر نظریه تابعی چگالی برای انواع مختلفی از مواد بسیار بالاست. به‌ویژه، برای سیلیکون خالص که در این پژوهش مورد استفاده قرار گرفته است، بیشینه خطای

$$(\mu_B B) \times \frac{D(\epsilon + \mu_B B) - D(\epsilon - \mu_B B)}{2\mu_B B} \\ \simeq \mu_B B \int d\epsilon f_{FD}(\epsilon) \left. \frac{\partial D}{\partial \epsilon} \right|_{\epsilon}$$

بنابراین، پذیرفتاری مغناطیسی اسپینی پائولی مستقیماً با چگالی حالت‌های الکترونی ارتباط پیدا می‌کند:

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial B} \simeq \mu_B \int d\epsilon f_{FD}(\epsilon) \left. \frac{\partial D}{\partial \epsilon} \right|_{\epsilon} \quad (3)$$

از سوی دیگر، تصویر کردن چگالی حالت کل ساختار بر مراکز اتمی یا اوربیتال‌های اتمی یک رویه رایج در تحلیل شیوه مشارکت تک تک اتم‌ها در یک ویژگی سامانه است. هرچند این تحلیل‌ها تا حدی به نحوه تصویر کردن وابسته است اما در ایجاد درکی از تغییرات موضعی یک کمیت بسیار مفید است. یکی از پرکاربردترین مثال‌ها، نسبت دادن گشتاور دوقطبی مغناطیسی به هر یک از اتم‌ها در یک ترکیب مغناطیسی است. با فرض این که مجموع چگالی حالت‌های موضعی تصویر شده با چگالی حالت‌های کل ساختار برابر باشد می‌توان استدلال کرد که

$$D(\epsilon) = \sum_i D_i(\epsilon) \Rightarrow \chi = \sum_i \chi_i \quad (4)$$

که در آن $D_i(\epsilon)$ چگالی حالت‌های موضعی تصویر شده روی اتم i و

$$\chi_i = \mu_B \int_{-\infty}^{\infty} f_{FD}(\epsilon) \left. \frac{\partial D_i}{\partial \epsilon} \right|_{\epsilon} d\epsilon = \mu_B \int_{-\infty}^{\infty} D_i(\epsilon) \left. \frac{\partial f_{FD}}{\partial \epsilon} \right|_{\epsilon} d\epsilon \quad (5)$$

سهم آن اتم از پذیرفتاری مغناطیسی اسپینی پائولی است. در به‌دست آوردن رابطه دوم از انتگرال جزء به جزء و صفر بودن چگالی حالت‌های در حد $\epsilon \rightarrow \pm\infty$ استفاده شده است.

با وجود ساده‌سازی‌های متعدد از جمله صرف‌نظر کردن از برهم‌کنش اسپینی، تقویت تبادلی و هم‌بستگی الکترونی، این تقریب تک‌ذره‌ای وابستگی مستقیم پذیرفتاری مغناطیسی اسپینی پائولی به چگالی حالت‌های الکترونی را به صورت کیفی نمایان می‌کند. به‌ویژه، در حد $T \rightarrow 0$ با توجه به رفتار دلتای دیراک گونه تابع $\partial f_{FD} / \partial \epsilon$ حول انرژی فرمی، پذیرفتاری مغناطیسی یک اتم با چگالی حالت‌های موضعی آن اتم در حوالی انرژی فرمی متناسب می‌شود، $\chi_i \approx \mu_B D_i(\epsilon_F)$. در این چارچوب، تعیین ساختار الکترونی اطراف انرژی فرمی برای پیش‌بینی رفتار مغناطیسی، به‌ویژه در نانوساختارهایی که آثار سطحی و ناهمگنی‌های موضعی نقش غالبی دارند، به شمار می‌آید.

$$E = \sum_i \left[\chi_i q_i + \frac{1}{\gamma} \eta_i q_i \right] + \frac{1}{\gamma} \sum_{i,j} \left(\frac{S_{ij}}{r_{ij}} \right) q_i q_j$$

که در آن $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ و عامل استتار برای توزیع بار اتمی گاوسی با تابع خطا $S_{ij} = \text{erf} \left(r_{ij} / \sqrt{2(\alpha_i^2 + \alpha_j^2)} \right)$ داده می‌شود. شرط تعادل با کمینه کردن این انرژی نسبت به تک تک q_i ها تحت قید $\sum_i q_i = 0$ اعمال می‌شود. حاصل این فرایند یک دستگاه معادلات خطی است که با حل آن همه بارهای اتمی تعیین می‌شوند. در این جا، $\chi_i \equiv \frac{\partial E}{\partial q_i} |_{q_i=0}$ (با پذیرفتاری مغناطیسی اسپینی پائولی که آن را هم با نماد χ نشان داده‌ایم اشتباه گرفته نشود) و $\eta_i \equiv \frac{\partial E}{\partial q_i} |_{q_i=0}$ به ترتیب الکترونگاتیویته و سختی شیمیایی نامیده می‌شوند. برای هر عنصر این دو پارامتر مقدار معلومی دارند اما در یک چرخه خودسازگار می‌توان آن‌ها را با تفاضل محدود تقریب زد. با معلوم شدن بارهای اتمی، رابطه (۱۰) تعداد الکترون‌های تعادلی و سرانجام رابطه (۹) پتانسیل شیمیایی هر اتم را تعیین می‌کند.

۴. نتایج

ابتدا پذیرفتاری مغناطیسی اتمی را به عنوان تابعی از فاصله اتم‌ها از سطح نانو ساختار سیلیکونی (یعنی عمق اتم زیر سطح) تحلیل می‌کنیم. در شکل ۱، برای گستره وسیعی از اندازه ذرات (با قطرهای ۱/۷ تا ۱۲ نانومتر، و شامل ۱۲۹، ۳۰۰، ۷۰۱، ۳۷۰۰، ۱۹۰۰۰ و ۴۴۰۰۰ اتم) یک رفتار عمومی برای پذیرفتاری مغناطیسی مشاهده می‌شود: تا عمق حدود ۳ آنگستروم زیر سطح، پذیرفتاری موضعی (اتمی) افت و خیز شدیدی نشان می‌دهد و پس از آن پذیرفتاری حول مقداری کوچکتر و با افت و خیزهای کمتر تثبیت می‌شود. این وابستگی شعاعی، تمایز بین پذیرفتاری مغناطیسی اتم‌های سطحی و اتم‌های داخلی را روشن می‌کند. بر همین اساس مرز جداکننده دو ناحیه سطحی (افت و خیز زیاد) و توده‌ای (افت و خیز کم) را عمق ۳ آنگستروم انتخاب می‌کنیم.

درون شکل‌های شکل ۱، چگالی حالت‌های موضعی مربوط به اتم‌هایی را نشان می‌دهند که به صورت تصادفی از ناحیه سطحی (قرمز) یا توده‌ای (آبی) انتخاب شده‌اند. الگوی چگالی حالت‌ها در نزدیکی انرژی فرمی برای اتم‌های این دو ناحیه یک

پیش‌بینی ۰/۱۷ و میانگین خطا ۰/۰۹ انحراف معیار مقادیر مرجع است [۸].

پذیرفتاری مغناطیسی اتم‌ها طبق رابطه (۵) با انتگرال‌گیری از چگالی حالت‌های اتمی محاسبه می‌شود. تابع فرمی-دیراک در انتگرالده رابطه (۵) به دمای الکترونی، که در این مقاله $T = 600 \text{ K}$ در نظر گرفته شده است، و همچنین به پتانسیل شیمیایی الکترونی μ_i متناسب به اتم مربوطه وابسته است. وقتی چگالی حالت‌های موضعی از تصویر کردن چگالی کل به دست می‌آید همه μ_i ها با یکدیگر و با μ سامانه برابر خواهند بود. اما در این جا، $\mathcal{D}_i(\epsilon)$ ها به طور مستقل و با یادگیری ماشین به دست می‌آیند. بنابراین، محور انرژی و μ_i ها فاقد یک مرجع انرژی مشترک هستند. از این رو، با معلوم بودن تعداد الکترون‌های متعلق به هر اتم، n_i ، پتانسیل شیمیایی آن اتم را از چگالی حالت‌های موضعی آن تعیین می‌کنیم:

$$\mu_i = \underset{\mu}{\operatorname{argmin}} \left| \int_{-\infty}^{\infty} f_{\text{FD}}(\epsilon, \mu, T) \mathcal{D}_i(\epsilon) d\epsilon - n_i \right|. \quad (9)$$

توزیع الکترون‌ها بین اتم‌ها شرط تعادل الکترواستاتیکی در سامانه را برآورده می‌کند. برای اعمال این شرط، به هر اتم بار خالص

$$q_i = -e(n_i - n_i^0) \quad (10)$$

نسبت می‌دهیم که از اختلاف تعداد الکترون‌های روی اتم i ام نسبت به یک اتم خنثی (منزوی) به دست می‌آید. بار منفی نشانه انباشت الکترون اضافه روی اتم و $e = 1/62 \times 10^{-19} \text{ C}$ بار پایه است. به جای بارهای نقطه‌ای، یک توزیع پیوسته افت و خیز از بار در فضا در نظر می‌گیریم که از مجموع سهم‌های اتمی تشکیل شده است. هر سهم با یک تابع گاوسی کروی متقارن حول اتم متناظر الگو می‌شود:

$$\delta\rho(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \sum_i q_i \alpha_i^{-3/2} \exp\left(-\frac{|\mathbf{r}-\mathbf{r}_i|^2}{2\alpha_i^2}\right). \quad (11)$$

با الگوگرفتن از فرمول‌بندی نظریه تابعی چگالی تنگ-بست [۱۵]، می‌توان انرژی مجموعه‌ای از اتم‌های برهم‌کنش کننده را بر حسب بارهای اتمی مبادله شده بین اتم‌ها در قالب دو سهم نوشت: یکی تغییر انرژی موضعی اتم‌ها به دلیل تبادل بار بین آن‌ها که با بسط تیلور حول مقدار یک اتم منزوی تقریب زده می‌شود، و دیگری برهم‌کنش کولنی توزیع بار پیوسته است،

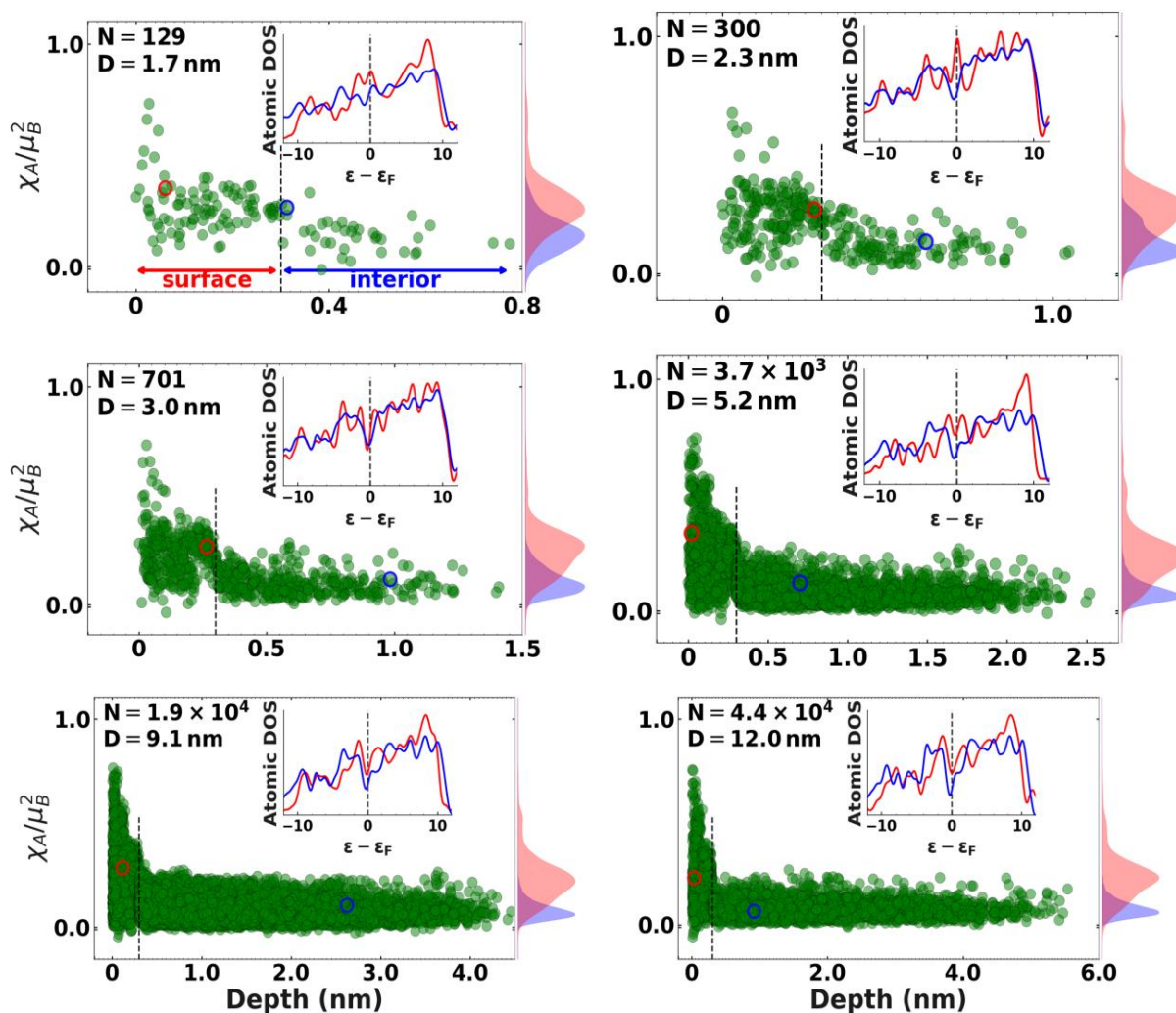
تمایز آشکار را نشان می‌دهد. برای اغلب اتم‌های توده‌ای چگالی حالت‌ها در نزدیکی انرژی فرمی به کمینه موضعی می‌رسد، درحالی‌که اتم‌های سطحی چنین نیستند بلکه به طور کلی نسبت به اتم‌های ناحیه توده‌ای چگالی حالت‌های بیشتری در نزدیکی انرژی فرمی دارند. مشاهده این هم‌بستگی بین چگالی حالت‌ها در انرژی فرمی و پذیرفتاری مغناطیسی با شهود فیزیکی مبتنی بر $\chi_i \approx \mu_B^* D_i(\epsilon_F)$ در حد دمای صفر که پیش‌تر به آن اشاره شد، سازگار است.

برای تفسیر این هم‌بستگی می‌توان توجه کرد که اتم‌های نزدیک به سطح، که بیشتر تحت تأثیر بی‌نظمی ساختاری، کاهش عدد هم‌آرایی و داشتن پیوندهای آویزان قرار دارند، چگالی حالت‌های متفاوتی در نزدیکی تراز فرمی دارند و احتمالاً به همین دلیل باعث افزایش پراکندگی در مقادیر پذیرفتاری مغناطیسی اتمی سطحی می‌شوند. در مقابل، اتم‌های داخلی با محیط پیوندی منظم‌تر (عموماً دارای ۴ پیوند با ۴ همسایه هستند)، رفتار مغناطیسی یکنواخت‌تری دارند و به حد شبه‌حجیم نزدیک‌ترند. برای بررسی این فرضیه، یکی از نانوذرات را به عنوان نمونه با دقت بیشتری آزمایش می‌کنیم که در آن با اعمال واهلش اجازه می‌دهیم موقعیت اتم‌ها پس از بریده شدن خوشه کروی از نمونه اولیه، آزادانه اصلاح شود. در چارچوب محاسبات نظریه تابعی چگالی تنگ-بست، انجام این محاسبات برای نانوذره‌ای به قطر دو نانومتر به راحتی امکان‌پذیر است. شکل ۲، تأثیر این واهلش را برای این ذره نمایش می‌دهد. جالب است که فقط برای برخی از اتم‌های ناحیه سطحی، پذیرفتاری مغناطیسی بر اثر واهلش تغییر قابل ملاحظه‌ای پیدا می‌کند. مهم‌تر از آن، نقاط با پذیرفتاری خیلی زیاد از نمودار ناپدید می‌شوند. نمودار فراوانی نسبی جانبی نیز از بین رفتن قله متناظر کوتاهی را نشان می‌دهد که قبل از واهلش وجود داشت. بررسی ساختار نشان می‌دهد که این تغییرات عمده مربوط به آن دسته از اتم‌هاست که در سطح ذره تراشیده شده از توده بزرگ اولیه به صورت تک-پیوندی درآمده‌اند. داشتن پیوندهای آویزان و زیاد بودن چگالی حالت‌ها در تراز فرمی برای چنین اتم‌هایی با عدد هم‌آرایی بسیار کم کاملاً قابل انتظار است. بررسی ساختار هندسی ذره نشان می‌دهد که مختصات فضایی این اتم‌ها

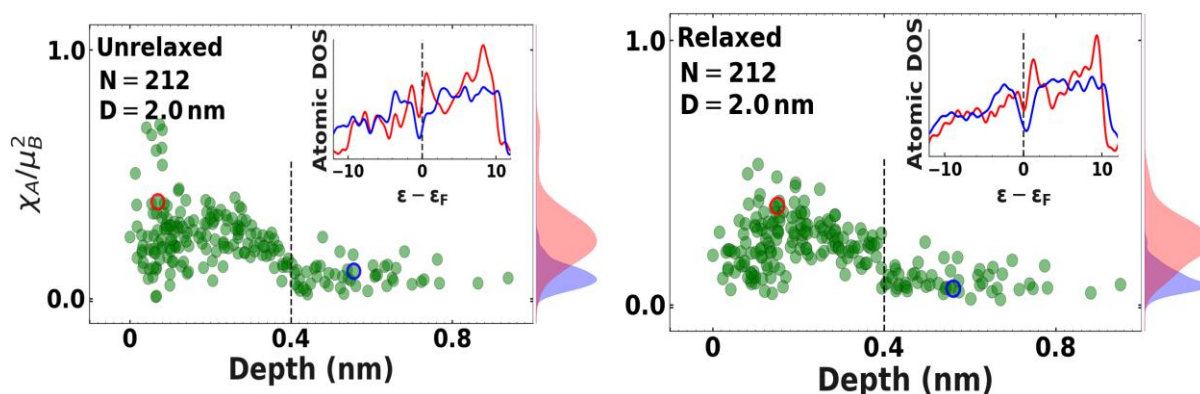
بر اثر واهلش به گونه‌ای تغییر می‌کند که با تعداد بیشتری از اتم‌ها پیوند برقرار کنند. اگرچه پس از واهلش هیچ اتمی که فقط با یک همسایه پیوند داشته باشد باقی نمی‌ماند، اما به طور کلی اتم‌های ناحیه سطحی از جمله اتم‌هایی که در ابتدا تک-پیوندی بوده‌اند همچنان عدد هم‌آرایی پایین و پیوندهای اشباع نشده دارند.

مقایسه اتم به اتم پذیرفتاری مغناطیسی قبل و بعد از اعمال واهلش منشأ فیزیکی متمایز بودن پذیرفتاری مغناطیسی اتم‌های سطحی را به ناقص بودن پیوند آن‌ها ارتباط می‌دهد. برخلاف اهمیت واهلش در روشن کردن این سازوکار، همان‌طور که نمودارهای فراوانی جانبی نشان می‌دهند، واهلش از نظر آماری اثر محسوسی ندارد زیرا فراوانی نسبی اتم‌هایی که فقط یک پیوند دارند آنقدر زیاد نیست که حضور یا عدم حضور آن‌ها رفتار عمومی سطح را تحت تأثیر قرار دهد. به علاوه، فراوانی نسبی اتم‌های سطحی که پذیرفتاری آن‌ها در مقایسه با اتم‌های چهارپیوندی داخلی بیشتر است بر اثر واهلش تغییر زیادی پیدا نمی‌کند. بنابراین، برای سادگی محاسبات در خوشه‌های بزرگ‌تر از واهلش اتمی چشم‌پوشی می‌کنیم اما در تفسیر نتایج ارائه شده به این نکته توجه می‌کنیم که حضور اتم‌های تک-پیوندی در سطح واهلش نیافته ساختارها یک اثر مصنوعی ظریف دارد؛ اما با وزن آماری ناچیز آن‌ها روندهای کلی و تصویر آماری پاسخ مغناطیسی عملاً بدون تغییر می‌ماند. طبیعی است که اثر مشابهی را می‌توان در سایر خواص موضعی الکترونی از جمله گرمای ویژه الکترونی [۱۹] مشاهده کرد.

در گام بعدی به بررسی میانگین پذیرفتاری مغناطیسی می‌پردازیم. تقسیم‌بندی انجام شده بر اساس موقعیت هندسی اتم‌ها نسبت به سطح خوشه، این امکان را فراهم می‌کند که پذیرفتاری مغناطیسی کل یک خوشه به صورت معناداری به سهم‌های سطحی و توده‌ای تفکیک کنیم. البته به دلیل ماهیت آماری این تحلیل، این نتایج نسبتاً مستقل از محل دقیق انتخاب مرز بین دو ناحیه اعتبار خواهند داشت. همچنین تحلیل آماری با کم‌رنگ کردن اثرات تکی اتم‌ها توصیفی که وابستگی کمتری به نحوه تصویر کردن کمیت‌ها بر روی اتم‌ها دارد ارائه می‌دهد. شکل ۳ نشان می‌دهد که با افزایش اندازه ذره، سهم سطحی پذیرفتاری مغناطیسی به صورت یکنواخت و هموار کاهش می‌یابد. از سوی دیگر، سهم توده‌ای برای قطری



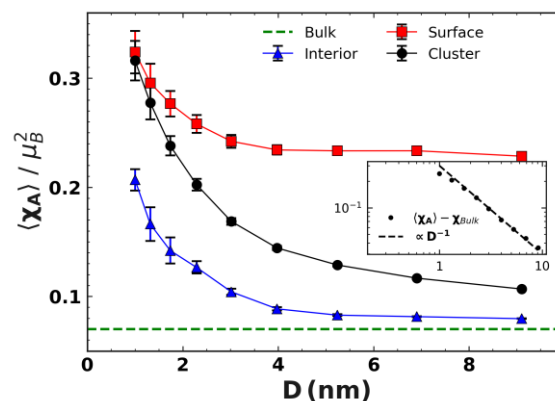
شکل ۱. پذیرفتاری مغناطیسی اتمی برحسب عمق زیر سطح ذره برای نانوساختارهای سیلیکونی با اندازه‌های مختلف (تعداد اتم و قطر ذره در گوشه هر شکل ذکر شده است). هر درونه، چگالی حالت‌های موضعی را برای دو اتمی که به صورت تصادفی از نواحی سطحی و داخلی انتخاب و در نمودار اصلی با دایره مشخص شده‌اند، نشان می‌دهد. در این جا، رنگ آبی را برای اتم‌های داخلی و رنگ قرمز را برای اتم‌های سطحی به کار برده‌ایم. نمودار فراوانی نسبی اتم‌ها بر حسب پذیرفتاری در سمت راست هر نمودار به تفکیک سطحی و داخلی نشان داده شده است.



شکل ۲. اثر واهلش جایگاه‌های اتم‌ها در پذیرفتاری مغناطیسی اتمی برای خوشه نمونه دو نانومتری قبل از واهلش (چپ) و بعد از واهلش (راست). سایر مشخصات مانند شکل ۱ هستند.

۵. خلاصه و نتیجه‌گیری

در این مقاله، یک چارچوب محاسباتی برای تعیین تقریبی پذیرفتاری مغناطیسی موضعی (اتمی) در خوشه‌های سیلیکونی نانومقیاس توسعه داده شده است. این چارچوب بر پیش‌بینی چگالی حالت‌های الکترونی موضعی با استفاده از یادگیری ماشین و تعیین پتانسیل شیمیایی موضعی از طریق برقراری تعادل بار استوار است. با توجه به نقش تعیین‌کننده چگالی حالت‌ها در اطراف انرژی فرمی، تعیین پذیرفتاری مغناطیسی مستلزم تعیین پتانسیل شیمیایی در محل هر اتم است. بر خلاف روش‌های ابتدا به ساکن، در الگوهای یادگیری ماشین مبتنی بر اطلاعات صرفاً موضعی محل انرژی فرمی به طور ذاتی داده نمی‌شود. این کاستی را با اعمال تعادل بار الکتریکی برطرف کرده‌ایم و نشان داده‌ایم که قابلیت ترکیب یادگیری ماشین با قیود بنیادی فیزیک حالت جامد (هم‌ترازی پتانسیل شیمیایی) می‌تواند ابزاری قدرتمند برای مطالعه و پیش‌بینی خواص مغناطیسی نانوساختارهای سیلیکونی فراهم کند. تعمیم این رهیافت به سامانه‌های بزرگ‌تر، مواد نیمه‌رسانای دیگر و حتی نانوساختارهای پیچیده‌تر به شرط وجود چگالی حالت‌های غیرصفر در تراز فرمی ارزش بررسی دارد. اما برای مطالعه نیمه‌رساناهای با گاف بزرگ الگوهای کامل‌تری نیاز است. بررسی تغییرات پذیرفتاری مغناطیسی اتمی نانوذرات سیلیکونی به‌عنوان تابعی از عمق آن‌ها زیر سطح نانوساختار، تفاوت بنیادی بین پاسخ مغناطیسی اتم‌های سطحی و داخلی را آشکار کرد. به‌ویژه، هم‌بستگی بین حضور پیوندهای آویزان و بازآرایی ساختاری در سطح خوشه‌ها با بزرگی و افت‌وخیزهای پذیرفتاری مغناطیسی موضعی مشاهده شد. واهلش سطحی از نظر آماری نتایج را تغییر محسوسی نمی‌دهد. طبق الگوی شناخته شده با افزایش اندازه خوشه و کاهش نسبت سطح به حجم، پذیرفتاری کل کاهش می‌یابد و رفتار سامانه به‌تدریج و به صورت هموار به حد شبه‌حجم نزدیک می‌شود. این نتایج ایده اولیه برای طراحی مواد مبتنی بر سیلیکون با خواص مغناطیسی مهندسی‌شده و کاربردهایی در حوزه‌هایی چون اسپینترونیک، حسگرهای نانومقیاس و نقاط کوانتومی فراهم می‌کند. با این حال، برای گسترش آن لازم است پیش‌بینی الگوی تک‌ذره به‌کار رفته با الگوهایی که با لحاظ کردن آثار بس



شکل ۳. وابستگی پذیرفتاری مغناطیسی برای خوشه‌های سیلیکونی با ساختار بی‌شکل به قطر D . محور عمودی میانگین مقادیر اتمی برای اتم‌های یک خوشه با قطر مربوطه را نشان می‌دهد. انحراف معیار این مقادیر به عنوان خطای آماری با میله عمودی روی هر نقطه مشخص شده است. برای سهولت نقاط مجاور با خط به هم متصل شده‌اند. برای مقایسه، پذیرفتاری مغناطیسی کل خوشه و سهم‌های تفکیک شده داخلی و سطحی آن نمایش داده شده است. خط چین افقی متناظر با مقدار حدی برای توده بی‌شکل (محاسبه شده با طیف DOS به‌دست آمده از DFT [۱۴]) است. درون شکل، همین داده‌ها را در مقیاس لگاریتمی نمایش و با روند D^{-1} مقایسه می‌کند.

بیشتر از حدود ۱۰ نانومتر به مقدار پذیرفتاری مغناطیسی توده (خط-چین افقی) نزدیک می‌شود.

این مقدار حدی از طیف ساختاری DOS برای یک ابر سلول بی‌شکل با شرایط مرزی تناوبی به دست آمده است که مستقیماً از محاسبات نظریه تابعی چگالی محاسبه شده است [۱۴]. توافق پیش‌بینی یادگیری ماشین با این حد، کارآیی چارچوب پیشنهاد شده برای به‌دست آوردن یک توصیف یکپارچه و منسجم را در اندازه‌های مختلف خوشه‌ها نشان می‌دهد. درون شکل ۳ نشان می‌دهد که پذیرفتاری کل، که با فرض جمع‌پذیری سهم‌های اتمی در معادله (۴) به دست آمده است، از یک روند کاهشی با الگوی D^{-1} پیروی می‌کند. این رفتار با روند عمومی نانوذرات مبتنی بر کاهش نسبت سطح به حجم سازگار است. این نتیجه ابتدایی صرفاً بر مبنای چگالی حالت‌های الکترونی و در تقریب تک ذره‌ای به‌دست آمده است. در حالت کلی، برای بررسی دقیق‌تر این وابستگی به الگوهای مغناطیسی کامل‌تر که شامل برهم‌کنش‌های اسپینی، تقویت تبادلی و هم‌بستگی الکترونی باشند، نیاز داریم.

ذره‌ای الکترون‌ها و برهم‌کنش‌های اسپینی فیزیک کامل‌تری را در نظر می‌گیرند، تایید شود.

مراجع

1. W L Brown, R R Freeman, K Raghavachari, and M Schluter, *Science* **235** (1987) 860.
2. A P Alivisatos, *Science* **271** (1996) 933.
3. L E Brus, *J. Chem. Phys.* **80** (1984) 4403.
4. B K Teo and X H Sun, *Chem. Rev.* **107** (2007) 1454.
5. Z Nourbakhsh, M Lusk, S J Hashemifar, and H Akbarzadeh, *Iran. J. Phys. Res.* **13** (2019) 283, in Persian.
6. E C. Honea, A Ogura, C A Murray, K Raghavachari, W O Sprenger, M F Jarrold, and W L Brown, *Nature* **366** (1993) 42.
7. L Zhao and K Balasubramanian, *J. Chem. Phys.* **116** (2002) 3690.
8. A Aryanpour and A Sadeghi, *Phys. Rev. B* **112** (2025) 115101.
9. C Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 8th ed. (John Wiley & Sons, New York, 2005).
10. R A Street, *Hydrogenated Amorphous Silicon* (Cambridge University Press, Cambridge, U.K., 1991).
11. S C Erwin and F J Himpsel, *Nature Commun.* **1** (2010) 58.
12. A P Alivisatos, *Science* **271** (1996) 933.
13. S Heydariyan, M R Nouri, M Alaei, Z Allahyari, and T A Niehaus, *J. Chem. Phys.* **149** (2018) 074313.
14. C Ben Mahmoud, A Anelli, G Csányi, M Ceriotti, *Phys. Rev. B* **102** (2020) 235130.
15. B Aradi, B Hourahine, and Th Frauenheim, *J. Phys. Chem A* **111** (2007) 26.
16. A Sadeghi, A Ghasemi, B Schaefer, S Mohr, MA Lill, S Goedecker, *J. Chem. Phys.* **139** (2013) 184118.
17. A Zarandi, A Sadeghi, *J. Res. Many-body Sys.* **9** (2019) 135, in Persian.
18. C E Rasmussen and C K I Williams, *Gaussian Processes for Machine Learning* (MIT Press, Cambridge, MA, 2006).
19. A Aryanpour and A Sadeghi, *Phys. Rev. Lett.* **137** (2026) 076201