مجلة جامعة طرطوس للبحوث والدراسات العلمية_ سلسلة العلوم الأساسية المجلد (١٠) العدد (٣) ٢٠٢٦

Tartous University Journal for Research and Scientific Studies –Basic Sciences Series Vol. (10) No. (3) 2026

تحليل منهجي لتأثير الكمونات الكاذبة واقتران السبين–مدار على البنية الإلكترونية وتابع العمل لفلم رقيق من $CsPbBr_3$

د. عفيف يونس برهوم *

د. غياث ابراهيم ياسين **

بتول محمد محمد ***

(تاريخ الإيداع ٤/٤ / ٢٠٢٦ – تاريخ النشر ١٨/٥/ ٢٠٢٦)

□ ملخّص □

تم في هذا البحث إجراء تحليل منهجي لإظهار تأثير اختيار الكمونات الكاذبة والتأثيرات النسبية، لاقتران السبين–مدار على البنية الإلكترونية وتابع العمل لفلم رقيق من $CsPbBr_3$ باستخدام نظرية التابعية للكثافة. بينت النتائج أن تضمين اقتران السبين–مدار مع استخدام كمونات نسبية يؤدي إلى انخفاض فجوة الطاقة بشكل ملحوظ مقارنة بالحالة غير النسبية، يترافق هذا الانخفاض مع إعادة توزيع مداري قرب قمة عصابة التكافؤ. حيث يصبح الطابع المداري المسيطر هو حالات $Pb\text{-}p_{j=3/2}$ بدلاً من حالات Br-p، ما يعني حدوث انقلاب مداري. أظهر تحليل الكمون المتوسط أن قيمة تابع العمل تتأثر بشكل طفيف بالتأثيرات النسبية، مما يعني أن تابع العمل أقل حساسية من الفجوة لإعادة تشكيل السويات الداخلية. علاوة على ذلك تم التوصل إلى أن الاختيار الدقيق للكمونات الكاذبة له دور هام لتوصيف الخواص الالكترونية لأفلام البيروفسكايت.

الكلمات المفتاحية: $CsPbBr_3$– الكمونات الكاذبة – اقتران السبين–مدار – البنية الإلكترونية – تابع العمل.

* أستاذ – قسم الفيزياء– كلية العلوم– جامعة اللاذقية – اللاذقية– سورية. afifyounisbarhoum@latakia-univ.edu.sy

** أستاذ مساعد – قسم الفيزياء– كلية العلوم– جامعة اللاذقية – اللاذقية– سورية Ghiasibrahimyasin@latakia -univ.edu.sy

*** طالبة دكتوراه – قسم الفيزياء– كلية العلوم– جامعة اللاذقية – اللاذقية– سورية.batoul.mhd@latakia-univ.edu.sy

مجلة جامعة طرطوس للبحوث والدراسات العلمية_ سلسلة العلوم الأساسية المجلد (١٠) العدد (٣) ٢٠٢٦

Tartous University Journal for Research and Scientific Studies –Basic Sciences Series Vol. (10) No. (3) 2026

A Systematic Analysis of the effects of Pseudopotential and Spin–Orbit Coupling Effects on Electronic Structure, and Work Function of $CsPbBr_3$ Thin Film

Dr. Afif Younis Barhoum*

Dr. Ghias Ibrahim Yasin**

Batool Mohamad Mohamad***

(Received 4/4/2026.Accepted 18/5/2026)

□ABSTRACT □

In this research, a systematic analysis was carried out to reveal the effect of pseudopotential choice and relativistic effects, including spin–orbit coupling, on the electronic structure and work function of a thin film of $CsPbBr_3$ using density functional theory. The results show that employing relativistic pseudopotentials with spin–orbit coupling leads to a significant reduction in the band gap compared to the non-relativistic case, accompanied by a pronounced orbital redistribution near the valence band maximum. Specifically, the dominant orbital character shifts from Br-p states to Pb-$p_{j=3/2}$ states, confirming the occurrence of a clear orbital inversion. Furthermore, the plane-averaged potential analysis showed that the work function is only slightly affected by influenced of both the choice of pseudopotential and relativistic effects,

implying that it is less sensitive than the band gap to the reshaping of the internal electronic levels. Furthermore, it found that the careful choice of pseudopotentials plays an important role in accurately describing the electronic properties of perovskite thin films.

Keywords: $CsPbBr_3$ - Pseudopotentials - Spin–orbit coupling (SOC) - Electronic structure **-** Work function.

*Professor- Department of Physics – Lattakia University- Lattakia- Syria. afifyounisbarhoum@latakia-univ.edu.sy

** Associate Professor- Department of Physics – Lattakia University- Lattakia- Syria. Ghiasibrahimyasin@latakia−univ.edu.sy

***PhD. Student- Department of Physics – Lattakia University- Lattakia- Syria. batoul.mhd@latakia-univ.edu.sy

١-مقدمة:

إن مركب $CsPbBr_3$ من مركبات بيروفسكايت الهاليد غير العضوية، وهي من المواد المعروفة في مجالات الإلكترونيات الضوئية وفيزياء المواد، نظرًا لخصائصها الإلكترونية والضوئية المميزة، حيث تمتلك فجوة طاقة مناسبة للاستجابة الضوئية، وناقلية مرتفعة. تدخل هذه المواد في تطبيقات متعددة مثل الخلايا الشمسية، والثنائيات الباعثة للضوء، وأجهزة الكشف الضوئي، حيث يكون للخصائص الإلكترونية والسطحية دورًا أساسياً في تحديد كفاءة تلك الأجهزة [Snaith,٢٠١٣]، [Kovalenko et al,2017].

تكتسب دراسة الأفلام الرقيقة (slabs) أهمية خاصة، حيث تختلف خصائصها عن الحالة الحجمية Bulk نتيجة وجود الأسطح، وانكسار التناظر البلوري، وإعادة توزيع الكثافة الإلكترونية قرب الأسطح. ومن أبرز الكميات الفيزيائية المتأثرة بهذه العوامل تابع العمل(Work Function) ، الذي يُعرَّف بالعلاقة:

$$\Phi = E_{\text{vac}} - E_F \qquad (١)$$

حيث يمثل E_{vac} سوية طاقة الفراغ، و E_F سوية طاقة فيرمي. ويُعد تابع العمل مقداراً أساسياً في توصيف الاصدار الإلكتروني وانتقال الشحنة عبر الأسطح، كما أنه يتأثر بشكل كبير بالبنية السطحية والاستقطاب وتوزع الشحنة [Michaelson ،1977].

تُظهر الدراسات الحديثة أن الخصائص الالكترونية والبصرية للمركب $CsPbBr_3$ تتوقف بشكل كبير على الأبعاد الهندسية للنظام، حيث يسبب تقليل السماكة ظهور تأثيرات الحصر الكمي (quantum confinement)، مما يؤدي لزيادة فجوة الطاقة، بشكل خاص عند الأبعاد النانوية.[Brescia et al., 2020]

تتميز بلورات هذه المواد بأن فجوتها الطاقية تتغير بتغير البنية البلورية والظروف الخارجية مثل الضغط ودرجة الحرارة .[Mannino et al., 2020]، في المقابل تُظهر الأنظمة ثنائية الأبعاد (slabs) سلوكًا مختلفًا نتيجة تأثيرات السطح وإعادة توزع الشحنة. [Yang et al., 2021]

تمكننا نظرية التابعية للكثافة (DFT) من وضع إطار كمومي لوصف النظام الإلكتروني للبلورات والأفلام بدقة عالية انطلاقًا من كثافة الشحنة الإلكترونية $\rho(\boldsymbol{r})$، وفق مبرهنة هوهنبرغ–كوهن ومعادلات كوهن–شام. [kohn and sham,1965]،[Hohenberg and kohn،١٩٦٤]

إن التطبيق العملي لهذه النظرية يتطلب مجموعة من الاختيارات المنهجية، من أهمها نوع الكمونات الكاذبة، ومستوى المعالجة النسبية، وتضمين أو إهمال اقتران السبين–مدار (SOC) ، بالإضافة إلى عوامل أخرى.

تصبح التأثيرات النسبية في المواد التي تحتوي عناصر ثقيلة مثل الرصاص(Pb) ذات أهمية جوهرية، حيث يؤدي اقتران السبين–مدار إلى تعديل ملحوظ في البنية الإلكترونية، مما يؤدي إلى تقليل فجوة الطاقة وإعادة توزيع الحالات الإلكترونية. [Even et.al.2013], [Brivio et.al.,2013] لا تقتصر هذه التأثيرات على إضافة الحد $\widehat{H}_{\text{SOC}}$ فقط، بل أيضًا على الكمون الكاذب المستخدم، سواء كان نسبياً سلمياً scalar-relativistic أو نسبياً كلياً fully relativistic، إضافة إلى نوعه(USPP) ، أو(norm-conserving). [Dal Corso,2014]. ومن المعروف أن توابع التبادل–الارتباط من نوع GGA-PBE تميل إلى تخفيض قيمة فجوة الطاقة بالمقارنة مع القيم التجريبية.[Shahzad et al., 2024] [Pazuki et al., 2025]، وبناءً على ذلك، يلعب مفهوم الحساسية المنهجية للبنية الإلكترونية دوراً محوريًا في تحليل نتائج الحسابات الكمومية، ويُعّرف بأنه مدى اعتماد الخصائص الالكترونية المحسوبة مثل بنية عُصابة الطاقة وفجوة الطاقة وسوية فيرمي وتابع العمل

على منهجية الحساب (مثل نوع الكمون الكاذب ومستوى المعالجة النسبية) وليس انعكاساً مباشراً للخواص الفيزيائية للمادة.

يؤدي تغيير الكمون الكاذب أو مستوى المعالجة النسبية (سلمية أو كلية) إلى تغييرات ملحوظة في القيم المحسوبة. إن المقارنة بين حسابات تتضمن SOC وأخرى لا تتضمنه باستخدام مجموعات مختلفة من الكمونات الكاذبة لا تعزل تأثير السبين–مدار، لكنها تعكس تأثيرًا مركبًا يشمل المعالجة النسبية وطبيعة الكمون المستخدم.

تؤدي إعادة توزيع الكثافة الإلكترونية عند السطح إلى توليد استقطاب سطحي وعزم ثنائي قطب، وبالتالي تتطلب دراسة الأفلام الرقيقة أخذ التأثيرات السطحية بالاعتبار. يظهر دور الاستقطاب بالعلاقة:

$$\boldsymbol{D} = \varepsilon_0 \boldsymbol{E} + \boldsymbol{P} \qquad (٢)$$

أي أن الاستقطاب $\boldsymbol{P}$ يلعب دوراً أساسياً في تحديد الحقل الكهربائي داخل النظام، وله تأثير مباشر على سوية طاقة الفراغ، وعلى تابع العمل. لذلك، يُستخدم تصحيح ثنائي القطب (dipole correction) لإزالة تأثير االشروط الحدية الدورية في حسابات DFT لأن هذه الدورية تؤدي لتكرار عزم ثنائي القطب.[Bengtsson,١٩٩٩]، [Neugebauer and Scheffler,1992].

٢–أهمية البحث وأهدافه:

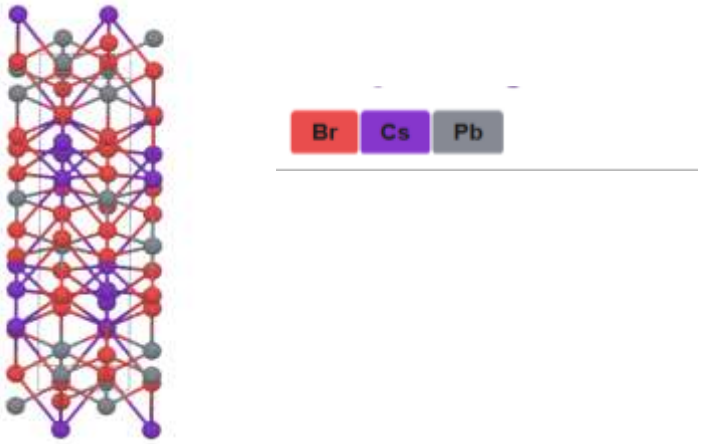
يهدف هذا البحث إلى دراسة البنية الإلكترونية والخصائص السطحية لفلم رقيق من بيروفسكايت $CsPbBr_3$ في الطور المعيني القائم Pnma باستخدام نظرية التابعية للكثافة ، حيث تتم دراسة أثر المعالجة النسبية، واختيار الكمونات الكاذبة، وتضمين اقتران السبين–مدار على عُصابة الطاقة، وكثافة الحالات، والطابع المداري قرب حافتي عُصابة التكافؤ وعُصابة التوصيل، إضافة إلى حساب تابع العمل. وعلاوة على ذلك لا يقتصر هذا البحث على عرض القيم العددية للفجوة الطاقية أو تابع العمل، بل يشمل إبراز الدور المنهجي لهذه الكميات وتأثيرها على خصائص فلم رقيق من البيروفسكايت المحتوي على عناصر ثقيلة مثل الرصاص.

٣–مواد وطرائق البحث:

تم في هذا البحث استخدام برنامج Quantum ESPRESSO لدراسة الخصائص الإلكترونية والبنيوية لفلم رقيق من بيروفسكايت الهاليد غير العضوي $CsPbBr_3$، باستخدام نظرية التابعية للكثافة. [Giannozzi et al., 2009] ؛ [Giannozzi et al., 2017] ، إضافة إلى استخدام تابع التبادل–الارتباط من نوع GGA بصيغة Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) ، نظرًا لفعاليتها في توصيف المواد الصلبة نصف الناقلة.

قمنا باعتماد البنية البلورية الأولية للفلم انطلاقًا من قاعدة بيانات Materials Materials Project,2023] للمركب $CsPbBr_3$ ، والتي تمثل الطور المستقر عند درجة حرارة الغرفة، حيث يتبلور هذا المركب في البنية المعينية القائمة ضمن زمرة التناظر Pnma، وتتكون الشبكة وفق هذه البنية من وحدات ثمانية السطوح $PbBr_6$ مترابطة عبر الزوايا، بينما تشغل أيونات السيزيوم Cs^+ الفراغات في شبكة ثمانيات السطوح ، مما يؤدي إلى بنية بيروفسكايتية ثلاثية الأبعاد ذات تشوهات واضحة عن الحالة المكعبة المثالية الشكل (١). وبهدف بناء نموذج الفلم الرقيق(slab) قمنا بقطع البنية البلورية على طول اتجاه عمودي محدد، مع تضمين طبقات فراغ كافية على طول المحور z لمنع التآثر بين الصور الدورية، وهو تآثر ينشأ نتيجة استخدام الشروط الحدية الدورية في حسابات DFT، حيث تُعامل الخلية الحاسوبية كما لو أنها تتكرر دورياً. ونشير هنا إلى أن

هذا القطع للبنية البلورية بالاتجاه z يؤدي إلى ظهور أسطح حرة يختل فيها التناظر الدوري [Yang et al., 2021].



الشكل (١):البنية المعينية لبلورة $CsPbBr_3$

٤-طريقة الحساب:

أُجريت الحسابات وفق الترتيب الآتي: أجري حساب الاسترخاء البنيوي (relaxation) باستخدام خوارزمية Broyden–Fletcher–Goldfarb–Shanno (BFGS) لتحسين البنية الهندسية عدديًا حتى الوصول إلى قوى ذرية أقل من القيمة 2.5×10^{-4}Ry/Bohr، تلاها حساب ذاتي الاتساق (SCF) للحصول على الكثافة الإلكترونية، ثم حسابات غير ذاتية الاتساق (NSCF) لدراسة بنية الحزم وكثافة الحالات. وتم إجراء الحسابات مع وبدون تضمين اقتران السبين. [Even et al., 2013] ، تتم هذه الحسابات باستخدام نظرية التابعية للكثافة (DFT)ضمن صياغة كوهن–شام، والتي تعتمد على توصيف النظام الإلكتروني من خلال كثافة الشحنة الإلكترونية $\rho(\boldsymbol{r})$ بدلًا من التابع الموجي متعدد الجسيمات [Hohenberg and kohn،١٩٦٤، kohn and sham,1965]. وتُحل معادلات كوهن–شام التالية:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_{\text{eff}}(\boldsymbol{r})\right]\psi_{n\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}) = \varepsilon_{n\boldsymbol{k}}\psi_{n\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}) \quad (٣)$$

حيث يُعطى الكمون الفعّال بالعلاقة:

$$V_{\text{eff}}(\boldsymbol{r}) = V_{\text{ext}}(\boldsymbol{r}) + V_H(\boldsymbol{r}) + V_{xc}(\boldsymbol{r}) \quad (٤)$$

$V_{\text{eff}}(\boldsymbol{r})$ كمون كوهن –شام الفعال

$V_{\text{ext}}(\boldsymbol{r})$ الكمون الخارجي الناتج عن أنوية الذرات في البلورة

$V_H(\boldsymbol{r})$ كمون هارتري (التنافر الكولوني للالكترونات مع بعضها)

$V_{xc}(\boldsymbol{r})$ كمون التبادل – ارتباط (التأثيرات الكمومية)

ويحقق كمون هارتري معادلة بواسون:

$$\nabla^2 V_H(\boldsymbol{r}) = -\frac{\rho(\boldsymbol{r})}{\varepsilon_0} \quad (٥)$$

تُحسب الكثافة الإلكترونية من العلاقة:

$$\rho(\boldsymbol{r}) = \sum_{n,\boldsymbol{k}} f_{n\boldsymbol{k}} |\psi_{n\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})|^2 \qquad (٦)$$

حيث f_{nk} تمثل توزع الحالات الإلكترونية و n=1,2,3,.. رقم العصابة الطاقية، k متجه الموجة البلوري

. [kohn and sham,1965]،[Hohenberg and kohn،١٩٦٤]

تم استخدام تمثيل موجات مستوية (plane-wave basis) مع كمونات كاذبة (pseudopotentials) لوصف تفاعل الإلكترونات مع النوى، وهي طريقة أقل كلفة حسابية وذات دقة عالية [Payne,1992] .وقد استُخدمت مجموعتان مختلفتان من الكمونات الكاذبة:

- مجموعة غير نسبية not fully relativistic بالكامل للحسابات دون تضمين SOC اقتران السبين– مدار
- مجموعة نسبية fully relativistic للحسابات مع تضمين اقتران SOC السبين– مدار

في حالة تضمين التأثيرات النسبية، يُضاف حد اقتران السبين–مدار إلى الهاملتوني وفق:

$$\widehat{H}_{\mathrm{SOC}} = \frac{\hbar}{4m^2c^2}(\nabla V \times \boldsymbol{p}) \cdot \boldsymbol{\sigma} \qquad (٧)$$

∇V تدرج الكمون: يمثل الحقل الكهربائي الناتج عن النواة

$\boldsymbol{p}$ مؤثر الاندفاع: كمية الحركة المدارية للالكترون

$\boldsymbol{\sigma}$ مصفوفات باولي للسبين: تمثل العزم المغناطيسي للالكترون

والذي يُعد ضروريًا لوصف المواد التي تحتوي على عناصر ثقيلة مثل Pb، حيث يؤثر بشكل كبير على بنية العُصابة الإلكترونية [Even,2013].

نظرًا لاستخدام نموذج فلم رقيق تم تطبيق تصحيح ثنائي القطب (dipole correction) بسبب استخدامنا نموذج فلم رقيق مع شروط حدية دورية، وذلك بإضافة كمون خارجي من نوع (sawtooth) إلى الكمون الفعال وعليه يعطى الكمون الكلي بالعلاقة:

$$V_{\mathrm{tot}}(\boldsymbol{r}) = V_H + V_{xc} + V_{\mathrm{ion}} + V_{\mathrm{dipole}}(z) \qquad (٨)$$

V_{ion} يمثل كمون تأثير نوى الذرات على الإلكترونات، V_{dipole} كمون تصحيح ثنائي القطب.

وذلك لإزالة الحقل الكهربائي غير الفيزيائي الناتج عن التكرار الدوري للعزم ثنائي القطب السطحي، وضمان تحديد دقيق لسوية طاقة الفراغ [Neugebauer and Scheffler,1992]،[Bengtsson,1999]

تُحدد طاقة فيرمي E_F باستخدام نظرية التابعية للكثافة من خلال شرط انحفاظ عدد الإلكترونات في النظام، حيث يتم توزيع الإلكترونات على الحالات الإلكترونية وفق تابع التوزع f_{nk} ويُحدد E_F من حل المعادلة:

$$N = \sum_{n,\boldsymbol{k}} f_{n\boldsymbol{k}}(E_F) \qquad (٩)$$

حيث N العدد الكلي للإلكترونات. [Ashcroft and Mermin, 1976]

يعطى تابع توزيع فيرمي–ديراك في الحالة العامة بالعلاقة:

$$f_{n\boldsymbol{k}} = \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon_{n\boldsymbol{k}} - E_F}{k_B T}\right) + 1} \qquad (١٠)$$

ويأخذ تابع توزع فيرمي – ديراك في حالة العوازل أو أنصاف النواقل عند درجة حرارة منخفضة، القيم:

$$f_{nk} = \begin{cases} 1 & \boldsymbol{\varepsilon}_{nk} < E_F \\ 0 & \boldsymbol{\varepsilon}_{nk} > E_F \end{cases} \qquad (١١)$$

وتُحدد سوية طاقة فيرمي عددياً عبر تعديل قيمةE_F حتى يتحقق شرط حفظ عدد الإلكترونات.

لذلك فإن تحديد E_F بدقة يُعد أمرًا ضرورياً في حساب الخصائص السطحية، وخاصة تابع العمل، نظرًا لاعتماده المباشر على الفرق بين سوية فيرمي وسوية طاقة الفراغ وفق المعادلة (١) .[Michaelson,1977]

٥-النتائج والمناقشة:

تم إجراء استرخاء بنيوي كامل لفلم $CsPbBr_3$ باستخدام خوارزمية BFGS حتى تحقق شرط التقارب الخاص بالقوى الذرية المعتمد في منهجية البحث. وقد انتهت عملية الاسترخاء بنجاح، حيث أظهرت النتائج أن البنية النهائية أصبحت مستقرة عدديًا، إذ انخفضت قيمة القوى الذرية إلى 2.1×10^{-5} Ry/Bohr، وهو أصغر من حد التقارب الذي اعتمدناه لإيقاف حسابات الاسترخاء 2.5×10^{-4}Ry/Bohr ، مما يؤكد أن الإحداثيات الذرية النهائية مناسبة للاعتماد عليها في الحسابات.

يبين الجدول (١) القيم الهندسية المستخرجة من البنية المسترخاة للفلم الرقيق $CsPbBr_3$.وقد بلغت أبعاد الفلم داخل المستوى ،9.85 Å و 4.61Å بينما بلغت سماكته الفعلية على المحور العمودي نحو 16.78 Å بعد استبعاد منطقة الفراغ، مما يميز بين البعد البنيوي الحقيقي للفلم وطول الخلية الحاسوبية المستخدمة في الحسابات الدورية.

الجدول (١): حسابات سماكة الفلم الفعلية لامتداد الإحداثيات الذرية النهائية على المحور z

الخاصية الهندسية	القيمة
البنية البلورية	Orthorhombic
البعد(a)	$(4.61Å)$
البعد(b)	$(9.85A^{\circ})$
السماكة الفعلية للفلم (t)* على المحور(z)	(16.78Å)
الزاوية(α)	(90°)
الزاوية(β)	(90°)
الزاوية(γ)	(90°)
الحجم الهندسي الفعّال** للفلم$(, a \times b \times t,)$	$(761.9\ Å^3)$

t* تمثل السماكة الفيزيائية للفلم نفسه وليس طول الخلية الكامل ، ****الحجم المذكور هو حجم هندسي فعّال للفلم وليس حجم الخلية البلورية التقليدي بالمعنى البلوري.

تُظهر عُصابة الطاقة للأفلام الرقيقة من $CsPbBr_3$ اختلافًا واضحًا عند تضمين اقتران السبين–مدار (SOC)، كما هو مبين في الشكلين(٢ و٣).

إن طبيعة فجوة الطاقة في هذه الدراسة مطابقة لما ورد في قاعدة البيانات [Materials project,2023]عن بلورة هذه المادة. ومع ذلك، تجدر الإشارة إلى أن المقارنة بين الشكلين (2) و(3) لا تعكس تأثير اقتران السبين–مدار فقط، بل تشمل أيضًا تأثير اختلاف الكمونات الكاذبة المستخدمة ومستوى المعالجة النسبية، حيث تم استخدام كمونات غير نسبية بالكامل في الحالة الأولى، وكمونات نسبية بالكامل في الحالة الثانية. وبالتالي، فإن التغير الملحوظ في فجوة الطاقة والبنية الإلكترونية يعكس تأثيرًا مركبًا يجمع بين اقتران

السبين–مدار وطبيعة الكمون الكاذب. ونوضح هنا أن حسابات نظرية التابعية للكثافة (DFT) ضمن تقريبات التدرج المعمم، مثل PBE تعاني من قصور منهجي في تقدير فجوة الطاقة، حيث تعطي قيمًا أصغر من القيم التجريبية. يعود ذلك إلى أن نظرية DFT ، بصيغتها القياسية، تعتمد على طاقات كوهن–شام (Kohn–Sham) التي لا تمثل طاقات الإثارة الفعلية. إذ تُعرّف فجوة الطاقة الأساسية (Fundamental) على أنها الفرق بين طاقة التأين والألفة الإلكترونية:

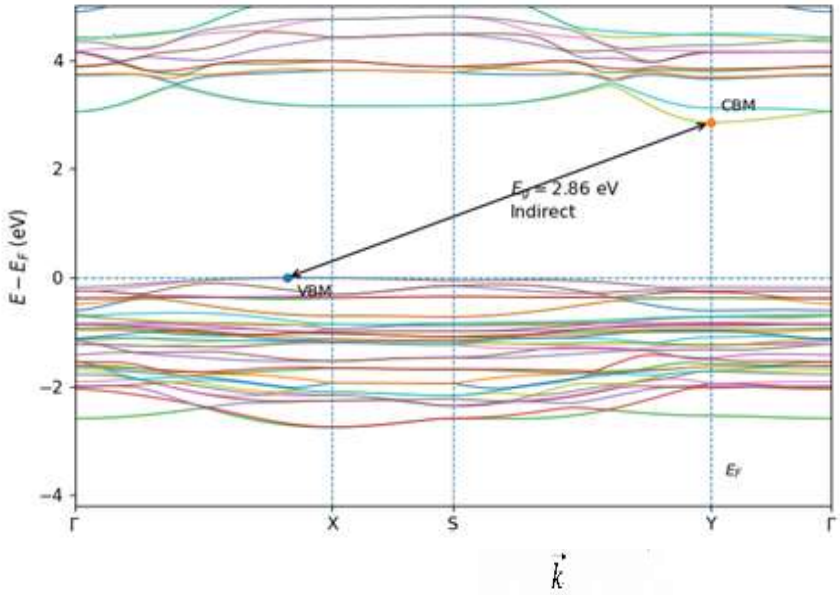
$$E_g^{\text{fund.}} = I - A \qquad (١٢)$$

بينما في نظرية DFT تُحسب الفجوة من:

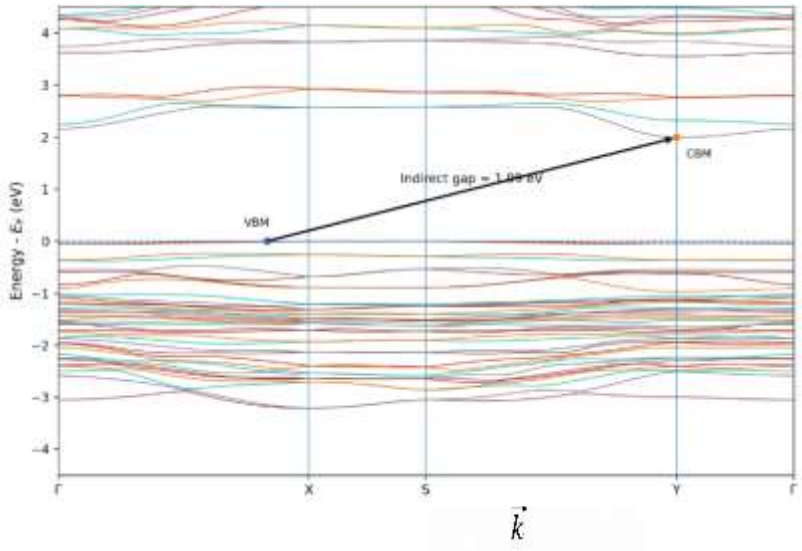
$$E_g^{\text{KS}} = \varepsilon_{\text{CBM}} - \varepsilon_{\text{VBM}} \qquad (١٣)$$

وهاتان الكميتان غير متكافئتين، حيث إن العلاقة الصحيحة تُعطى بـ:

$$E_g^{\text{fund.}} = E_g^{\text{KS}} + \Delta_{xc} \qquad (١٤)$$



الشكل (2): عُصابة الطاقة لفلم $CsPbBr_3$ المحسوبة باستخدام كمونات كاذبة غير نسبية بالكامل (دون تضمين اقتران السبين–مدار). تُظهر النتائج فجوة طاقة غير مباشرة مقدارها $2.86\ eV$ ، حيث تقع قمة عُصابة التكافؤ وقاع عُصابة الناقلية عند نقاط مختلفة في فضاء k



الشكل (3): عُصابة الطاقة لفلم $CsPbBr_3$ المحسوبة باستخدام كمونات كاذبة نسبية بالكامل مع تضمين اقتران السبين–مدار. يُلاحظ وجود فجوة طاقة غير مباشرة مقدارها $1.99\ eV$. وتُظهر المقارنة مع الشكل (٢) التأثير المشترك لكل من المعالجة النسبية واختيار الكمون الكاذب على البنية الإلكترونية.

هنا تمثل Δ_{xc} القفزة المنفصلة في كمون التبادل–الترابط، وهي كمية غير ممثلة في التقريبات المحلية وشبه المحلية مثل LDA وPBE، مما يؤدي إلى تقليل فجوة الطاقة المحسوبة[Perdew et al.,1982] [Sham&Schlüter,1983]. إضافة إلى ذلك، تعاني هذه التقريبات من خطأ التفاعل الذاتي(self-interaction error)، والذي يؤدي إلى خفض طاقات الحالات غير المشغولة وبالتالي تقليل الفجوة الطاقية [Cohen et al., 2008].

بالمقارنة مع بحث Brescia [Brescia ,2020] ، للقيم الخاصة بفلم بأربع طبقات التي لم تُذكر عدديا بشكل مباشر في الدراسة وإنما قمنا باستخراجها من الدراسة المذكورة باستخدام الاستيفاء العددي. حيث قُدرت فجوة الطاقة بحوالي $(2.50 \pm 0.02\ \text{eV})$ من منحنى المطابقة التجريبية(power-law fit) ، وبحوالي $(2.57 \pm 0.03\ \text{eV})$ من منحنىDFT. حيث أن القيمة التجريبية عند هذه السماكة ليست نقطة قياس مباشرة، وإنما تمثل قيمة مستوفاة من المنحنى، بينما خضعت القيم النظرية في دراسة Brescia لإزاحة مرجعية تعتمد على الفرق بين فجوة الطاقة التجريبية وقيمتها المحسوبة للبلورة، دون أن تذكر قيمة هذه الإزاحة صراحة.

كما يبيّن الجدول(2) ، فإن مقارنة قيم فجوة الطاقة لفلم $CsPbBr_3$ المؤلف من أربع طبقات بين نتائج هذا البحث والقيم المرجعية الواردة في المراجع تُظهر بوضوح أثر كلٍّ من اقتران السبين–مدار والإزاحة المرجعية المطبقة على نتائجDFT . وتشير العديد من الدراسات النظرية إلى أن فجوة الطاقة المحسوبة للبلورة $CsPbBr_3$ ضمن تقريب DFT بدون تضمين اقتران السبين–مدار تقع في المجال $(2.2 - 2.4\ \text{eV})$ [Filip & Giustino, 2014]; [Ghaithan et al.,2020] ; [Brescia ,2020] ; [Ezzeldien et al., 2021]. تستخدم هذه القيم كمرجع لتقدير الإزاحة المرجعية في الدراسات التي تعتمد على مواءمة النتائج النظرية مع القيم التجريبية.

ولأجل اعتماد تقدير عددي محدد للإزاحة المرجعية المستخدمة في دراسة Brescia وآخرين، تم الاستناد إلى قيمة فجوة الطاقة المحسوبة للبلورة ذات الطور Orthorhombic في دراسة Ezzeldien وآخرين، والتي تبلغ $2.36\ eV$. وبما أن دراسة Brescia تعطي قيمة bulk تجريبية مقدارها 2.446 eV، وتذكر أن منحنى DFTقد أُزيح بمقدار الفرق بين القيمتين، فإن الإزاحة المرجعية المقدّرة تساوي تقريبًا .0.09 eV وعليه، فإن فجوة الطاقة النظرية عند أربع طبقات قبل تطبيق الإزاحة المرجعية تُقدَّر بحوالي 2.48 eV، مقارنةً بالقيمة بعد الإزاحة والبالغة نحو 2.57 eV وبذلك تبقى القيمة المحسوبة في هذا البحث دون تضمين SOC أعلى من القيمة المرجعية غير المزاحة بحوالي 0.12 eV، وهو فرق معقول ضمن حدود الاختلافات المنهجية. ونشير هنا إلى أن القيمة المحسوبة في هذا البحث دون تضمين اقتران السبين–مدار تمثل فجوة طاقة ناتجة عن حسابات DFT بشكل مباشر دون تطبيق أي إزاحة مرجعية، في حين أن القيم النظرية المعروضة في دراسة Brescia قد خضعت لإزاحة مرجعية بهدف مطابقة فجوة الطاقة التجريبية للبلورة، مما يجعل المقارنة المباشرة بين القيمتين غير متكافئة منهجيًا. ولا تقتصر المقارنة على قيم فجوة الطاقة الواردة في الجدول (٢)، بل يبيّن الجدول (٣) أيضًا أن هذا الانخفاض في الفجوة يترافق مع إعادة تنظيم مدارية واضحة قرب قمة نطاق التكافؤ، حيث تنتقل الهيمنة من حالات $Br-p$ إلى حالات $Pb\text{-}p_{j=3/2}$ عند تضمين اقتران السبين–مدار .في المقابل، يؤدي تضمين اقتران السبين–مدار في حساباتنا إلى انخفاض واضح في فجوة الطاقة، وهو تأثير فيزيائي يعكس الدور الحاسم للتأثيرات النسبية في توصيف البنية الإلكترونية لبيروفسكايتات الرصاص، خاصة في الأنظمة منخفضة الأبعاد.

يُظهر الربط بين عُصابة الطاقة والإسقاط المداري للحالات الإلكترونية، المستخرج من حسابات الإسقاط المداري للحالات الإلكترونية projwfc، تغيرًا نوعيًا وكمّيًا واضحًا بين حالتي تضمين وعدم تضمين اقتران السبين–مدار. ففي الحالة من دون اقتران السبين–مدار، يشير تحليل الكثافة الإلكترونية المسقطة (PDOS)، المحسوبة مباشرة من ملفات الإسقاط المداري، إلى أن قمة عُصابة التكافؤ (VBM) ذات طابع $Br\text{-}p$ غالب بوضوح. إذ تبلغ مساهمة حالات البروم في قطاع عرضه 0.2 eV تحت الحافة العليا للحالات المشغولة نحو 83.8%من الوزن الإسقاطي الكلي، مقابل 14.8% لحالات الرصاص و 1.4% فقط لحالات السيزيوم. وعند توسيع منطقة التكامل إلى 0.5 eV، تبقى النتائج متسقة، حيث تسهم حالات $Br-p$ بنحو ٨٤,٠%، مقارنةً بـ 14.3% للرصاص و 1.5% للسيزيوم. تؤكد هذه القيم العددية أن الحزم القريبة من VBM ذات طابع أنيوني مسيطر، وهو ما يتوافق مباشرة مع مخطط عُصابة الطاقة غير المقترن الذي يُظهر فجوة الطاقة غير مباشرة مقدارها نحو ٢,٨٦ eV. أما عند تضمين اقتران السبين–مدار، فتُظهر نتائج حسابات الإسقاط المداري للحالات الإلكترونية إعادة تنظيم مدارية قوية للحالات الإلكترونية قرب الحافة العليا للتكافؤ. إذ تشير البيانات إلى أن مساهمة الرصاص تصبح الغالبة، حيث تبلغ نحو 74.6% في قطاع عرضه 0.2 eV، مقابل 25.1% للبروم و 0.3% فقط للسيزيوم. ويُظهر التحليل التفصيلي أن المساهمة الأكبر تعود إلى حالات $Pb\text{-}p_{j=3/2}$ بنسبة 68.5%، تليها مساهمات $Br-s$ بنحو١,٥٦% و$Br\text{-}p_{j=3/2}$ 14.31% ,$Br\text{-}p_{j=1/2}$ 9.18% على التوالي، ثم حالات $Pb\text{-}p_{j=1/2}$ بنسبة 6.1%. وعند اعتماد نافذة 0.5 eV، تبقى هذه الهيمنة واضحة، حيث تسهم حالات $Pb\text{-}p_{j=3/2}$ وحدها بنحو ٦٩,٠ %من الوزن الإسقاطي الكلي

.

الجدول (2) مقارنة قيم فجوة الطاقة لفلم $CsPbBr_3$ المكوّن من أربع طبقات للحسابات التي قمنا بها في هذا البحث والدراسة المرجعية، مع إبراز تأثير اقتران السبين–مدار (SOC) وتأثير الإزاحة المرجعية المطبقة على نتائجDFT .

الدراسة	النظام	الطريقة	SOC	فجوة الطاقة (E_g) (eV)	ملاحظة منهجية
هذا البحث	فلمCsPbBr3 (4)طبقات	DFT	بدون	$(= 2.86)$	قيمة (DFT)
هذا البحث	فلم CsPbBr3 (4)طبقات	DFT	مع	1.99	(fully relativistic) معSOC
Brescia et al.	nanosheet CsPbBr3 (4)طبقات	DFT	بدون	(2.57 ± 0.03)	بعد الإزاحة المرجعية
Brescia et al.	Nanosheet CsPbBr3 (4)طبقات	DFT	بدون	(2.37–2.52)	تقدير قبل الإزاحة (اعتمادًا على أبحاث أخرى)
Brescia et al.	Nanosheet CsPbBr3 (4)طبقات	EELS EXP.	—	(2.50 ± 0.02)	من منحنى المطابقة (استيفاء عددي)

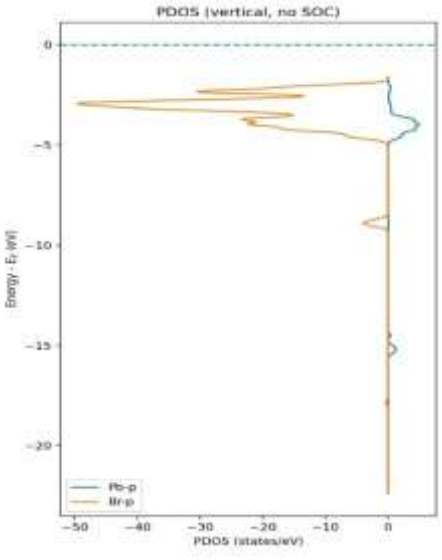
ملاحظة: القيم الخاصة بأربع طبقات من بحث [Brescia ,2020] ; لم تُذكر عددياً بشكل مباشر، وإنما تم استخراجها بالاستيفاء العددي. كما أن القيم النظرية المعروضة قد خضعت لإزاحة مرجعية لم تُذكر قيمتها صراحة، وتم هنا تقدير المجال قبل الإزاحة بالاعتماد على عصابة القيم المعروفة في المراجع العلمية لحسابات نظرية DFT بدون تضمين اقتران السبين–مدار

تعكس هذه النتائج المستخرجة من حسابات الإسقاط المداري للحالات الإلكترونية .بشكل مباشر تأثير اقتران السبين–مدار على إعادة تشكيل الطابع المداري للحزم الإلكترونية، حيث ينتقل النظام من سيادة حالات $Br\text{-}p$ في الحالة غير المقترنة إلى سيادة واضحة لحالات $Pb\text{-}p_{j=3/2}$ في الحالة المقترنة. وينعكس هذا التحول المداري في مخطط عُصابة الطاقة على إعادة تشكيل للحزم القريبة من سوية فيرمي، وانخفاض الفجوة الطاقية من $2.86\ eV$ إلى $1.99\ eV$. ونشير هنا إلى أن ملفات حسابات الإسقاط المداري للحالات الإلكترونية المستخدمة هنا تغطي بشكل موثوق الحالات المشغولة فقط، وبالتالي فإن الدليل العددي المباشر المستخلص منها يخص أساسًا قمة عُصابة التكافؤ .(VBM) أما توصيف قاع عُصابة الناقلية (CBM) بصورة كمية دقيقة فيتطلب تحليل الحالات غير المشغولة، مثل استخدام PDOS ليشمل بامتداده طاقات أعلى. لذلك، فإن الربط الحالي يثبت بشكل قاطع التحول المداري عندVBM ، بينما يبقى توصيف CBM مستندًا إلى المخطط الحزمي والتفسير الفيزيائي العام.

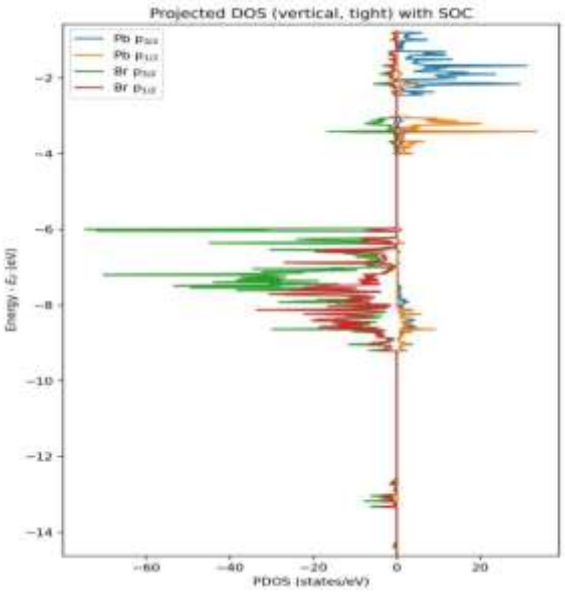
الجدول (3): مقارنة كمية لتأثير اختيار الكمون الكاذب واقتران السبين–مدار على فجوة الطاقة لفلم $CsPbBr_3$ المحسوبة باستخدام نظرية التابعية للكثافة .

الحالة	نافذة الطاقة	$(Br\text{-}p)(\%)$	$(Pb\text{-}p)(\%)$		(Cs) (%)
بدونSOC	0.2 eV	83.8	14.8		1.4
بدونSOC	0.5 eV	84.0	14.3		1.5
معSOC	0.2 eV	25.1	74.6		0.3
			$(Pb\text{-}p_{j=1/2})(\%)$	$(Pb\text{-}p_{j=3/2})(\%)$	
			6.1	68.5	
معSOC	0.5 eV	24.8	74.9		0.3
			$(Pb\text{-}p_{j=1/2})(\%)$	$(Pb\text{-}p_{j=3/2})(\%)$	
			5.9	69.0	

يُظهر تحليل كثافة الحالات الإسقاطية (PDOS) في الشكلين (٤) و(٥) تغيرًا نوعيًا واضحًا في الطابع المداري للحالات الإلكترونية القريبة من سوية فيرمي عند تضمين اقتران السبين–مدار. ففي الحالة غير المقترنة الشكل(٤)، تسهم مدارات Br- p بشكل بارز في الحافة العليا لعُصابة التكافؤ، وهو ما يتوافق مع النتائج الكمية المستخرجة من تحليل الإسقاط المداري للحالات الإلكترونية، حيث تبلغ مساهمتها نحو% ٨٣,٨ ضمن قطاع طاقي مقداره ٠,٢ إلكترون فولت أسفل الحافة العليا للحالات المشغولة. في المقابل، تُظهر الحالة المقترنة الشكل(٥) إعادة توزيع مدارية واضحة، حيث تتعزز مساهمة مدارات Pb- p بالقرب من سوية فيرمي، وهو ما تؤكده نتائج الإسقاط المداري التي تُظهر مساهمة كلية تقارب % ٧٤,٦، مع هيمنة واضحة لحالات $Pb - p_{j=3/2}$ بنسبة تصل إلى نحو% ٦٨,٥. ويعكس هذا التحول المداري التأثير القوي لاقتران السبين–مدار في إعادة تشكيل الحالات الإلكترونية القريبة من الحافة العليا لعصابة التكافؤ.



الشكل (4): الكثافة الإلكترونية المسقطة مداريًا (PDOS) لفلم $CsPbBr_3$ دون تضمين اقتران السبين–مدار.



الشكل (5): الكثافة الإلكترونية المسقطة مداريًا (PDOS) لفلم $CsPbBr_3$ مع تضمين اقتران السبين–مدار.

ترتبط إعادة التوزيع المدارية للحالات الإلكترونية ارتباطاً مباشراً بالتغيرات الظاهرة في مخطط عُصابة الطاقة، إذ يؤدي تضمين اقتران السبين–مدار إلى إعادة تشكيل الحزم القريبة من سوية فيرمي، ولا سيما الحزم المرتبطة بحافة عصابة التكافؤ وحافة عصابة التوصيل. وينعكس ذلك في انخفاض واضح في فجوة الطاقة من 2.86 eVفي الحالة غير المتضمنة لاقتران السبين–مدار إلى $1.99\ eV$ عند تضمينه. وبذلك لا تقتصر نتائج الإسقاط المداري على توصيف توزع الحالات الإلكترونية بحسب طبيعتها الذرية والمدارية، بل تقدم دليلاً كمياً مباشراً على أن التأثيرات النسبية تعيد تشكيل البنية الإلكترونية للفلم الرقيق. ويتضح ذلك من المقارنة بين الشكلين (٤) و(٥)، حيث تكون قمة عُصابة التكافؤ في الحالة غير المقترنة ذات طابع غالب من مدارات البروم $Br\text{-}p$ ، بينما تصبح في الحالة المقترنة ذات طابع غالب من مدارات الرصاص $Pb\text{-}p_{j=3/2}$.

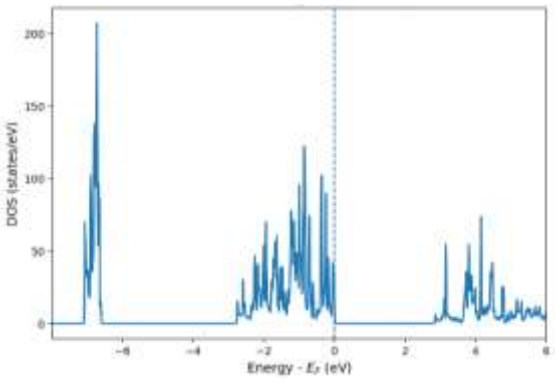
ويعود هذا السلوك إلى أن اقتران السبين–مدار يوصف، بصورة تقريبية، بالحد الهاملتوني من العلاقة (٧)

ونظرا إلى أن ذرة الرصاص Pbتمتلك عدداً ذرياً كبيراً، فإن شدة اقتران السبين–مدار تكون كبيرة نسبياً، مما يؤدي إلى انقسام مدارات pإلى مركبتين محددتين بالعزم الزاوي الكلي: $j = 1/2\,,\quad j = 3/2$ ونتيجة لذلك، تنخفض طاقة بعض الحالات ذات الطابع $Pb\text{-}p_{j=3/2}$ وتقترب من سوية فيرمي E_F، الأمر الذي يفسر التحول المداري عند قمة عُصابة التكافؤ من: Br-p ≈ VBM في الحالة غير المتضمنة لاقتران السبين–مدار، إلى: VBM ≈ Pb-$p_{j=3/2}$

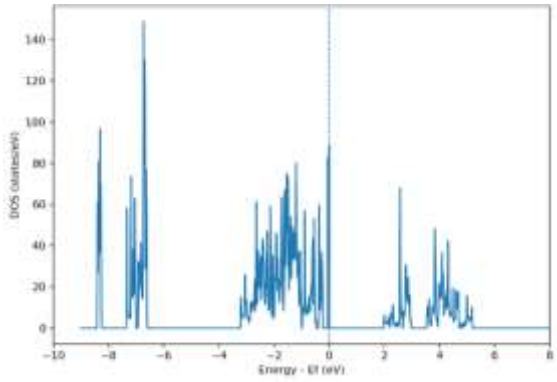
عند تضمين اقتران السبين–مدار. ومن ثم فإن انخفاض فجوة الطاقة لا يمثل مجرد تغير عددي في قيمة E_g، بل يعكس تغيرا فيزيائيا أعمق في طبيعة الحالات الإلكترونية القريبة من حافتي التكافؤ والتوصيل.

يجب تفسير هذا التحول المداري في إطار التأثير المشترك لكل من اقتران السبين–مدار والمعالجة النسبية واختيار الكمونات الكاذبة.

ولتوضيح الأثر الكلي لاقتران السبين–مدار على البنية الإلكترونية، يبيّن الشكلان (٦) و(٧) مخططي كثافة الحالات الإلكترونية الكلية (DOS) لفلم $CsPbBr_3$ في حالتي عدم تضمين اقتران السبين–مدار وتضمينه. تُظهر النتائج في الحالة غير المقترنة فجوة طاقة واضحة حول طاقة فيرمي، بما يؤكد الطبيعة نصف الناقلة للنظام، مع توزع الحالات المشغولة في المجال الطاقي السالب وغير المشغولة في المجال الموجب. أما عند تضمين اقتران السبين–مدار، فتظهر إعادة توزيع واضحة للحالات الإلكترونية قرب حافتي التكافؤ والتوصيل، مترافقة مع انخفاض ملحوظ في فجوة الطاقة، وهو ما يعكس أثر التأثيرات النسبية المرتبطة بعنصر الرصاص.



الشكل (٦): كثافة الحالات الإلكترونية الكلية (DOS) لفلم $CsPbBr_3$ المحسوبة دون تضمين اقتران السبين–المدار. تم إزاحة الطاقات بحيث تكون طاقة فيرمي عند ٠ eV.

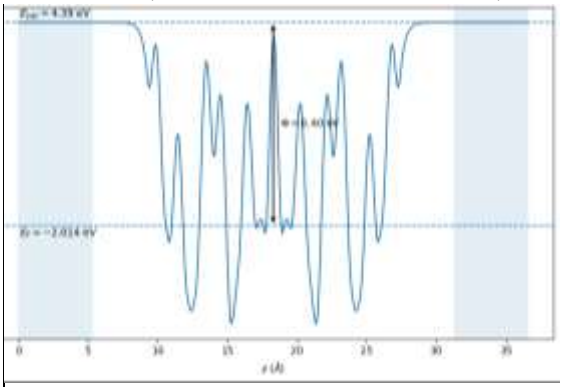


الشكل (٧): كثافة الحالات الإلكترونية الكلية (DOS) لفلم $CsPbBr_3$ باستخدام كمونات نسبية كاملة مع تضمين اقتران السبين–المدار.

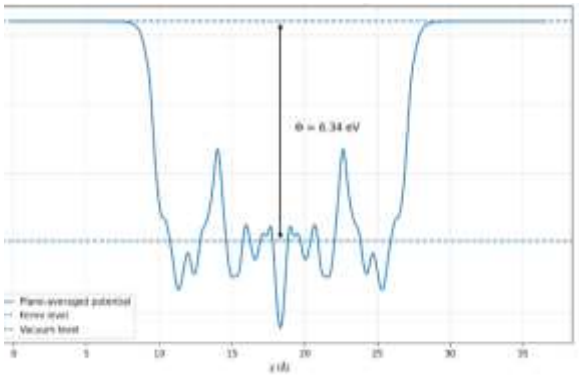
من أبرز الإسهامات الأصلية في هذا البحث حساب تابع العمل للفلم الرقيق من العلاقة (١)

أظهرت النتائج أن تابع العمل يبلغ نحو ٦,٤٠ eV في الحالة غير المقترنة وينخفض قليلًا إلى نحو 6.34 eVعند تضمين التأثيرات النسبية. ويشير هذا التغير المحدود، مقارنة بالانخفاض الكبير في الفجوة الطاقية، إلى أن تابع العمل أقل حساسية نسبيًا من الفجوة لتفاصيل إعادة تشكيل الحزم الداخلية، لأنه يرتبط أساسًا بسوية طاقة الفراغ وعزم ثنائي القطب السطحي. وهذه النتيجة تضيف بعدًا سطحيًا مهمًا لا يظهر في الدراسات التي تركز حصريًا على bulk أو على الفجوة الطاقية وحدها، كما في [Ahmad,2017] و [Zaidi,2022] .

يمكن تفسير هذا السلوك بأن تابع العمل يُحدد بالأساس بالفرق بين سوية طاقة الفراغ وسوية فيرمي، حيث يعتمد E_{vac} بشكل رئيسي على خصائص السطح وتوزع الشحنة على المدى الطويل $E_{\mathrm{vac}} \sim$ surface dipole، في حين يتأثر E_F بالبنية الإلكترونية الداخلية. وبالتالي، فإن التغيرات الناتجة عن اقتران السبين–المدار، رغم تأثيرها الواضح في ترتيب الحزم الإلكترونية القريبة من سوية فيرمي، لا تنعكس بالضرورة على عزم ثنائي القطب السطحي بمقدار كبير، ولذلك يبقى أثرها في تابع العمل محدودًا.



الشكل (8): حساب تابع العمل لفلم $CsPbBr_3$ باستخدام الكمونات غير النسبية (دون تضمين اقتران السبين –المدار)،



الشكل (9): حساب تابع العمل لفلم $CsPbBr_3$ باستخدام كمونات نسبية كاملة مع تضمين اقتران السبين–المدار.

يتأثر E_{vac} بشكل مباشر بالكمون الكهروستاتيكي في منطقة الفراغ، والذي يتحدد بدوره من خلال عزم ثنائي القطب السطحي الناتج عن إعادة توزيع الشحنة عند السطح الفاصل بين الفلم والفراغ. لذلك، فإن أي تغيير في البنية السطحية أو في توزيع الكثافة الإلكترونية يؤدي إلى تغير ملحوظ في تابع العمل، حتى في حال بقاء البنية الحجمية دون تغيير، وهو ما يجعل تابع العمل خاصية سطحية بالدرجة الأولى، إضافة إلى ذلك، تشير هذه النتائج إلى أن تابع العمل أقل حساسية نسبيًا للتأثيرات النسبية مقارنة بالفجوة الطاقية، مما يعكس اختلاف الطبيعة الفيزيائية لكل منهما، حيث يرتبط الأول بخصائص السطح، بينما يرتبط الثاني بالبنية الإلكترونية الحجمية. ومع ذلك، يجب التأكيد على أن الفرق الملحوظ، وإن كان صغيرًا، لا يمكن عزوه فقط إلى اقتران السبين–المدار، بل يعكس أيضًا تأثير اختيار الكمونات الكاذبة والمعالجة النسبية، مما يعزز مفهوم الحساسية المنهجية في هذا النظام.

٦–الاستنتاجات والتوصيات:

١. أظهرت نتائج هذا البحث أن اختيار الكمونات الكاذبة والمعالجة النسبية، بما في ذلك اقتران السبين–المدار، يؤثران بصورة حاسمة في البنية الإلكترونية لفلم $CsPbBr_3$ ، مما يبرز الحساسية المنهجية للخصائص المحسوبة في الأنظمة الحاوية على عناصر ثقيلة .

٢. احتفظ النظام بطبيعته نصف الناقلة مع فجوة طاقة غير مباشرة في كلتا الحالتين، إلا أن تضمين التأثيرات النسبية أدى إلى خفض فجوة الطاقة من $2.86\ eV$ إلى $1.99\ eV$، مترافقًا مع إعادة تشكيل واضحة للحزم الإلكترونية .

٣. كشف تحليل الإسقاط المداري عن انعكاس مداري فعلي عند VBM، حيث انتقلت الهيمنة من مدارات Br–p في الحالة غير المقترنة إلى مدارات $Pb\text{-}p_{j=3/2}$ عند تضمين اقتران السبين–المدار، بما يؤكد الدور الحاسم للتأثيرات النسبية في تحديد طبيعة الحالات الإلكترونية القريبة من سوية فيرمي .

٤. أظهر تابع العمل حساسية أضعف نسبيًا للتأثيرات النسبية مقارنة بفجوة الطاقة، إذ انخفض من 6.40 eV إلى 6.34 eV، وهو ما يعكس ارتباطه الأكبر بخصائص السطح والعزم ثنائي القطب السطحي أكثر من ارتباطه بتفاصيل الحزم الإلكترونية الداخلية .

٥. تؤكد النتائج أن الفروقات بين الحالتين غير المقترنة والمقترنة لا يمكن عزوها إلى اقتران السبين–المدار وحده، بل تمثل محصلة مشتركة لتأثير نوع الكمون الكاذب ومستوى المعالجة النسبية، الأمر الذي يبرز أهمية ضبط الإعدادات الحسابية عند تفسير النتائج النظرية .

٦. توصي الدراسة بإجراء حسابات مستقبلية تعزل بصورة أدق بين أثر اقتران السبين–المدار وأثر نوع الكمون الكاذب، مع توسيع التحليل ليشمل سماكات مختلفة للفلم والحالات غير المشغولة، بما يعزز موثوقية التفسير الفيزيائي في أنظمة البيروفسكايت منخفضة الأبعاد

المراجع.

[1] AHMAD, M.; REHMAN, G.; ALI, L.; SHAFIQ, M.; IQBAL, R.; AHMAD, R. et al. 2017, *Structural, electronic and optical properties of CsPbX3 (X = Cl, Br, I) for energy storage and hybrid solar cell applications*. Journal of Alloys and Compounds, Vol. 705, pp. 828–839.

[2] ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. 1976, *Solid State Physics*. Holt, Rinehart and Winston, New York.

[3] BENGTSSON, L. 1999, *Dipole correction for surface supercell calculations*. Physical Review B, Vol. 59, N. 19, pp. 12301–12304.

[4] BRESCIA, R.; TOSO, S.; RAMASSE, Q. M.; MANNA, L.; DOWNING, C.; CALZOLARI, A. et al. 2020, *Bandgap in orthorhombic thin lead halide perovskite (CsPbBr3) nanosheets measured from STEM-EELS*. arXiv Preprint.

[5] BRIVIO, F.; WALKER, A. B.; WALSH, A. 2013, *Structural and electronic properties of hybrid perovskites for high-efficiency thin-film photovoltaics from first principles*. APL Materials, Vol. 1, N. 4, 042111.

[6] COHEN, A. J.; MORI-SÁNCHEZ, P.; YANG, W. 2008, *Insights into current limitations of density functional theory*. Science, Vol. 321, N. 5890, pp. 792–794.

[7] DAL CORSO, A. 2014, *Pseudopotentials periodic table: From H to Pu*. Computational Materials Science, Vol. 95, pp. 337–350.

[8] EVEN, J.; PEDESSEAU, L.; KATAN, C. 2013, *Electronic model for self-assembled hybrid perovskite semiconductors*. Journal of Physical Chemistry C, Vol. 117, N. 23, pp. 11924–11933.

[9] EZZELDIEN, M.; AL-QAISI, S.; ALROWAILI, Z. A.; ALZAID, M.; MASKAR, E.; ES-SMAIRI, A. et al. 2021, *Electronic and optical properties of bulk and surface of CsPbBr3 inorganic halide perovskite: a first principles DFT-1/2 approach*. Scientific Reports, Vol. 11, 20622.

[10] FILIP, M. R.; GIUSTINO, F. 2014, *GW quasiparticle band gap of the hybrid organic-inorganic perovskite CH3NH3PbI3: Effect of spin-orbit interaction, semicore electrons, and self-consistency*. Physical Review B, Vol. 90, 245145.

[11] GHAITHAN, H. M.; ALAHMED, Z. A.; QAID, S. M. H.; HEZAM, M.; ALDWAYYAN, A. S. 2020, *Density functional study of cubic, tetragonal, and orthorhombic CsPbBr3 perovskite*. ACS Omega, Vol. 5, N. 13, pp. 7468–7480.

[12] GIANNOZZI, P.; ANDREUSSI, O.; BRUMME, T.; BUNAU, O.; BUONGIORNO NARDELLI, M.; CALANDRA, M. et al. 2017, *Advanced capabilities for materials modelling with Quantum ESPRESSO*. Journal of Physics: Condensed Matter, Vol. 29, N. 46, 465901.

[13] GIANNOZZI, P.; BARONI, S.; BONINI, N.; CALANDRA, M.; CAR, R.; CAVAZZONI, C. et al. 2009, *QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials*. Journal of Physics: Condensed Matter, Vol. 21, N. 39, 395502.

[14] HOHENBERG, P.; KOHN, W. 1964, *Inhomogeneous electron gas*. Physical Review, Vol. 136, N. 3B, pp. B864–B871.

[15] KOHN, W.; SHAM, L. J. 1965, *Self-consistent equations including exchange and correlation effects*. Physical Review, Vol. 140, N. 4A, pp. A1133–A1138.

[16] KOVALENKO, M. V.; PROTESESCU, L.; BODNARCHUK, M. I. 2017, *Properties and potential optoelectronic applications of lead halide perovskite nanocrystals*. Science, Vol. 358, N. 6364, pp. 745–750.

[17] MANNINO, G.; DERETZIS, I.; SMECCA, E.; LA MAGNA, A.; ALBERTI, A.; CERATTI, D. et al. 2020, *Temperature-dependent optical band gap in CsPbBr3, MAPbBr3, and FAPbBr3 single crystals*. Journal of Physical Chemistry Letters, Vol. 11, N. 7, pp. 2490–2496.

[18] MATERIALS PROJECT. 2023, *CsPbBr3*. Available at: https://www.materialsproject.org/

[19] MICHAELSON, H. B. 1977, *The work function of the elements and its periodicity*. Journal of Applied Physics, Vol. 48, N. 11, pp. 4729–4733.

[20] NEUGEBAUER, J.; SCHEFFLER, M. 1992, *Dipole corrections in surface supercell calculations*. Physical Review B, Vol. 46, N. 24, pp. 16067–16080.

[21] PAYNE, M. C.; TETER, M. P.; ALLAN, D. C.; ARIAS, T. A.; JOANNOPOULOS, J. D. 1992, *Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients*. Reviews of Modern Physics, Vol. 64, N. 4, pp. 1045–1097.

[22] PAZUKI, M. R.; SARDROODI, J. J.; RASTEGAR, S. 2025, *A DFT study of the effect of strain on the structural and electronic properties of perovskite APbBr3 (A = K, Rb, and Cs)*. Scientific Reports, Vol. 15, 26724.

[23] PERDEW, J. P.; PARR, R. G.; LEVY, M.; BALDUZ, J. L. Jr. 1982, *Density-functional theory for fractional particle number: derivative discontinuities of the energy*. Physical Review Letters, Vol. 49, N. 23, pp. 1691–1694.

[24] SHAHZAD, M. K.; HUSSAIN, S.; ASHRAF, G. A.; KHAN, M. R.; TIRTH, V.; ALQAHTANI, H. et al. 2024, *Computational investigation on physical properties of lead based perovskite RPbBr3 (R = Cs, Hg, and Ga) materials for photovoltaic applications*. Scientific Reports, Vol. 14, 19692.

[25] SHAM, L. J.; SCHLÜTER, M. 1983, *Density-functional theory of the energy gap*. Physical Review Letters, Vol. 51, N. 20, pp. 1888–1891.

[26] SNAITH, H. J. 2013, *Perovskites: the emergence of a new era for low-cost solar cells*. Journal of Physical Chemistry Letters, Vol. 4, N. 21, pp. 3623–3630.

[27] YANG, Y.; HOU, C.; LIANG, T. X. 2021, *Energetic and electronic properties of CsPbBr3 surfaces: a first-principles study*. Physical Chemistry Chemical Physics, Vol. 23, pp. 7145–7152.

[28] ZAIDI, S. M. J.; KHAN, M. I.; GILLANI, S. S. A.; SAHAR, M. S. U.; ULLAH, S.; TANVEER, M. 2022, *A comprehensive DFT study to evaluate the modulation in the band gap, elastic, and optical behavior of CsPbBr3 under the effect of stress*. Materials Research Express, Vol. 9, 125501.