Journal of Insights in Basic and Applied Sciences
مجلة رؤى في العلوم الأساسية والتطبيقية
ISSN: 3106-1737
Volume 2, Issue 4, 2026, Pages: 411-423
Journal homepage: https://jibas.com.ly/index.php/jibas/en

First-Principles Calculations of the Structural, Electronic, and Optical Properties of Cesium Bromide

Maqboulah Abdulqadir Mohmmed Bousayf *
Department of Physics, Faculty of Science, Ajdabiya University, Ajdabiya, Libya

حسابات المبادئ الأولى للخصائص البنيوية والإلكترونية والبصرية لمركب بروميد السيزيوم

مقبولة عبدالقادر محمد بوسيف*
قسم الفيزياء، كلية العلوم، جامعة اجدابيا، اجدابيا، ليبيا

*Corresponding author: mboseaf@uoa.edu.ly

Received: August 29, 2026	Accepted: October 25, 2026	Published: November 12, 2026

Copyright: © 2026 by the authors. This article is an open-access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/).

Abstract

First-principles calculations within density functional theory using the generalized gradient approximation (GGA) in the siesta code were performed to investigate the structural, electronic, and optical properties of cesium bromide. The calculated structural parameters show good agreement with previous studies, giving a lattice constant of 4.2506A^o.The band structure shows an indirect fundamental gap of 4.60 eV (M → Γ) and the direct gap of 4.66 eV at Γ. These values are close to previous GGA results but well below the experimental gap, consistent with the known underestimation of band gaps by GGA. Partial density of states analysis indicates the valence band is dominated by Br-4p states and the lowest conduction bands by Cs-5d states. Interband absorption begins near 4.48eV, slightly below the direct gap, and the main absorption peak of the imaginary dielectric function occurs at 6.82 eV, the static refractive index is (1.53). These results provide GGA- level set of structural, electronic, and optical parameters for cesium bromide in the pm-3m structure.

Keywords: Density functional theory (DFT), Cesium bromide (CsBr), Electronic structure, Optical properties.

الملخص

تم في هذا البحث إجراء حسابات المبادئ الأولى بالأعتماد على نظرية دالة الكثافة DFT باستخدام برنامج siesta لأستقصاء الخصائص البنيوية ،والألكترونية، والبصرية لمركب بروميد السيزيوم فى بنية كلوريد السيزيوم طورB2 ذات المجموعة الفراغية pm-3m ضمن تقريب التدرج المعمم GGA وقد أظهرت النتائج البنيوية توافقاً جيدًا مع الدراسات السابقة ، إذ بلغ ثابت الشبكة 4.2506A^o . وتظهر بنية النطاقات عن وجود فجوة طاقة أساسية غيرمباشرة واسعة تقدربحوالى 4.60eVعند (M → Γ) ، في حين تظهرفجوة مباشرة عندΓ تبلغ 4.66eV وهي مرتبطة ببدء الأمتصاص البصرى،وهذه القيم قريبة من النتائج النظرية،وأقل كثيرا من التجريبية، ويوضح تحليل كثافة الحالات الجزئية أن نطاق التكافؤ تهيمن عليه حالات Br-4p ،وأن أدنى نطاقات التوصيل تهيمن عليه حالات Cs-5d .ويبدأ الأمتصاص بين النطاقات قرب 4.48eV ،اى دون فجوة الطاقة المباشرة قليلا ، وتقع قمة الأمتصاص الرئيسية للجزء التخيلي لدالة العزل عند 6.82eV وبلغ معامل

الأنكسارالساكن1.53 ، وتقدم هذه النتائج مجموعة من المعاملات البنيوية والألكترونية والبصرية لمركب بروميد السيزيوم في بنية pm-3m على مستوى تقريب GGA .

الكلمات المفتاحية: نظرية دالة الكثافة (DFT) ، بروميد السيزيوم ، البنية الألكترونية ، الخصائص البصرية

المقدمة

في الأونة الراهنة، ترتكزالدراسة الحوسبية لنمذجة المواد من المبادئ الأولي بشكل أساسي علي نظريات متعددة من بين هذه النظريات، تبرزنظرية دالة الكثافة الوظيفية (DFT) بمزايا استثنائية اذ تعد نهجا فعالا لدراسة واستقصاء سلوك الذرات والأجسام الصلبة، والبنى النانوية عن طريق حل معادلة شرودنجرالكمومية الشهيرة باستعمال تقريبات فيزيائية.

ومنذ نشأة ميكانيكا الكم، سعى الباحثون عبرمحاولات عديدة لأعادة بناء مسألة الألكترونات المتعددة المتفاعلة بالأعتماد على كثافة الألكترونات بدلا من الدالة الموجية[1], حيث استبدلت هذه المحاولات الدالة الموجية المركبة في الفضاء ذي الأبعاد n بكثافة الألكترونات بدلا من دالة الموجة وكان السائد في البداية أن هذا الوصف يوفرحلا تقريبا لمشكلة الأجسام المتعددة،كماطرحه توماس وفيرمي[1] ,[2].إلاأن هوهنبرغ وكوهن أثبتا في ستينات القرن الماضي أن الخصائص الشاملة للالكترونات المتفاعلة في الجهد الخارجي عند الحالة الأرضية يمكن إرجاعها الى كثافة الحالة الأرضية المعتمدة على الفراغ. وقد شكل تقريب الجسيم المنفرد استراتيجية محورية لمواجهة تعقيدات مسألة الأجسام المتعددة إبان تطورالفيزياء الكمومية .وبناء عليه استبدل الجهد الذي يعالج تفاعلات الجسيمات المتعددة بجهد فعال لجسيم مفرد، وتعد طريقة هارتري- فوك نموذجا بارزا لهذا الطرح[3] . وعقب إرساء مبادئ هوهنبرغ – كوهن ،قدم كوهن وشام انطلاقه حاسمة [4] إذا أقرا بأهمية كثافة الجسيمات في الحالة الأرضية ، وأكدا أن تأثيرالتبادل والأرتباط يتغيران بسبب التفاعل بين الألكترونات ويمكن أخذهما من خلال معادلة شرودنجرلجسيم واحد.وباتباع هذا النهج اتسع نطاق استخدام نظرية DFT لأستكشاف خواص المواد، ومن المتوقع أن تحافظ على ريادتها مع تطوردقة القياسات والتقدم فى القدرات الحاسوبية .

وقد تم استخدام نظرية دالة الكثافة (DFT) لدراسة الخصائص الألكترونية والبصرية للمواد المختلفة من قبل العديد من الباحثين[5] ,[6] ,[7] إذ أن حسابات البنية النطاقية والأطياف البصرية باستخدام نهج DFT تعد طرق متدوالة على نطاق واسع في البحوث المعاصرة .

وتعتبرمركبات الهاليدات القلوية من أبرزالمواد في فيزياء الحالة الصلبة، إذ تمثل نموذجا مثاليا وأصيلا للمركبات الأيونية. وتتبلورهذه المواد في بنيتين مكعبتين[8] وتتسم بخواص عازلة مميزة،وقدرة عالية على أكتساب ألوان عند تعرضها للأشعاع أوعند تطعيمها بالشوائب ممايجعلها تستخدم بكفاءة عالية في تصنيع كاشفات الأشعاع وأجهزة الوميض الضوئي [9] . ومن بين تلك المواد، تحظى هاليدات السيزيوم باهتمام خاص في فيزياء المادة، فهى توظف على نطاق واسع كمواد ضوئية للأشعة تحت الحمراءفي مجال الفيزياء النووية [10]. ويتجسد هذا الأهتمام بجلاء في بروميد السيزيوم الذي يتبلورتحت الظروف العادية فى بنية كلوريد السيزيوم (B2) ذى المجموعة الفراغية (pm-3m) ممتلكا عدد تناسق يبلغ ثمانية ويحتوى على ذرتين لكل وحدة خلية [11]، إذ يشكل حقلا خصبا لاختبارات النظريات الفيزيائية الكبرى [12] ، ونموذجا دقيقا لدراسة الأستجابات البنيوية والألكترونية والبصرية .

الدراسات السابقة :

تعد هاليدات السيزيوم نماذج مرجعية للمركبات الأيونية ذات البنية البلورية لكلوريد السيزيوم (الطورB2) والمجموعة الفراغية pm-3m ، غيرأن الأبحاث الحسابية التى تناولت بروميد السيزيوم اعتمادًا على نظرية دالة الكثافة DFT تبدو قليلة ومتفرقة في الأدبيات العلمية، فهى تتناوله في الغالب كجزء من سلسلة أوسع من المركبات، أوتقتصرعلى خاصية فيزيائية واحدة . حيث تناول Li وزملائه [13] مركبات CsI,CsBr,CsCl اعتماد على نظرية دالة الكثافة في حزمة VASP ، وركزوا على الثوابت المرنة والتباين المرن وطاقة خطأ التراص المعممة.وجاء ثابت الشبكة لمركب بروميد السيزيوم أكبرقليلا من القيم التجريبية ، كماجاءمعامل انضغاط الحجم دون القيم التجريبية . ولم تتضمن الدراسة أي حسابات إلكترونية أو بصرية.

كماقام Kuznetsov وزملاؤه [14]بدراسة البنية الألكترونية،والخصائص اللدنة لبلورات CsCl, CsI,CsBr بخمس طرق(هارتري – فوك وكثافة الدالة بدوال تبادل وارتباط مختلفة منها الهجين)، ولكن لم يتناولوا الخصائص البصرية.

ودرس Mian وزملائه[15] الخصائص البنيوية، والمرنة، والألكترونية ، والبصرية للسبائك CsY_xI_{1-x} (F,Br,Cl بطريقة الموجات المستوية المعززة خطيا ذات الجهد الكامل في حزمة Wien2k بتقريب التدرج المعمم (GGA) وتقريب Engel-Vosko (EV-GGA) ، حيث يمثل بروميد السيزيوم حالة حدية عند(x=1) ، وجاءت ثوابت الشبكة ، ومعامل انضغاط الحجم للطور B2 قريبة من القيم التجريبية ، أما فجوة الطاقة فقد قلت كثيرا عن القيمة التجريبية بتقريب (GGA)، وتحسنت جزئيا بتقريب (EV-GGA)، بمايتسق مع قصورتقريب في تقديرفجوات الطاقة للعوازل . ومع ذلك ، هناك بعض أوجه القصورالتى تخص بروميد السيزيوم ، إذعرضت النتائج البصرية في رسوم بيانية للسبائك ككل ، كما اقتصرالوصف العددى في الدراسة على الطرف (x = 0) ، ممايعنى عدم وجود قيم عددية لثابت العزل الساكن، أومعامل الأنكسار، أومواضع القمم للجزء التخيلي لدالة العزل لمركب بروميد السيزيوم . كما تذكرالدراسة أن معظم الأنتقالات البصرية مباشرة،دون تحديد دقيق لنوع الفجوة لبروميد السيزيوم في طور(B2) أوموضع حافتى الحزمتين،ودون تقديم إى اسناد نظرى للقمم البصرية، اعتمادا على كثافة الحالات الجزئية لهذا المركب . ويتضح من التحليل النقدى أن هناك جوانب لم تدرس بشكل متسق لمركب بروميد السيزيوم في الدراسات السابقة، أولها أن الدراسة[15] تناولت هذه الخصائص بمنهجية واحدة ولكنها لم تعرض نتائج بروميد السيزيوم بشكل مستقل ولم تحدد نوع الفجوة وموضع حافتي الحزمتين مع أسناد ذرى لهما وكذلك غياب قيم بصرية قابلة للمقارنة مربوطة بالأنتقالات الألكترونية . ويهدف البحث الحالي الى دراسة الخصائص البنيوية والألكترونية والبصرية لمركب بروميد السيزيوم في طور pm-3m من المبادئ الأولى بطريقة متسقة ومقارنة النتائج بالقيم المنشورة في الأبحاث ، واعتمد لذلك حسابات نظرية دالة الكثافة (DFT) باستخدام برنامج siesta المعتمد على المدرارت الذرية المحلية ، ضمن تقريب التدرج المعمم (GGA) وحددت المعاملات البنيوية بملاءمة معادلة الحالة لبيرش – مورناغان ، كما تم حساب بنية النطاقات وكثافة الحالات الكلية والجزئية والدوال البصرية ضمن مدى طاقة (0 - 25eV).

النظرية :

ترتكزالنمذجة الحسابية للمواد انطلاقا من المبادئ الأولية على نظرية دالة الكثافة (DFT) كاطارنظري، يتيح دراسة واستكشاف السلوك الكمومي للالكترونات في المواد الصلبة إذ تبدأ هذه النظرية عمليا بتحديد الخصائص البنيوية والهيكلية لمادة عن طريق حساب طاقة الحالة الأرضية كدالة في حجم الخلية الأولية، ومن ثم ملائمة المنحنيات الناتجة باستخدام معادلة الحالة لبيرش - مورناغان لاستخراج ثابت الشبكة المتوازن، ومعامل انضغاط الحجم،ومشتقته وتعطى هذه المعادلة بالعلاقة التالية [16] :

$$E(V) = E_0 + \frac{9V_0\,B_0}{16}\left\{\left[\left(\frac{V_0}{V}\right)^{2/3} - 1\right]^3 B' + \left[\left(\frac{V_0}{V}\right)^{2/3} - 1\right]^2 \left[6 - 4\left(\frac{V_0}{V}\right)^{2/3}\right]\right\} \quad (1)$$

حيث :

$E(V)$: الطاقة الكلية للخلية كدالة في الحجم .

E_o : الطاقة الكلية عند التوازن .

V_0 : الحجم عند التوازن .

B_0 : معامل انضغاط الحجم عند التوازن .

B' : المشتقة الأولى لمعامل انضغاط الحجم بالنسبة للضغط.

اما الخصائص الألكترونية فيتم حسابها من خلال حل معادلة كوهن – شام، التى تعطى القيم الذاتية لدالة الموجية ψ_{nk} والطاقة ϵ_{nk} لكل نطاق n ومتجه الموجة k :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_{eff}(r)\right]\psi_{nk}(r) = \epsilon_{nk}\psi_{nk}(r) \qquad (2)$$

V_{eff} : الجهد الفعال والذى يعرف بالشكل التالي :

$$V_{eff} = V_H + V_{XC} + V_{ext} \qquad (3)$$

حيث : V_{ext} الجهد الخارجي

V_H: جهد هارتري

V_{XC}: جهد التبادل والأرتباط

حيث تم استخدام تقريب التدرج المعمم (GGA-PBE) ضمن برنامج siesta [17] لتمثيل جهد التبادل والأرتباط

وتُعبربنية النطاقات عن تغيرالطاقات علي أمتداد مسارعالي التناظرفي منطقة بريليون ، إذ تحدد الفجوة النطاقية الأساسية باعتبارها الفرق بين أدنى طاقة لنطاق التوصيل وأعلى طاقة لنطاق التكافؤوهذه الفجوة متجه الموجه نفسه ،وغيرمباشرة في غيرذلك [18]تكون مباشرة إذا وقعت الحالتان عند .

ولتقييم توزيع الحالات الألكترونية، يتم حساب كثافة الحالات الكلية من العلاقة التالية [19]:

$$g(E) = \sum_i \delta(E - E_i) \qquad (4)$$

أما كثافة الحالات الجزئية التى توضح مساهمة كل مدارذري μ , وتحسب بالأسقاط على المدرات الذرية مع مراعة تداخلها لأن الأساس غيرمتعامد [20] :

$$g_\mu = \sum_i \sum_v c_{i\mu} c_{iv} S_{\mu v}\, \delta(E - E_i) \qquad (5)$$

حيث : i الحالات الذاتية لكل النطاقات ونقاط k , $c_{i\mu}$ معامل المدارμفي الحالة i , $S_{\mu v}$ مصفوفة التداخل بين المدارين v, μ.

كماأن الفجوات المحسوبة باستخدام تقريب التدرج المعمم (GGA-PBE) تمثل فجوات كوهن – شام ، والتى تقل عادة عن الفجوة الفعلية التجريبية للمادة [21] .

و تحسب الخصائص البصرية عبردالة العزل الكهربائي المركبة والتي تعرف بالعلاقة التالية :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \qquad (6)$$

$\varepsilon_2(\omega)$: الجزء التخيلي (الامتصاص) لدالة العزل حيث يوفرمعلومات حول البنية الألكترونية للمادة الممتصة بناء على التردد، وللبلورات ذات التماثل المكعب يعطى بالشكل التالي :[22]

$$\varepsilon_2(\omega) = \left(\frac{4\pi^2 e^2}{m^2\omega^2}\right)\sum_{i,j}\int < i|M|j >^2 f_i(1-f_i)\,\delta\big(E_f - E_i - \omega\big)d^3k \qquad (7)$$

أما الجزء الحقيقي فيتم حسابه باستخدام تحويل كرامرز- كرونيغ (Kramers -Kronig transformation) [23]:

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi}P\int_0^{\infty}\frac{\omega'\varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2}\,d\omega' \qquad (8)$$

P : تمثل القيمة الأساسية لكوشي

كمايمكن باستخدام الجزء الحقيقي والتخيلي لدالة العزل الكهربائي المركبة حساب العديد من المعاملات البصرية الأخري مثل معامل الأنكسارومعامل الخمود .

ويمثل الجزء الحقيقي والجزء التخيلي لدالة العزل الاساس لمعامل الأنكسار المركب ويعرف كمايلى : [24]

$$N(\omega) = n(\omega) + i\kappa(\omega) \qquad (9)$$

: الجزء الحقيقي لمعامل الأنكساروالذي يعبرعن سرعة الضوء في الوسط ويعرف بالعلاقة التالية : $n(\omega)$

$$n(\omega) = \left[\frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} + \frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)}}{2}\right]^{1/2} \qquad (10)$$

الجزء التخيلي لمعامل (معامل الأخماد) والذي يعتبرمقياس لتخميد الموجة الكهرومغناطيسية أثناء مرورها في وسط ما ويعرف بالعلاقة التالية : $\kappa(\omega)$:الأنكسار

$$\kappa(\omega) = \left[\frac{-\varepsilon_1(\omega)}{2} + \frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)}}{2}\right]^{1/2} \qquad (11)$$

ويرتبط الجزء الحقيقي والتخيلي لدالة العزل بمعامل الأنكسارومعامل الخمود بالعلاقة التالية :

$$\varepsilon_1(\omega) = n^2(\omega) - \kappa^2(\omega) \quad ، \quad \varepsilon_2 = 2n(\omega)\kappa(\omega) \qquad (12)$$

وفي الأوساط ضعيفة الأمتصاص التى تكون فيها $\kappa \ll n$ تؤول العلاقتان (12) الى العلاقة التالية :

$$n(\omega) \approx \sqrt{\varepsilon_1} \quad ، \quad \kappa(\omega) \approx \varepsilon_2(\omega)/2n(\omega) \qquad (13)$$

ومنها يحسب معامل الأنكسار الساكن

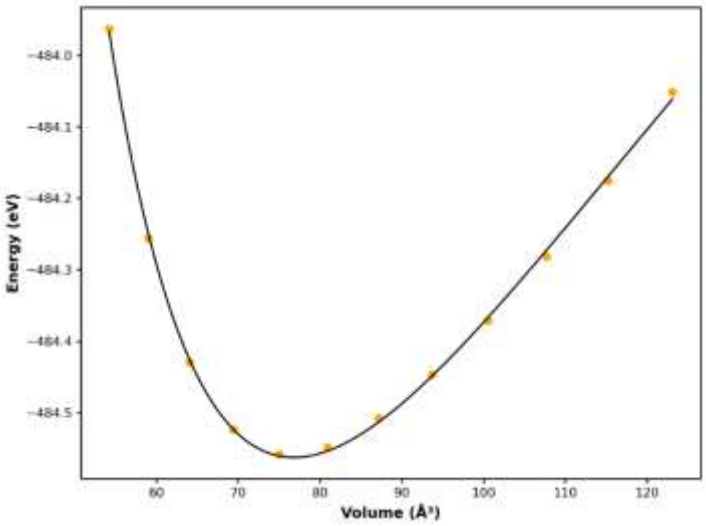
$$n(0) = \sqrt{\varepsilon_1(0)}$$

التفاصيل الحسابية :

تم في هذا البحث محاكاة حاسوبية للخصائص البنيوية،والألكترونية،والبصرية لمركب بروميد السيزيوم باستخدام برنامج siesta المعتمد على نظرية دالة الكثافة (DFT) [25]، حيث يتم تمثيل الدوال الموجية عبرقواعد الأساس الموضعية المتمثلة بالمدارات العددية المزدوجة المعززة بالأستقطاب (DZP Numerical Atomic Orbitals) [26].وبالنسبة لجهد التبادل والأرتباط تم استخدام تقريب التدرج المعمم (GGA-PBE) ، اضافة الى توظيف الجهود الزائفة المحسنة من نوع (Troullier-Martins) لتمثيل تأثيرالأنوية والألكترونات الداخلية في إلكترونات التكافؤ [27] كماأجريت أختبارات التقارب للحصول على القيم المُثلى لمعاملات الحساب . وقد أسفرت النتائج عن تحديد طاقة القطع ملائمة بلغت 350Ry، بينما تم توليد شبكة نقاط الفضاءالمتبادل k-points من نوع(Monkhorst-Pack) بابعاد (8x8x8)، فضلا عن اعتماد معيارتقارب للطاقة الكلية بمقدار1meV. كما تم الحصول على ثابت الشبكة البلورية المحسن عبرمنحنى (الطاقة - الحجم) Equation of state fitting ، وقد تم توظيف البنية المحسنة لتحديد الخصائص الألكترونية ، بينما تم أعتماد شبكة نقاط k-points بابعاد 12x12x12 لحساب الخصائص البصرية ، كما تم حساب دالة العزل الكهربائي ضمن المدى (0-25eV) وبتوسيع غاوسي مقداره 0.20eV.

النتائج والمناقشة :

يمثل الشكل (1) منحنى الطاقةالكلية كدالة في حجم الخلية البلورية لمركب بروميد السيزيوم .ويظهر المنحنى سلوكا نموذجيا واضحا، حيث نلاحظ تناقص الطاقة الكلية تدريجيا مع زيادة الحجم حتى تصل الى أدنى قيمة لها، والتى تحدد بدقة كلا من طاقة الاتزان وحجم الاتزان المقابل لها .



شكل (1): يوضح تغيرالطاقة بدلالة الحجم لمركب بروميد السيزيوم

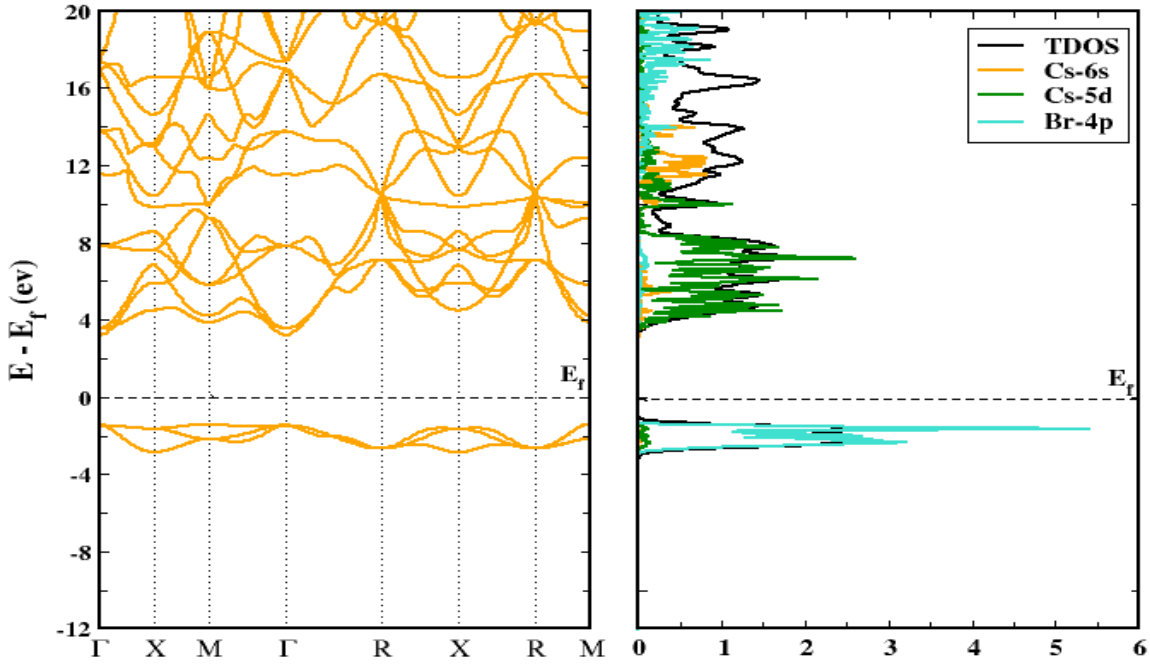
اما النتائج المتحصل عليها لثابت الشبكة البلورية a(Aº) ،ومعامل انضغاط الحجم ، فقد تم مقارنتها مع النتائج التجريبية والنظرية كما هو موضح في الجدول (1). ونلاحظ من خلال هذه المقارنة أن ثابت الشبكة يتقارب مع القيم المرجعية الحسابية والتجريبية .في المقابل سجل معامل انضغاط الحجم نقصا ملحوظا مقارنة بالنتائج النظرية والتجريبية وهذا يعود لتقريبات دالة الكثافةGGA . كماتم الحصول على حجم الأتزان للخلية الأولية وطاقة الأتزان وهي القيمة الصغرى لمنحنى الطاقة – الحجم الملائم بمعادلة بيرش-مورناغان .

جدول (1) : مقارنة الثوابت البنيوية والألكترونية لمركب بروميد السيزيوم مع النتائج التجريبية والنظرية

الخاصية	نتائج البحث	نتائج تجريبية	نتائج نظرية (GGA)	نتائج نظرية wien2K(PBE)	نتائج نظرية PWGGA
ثابت الشبكة a (Å)	4.2506	4.23 [28]	4.26[15]	—	—
معامل انضغاط الحجم B(GPa)	14.50	15.6 [28]	15.45 [15]	—	—
مشتقة معامل انضغاط الحجم (′B)	4.89	—	—	—	—
حجم الاتزان V_o ($Å^3$)	76.796	—	—	—	—
طاقة الاتزان E_o (eV)	−484.56	—	—	—	—
فجوة الطاقة (eV)	4.60 (غير مباشرة، Γ→M) 4.66 (مباشرة، Γ)	7.30 [29]	4.39[15]	4.6[14]	4.8[14]

ويعرض الشكل (2) نتائج تحليل البنية الألكترونية لمركب بروميد السيزيوم فى طورB2 ذى التركيب (pm-3m)،والتى أسفرت عن سلوك عازل واضح للمركب ، حيث تقع طاقة فيرمى داخل فجوة طاقية واسعة تفصل بين نطاق التكافؤونطاق التوصيل ، وتستقرقمة التكافؤتحت مستوى فيرمي عند1.41eV بينما يقع قاع التوصيل فوقه عند 3.19eV ، ويقع قاع التوصيل عند النقطة Γ ، في حين تستقرقمة نطاق التكافؤعند النقطة M ، كمايظهرفى المسار المدروس فجوة طاقة غيرمباشرة (M → Γ) قيمتها 4.60eV ، بينما تبلغ الفجوة المباشرة 4.66eV عند Γ، ويعد الفرق بين الفجوتين طفيفا نظرا لكون قمة نطاق

التكافؤشبه مسطحة على امتداد المسار.وعند المقارنة مع الدراسة المرجعية [15]التى اعتمدت طريقة FP-LAPW، فان الفجوة فى بحثنا الحالى أعلى بنحو (0.21-0.27) من قيمة تقريب GGA البالغة 4.39eVولم يحدد المرجع نوع الفجوة، وتتسق هذه القيمة مع القيمة المحسوبة في الدراسة[14] بتقريبي GGA,LDA (4.8eV,4.5eV) ، أما الدالة الهجينةB3PW فتعطى 6.3eV ،كماتقل كثيراعن القيمة التجريبية المقدرة بنحو7.30eV [29].وتتكون النطاقات العليا للتكافؤمن ثلاثة نطاقات ضيقة نسبيا، ويبلغ عرضها 1.45eV، وهذه النتيجة متوقعة في المركبات الأيونية التى تتصف بتداخل ضعيف بين ايوناتها .وتبين كثافة الحالات الجزئية أن نطاق التكافؤ تهيمن عليه حالات (Br-4p) ، بينما تشكل حالات (Cs-5d) المكون الرئيسي لادنى نطاقات التوصيل مع طابع Cs-6s واضح في قاع التوصيل عندΓ, وهذا يتفق مع ماأوردته الدراسة السابقة[15] من هيمنة حالات p للهالوجين على نطاق التكافؤومساهمة حالات d المختلفة فى نطاق التوصيل، وهذا يعنى أن الأنتقالات الألكترونية الأولى تتمثل فى انتقال الشحنة من أيون البروم الى ايون السيزيوم بما يتفق مع الطبيعة الأيونية للرابطة في هذا المركب .

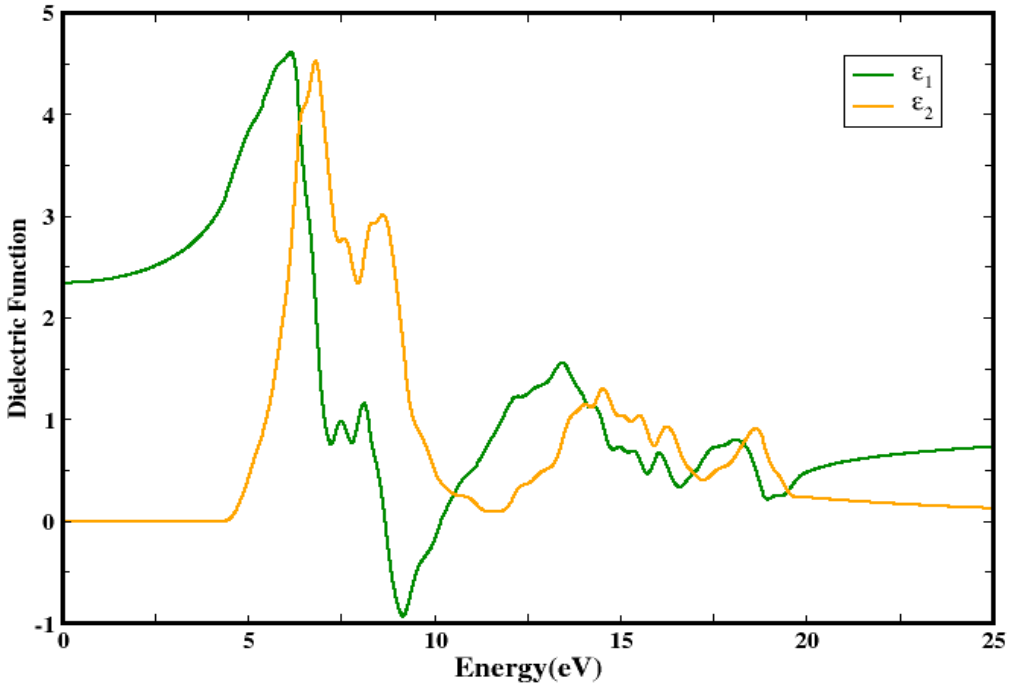


شكل (2): يوضح حزم نطاقات الطاقة وكثافة الحالات الالكترونية لمركب بروميد السيزيوم

يوضح الشكل (3)النتائج االبصرية لمركب بروميد السيزيوم في طورB2 والتي تمثل دالة العزل الكهربائي بجزائيها الحقيقي والتخيلي ،حيث نلاحظ أن الجزء التخيلي ينعدم دون نحو4.48eV ، إى دون الفجوة المباشرة بقليل بسبب التوسيع المطبق، ثم يرتفع بحدة ليبلغ قمته الرئيسية 4.52 عند طاقة 6.82eV ، متبوعة بقمة ثانية تقدربنحو3.01عند8.62eV ،وقمم أضعف في نطاق 13-15eV ،ويتسق هذا السلوك مع بدء الأنتقالات بين نطاق التكافؤالمهيمنة عليه حالات Br-4p وأدنى نطاقات التوصيل المهيمنة عليه حالات Cs-5d بحسب كثافة الحالات الجزئية . أما الجزء الحقيقي فيبدأ بالقيمة الساكنة تقدربنحو2.341 ثم يرتفع الى قمة تبلغ 4.61 عند طاقة 6.16eV قبل أن يهبط بشكل حاد ويصبح سالباً بين طاقات 8.70eV و10.18eV وتتزامن هذه المنطقة مع الأمتصاص القوى في الجزء التخيلي بمايتسق مع علاقة كرامرز-كرونيغ .

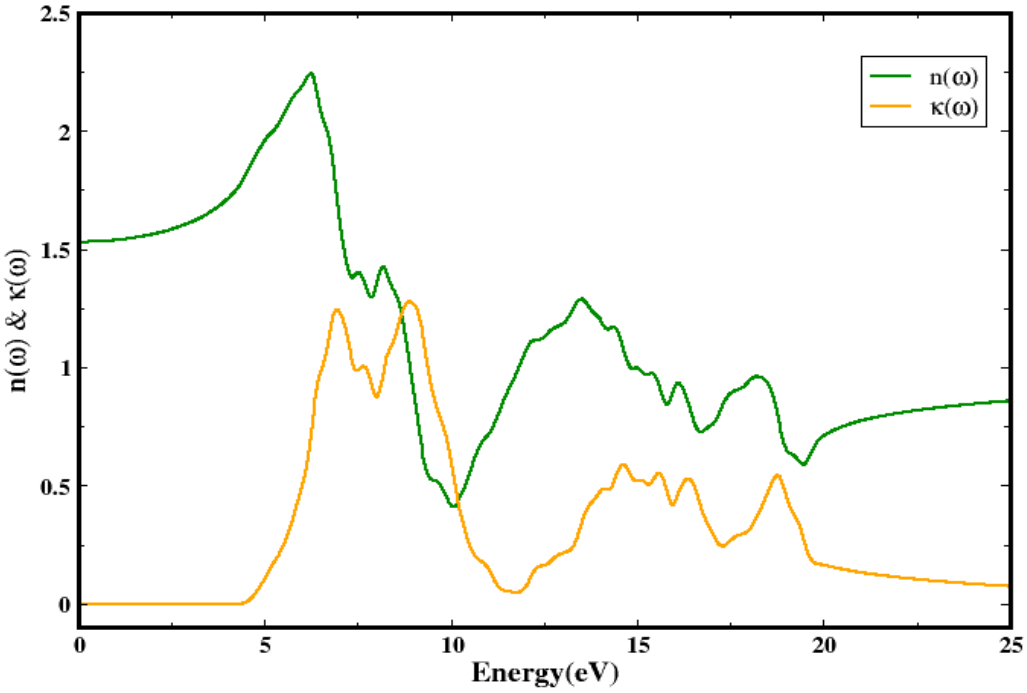
وعند مقارنة هذه المخرجات مع الدراسة السابقة [15] التي اعتمدت على طريقة FP-LAPW وتقريب GGA ضمن برنامج Wien2k نلاحظ تماثل كيفي في بدءالأمتصاص عند طاقات 4-5eV ، وظهورالقمم الرئيسية ضمن نطاق 6-9eV ، وفي تناقص الأستجابة عند الطاقات العالية ، ويرجع هذا الأتفاق الى تشابه البنية الألكترونية عند حافة الفجوة في الحسابين . وفي المقابل ، تبدو قمة الجزء الحقيقي

أقل من القيمة التي تظهرفي منحني الدراسة المرجعية والتى تقدربنحو3، كماتظهرالقمم في نطاق 11- 14eV أضعف مما ورد فيها، ويرجح أن يعود ذلك الى اختلاف الطريقة الحسابية ، حيث يركز برنامج siesta المعتمد في الدراسة الحالية على تقريب الدوال الموضعية للذرات والجهود الزائفة في حين يعتمد برنامج Wien2k على الموجات المستوية ذات الجهد الكامل .



شكل (3) يوضح دالة العزل الكهربائي لمركب بروميدالسيزيوم

يبين الشكل (4) معامل الأنكسارومعامل الخمود لمركب بروميد السيزيوم ضمن مدى الطاقة من 0eV الى 25eV، إذ يُظهرمعامل الأنكسارقيمة ساكنة تبلغ 1.53،وهي قيمة متسقة داخليا مع الجزء الحقيقي لدالة العزل الكهربائي الساكن وفقا للعلاقة $n \approx \sqrt{\varepsilon_1}$. ثم يرتفع بشكل تدريجي ليصل الى قيمته العظمى 2.24 عند طاقة 6.24eV ، أى بالقرب من قمة الجزء الحقيقي لدالة العزل الكهربائي، ليعود بعدها ويتناقص بشكل حاد حتى يهبط الى قيمة صغرى 0.41 عند 10.08eV وهى المنطقة التى يكون فيها الأمتصاص قويا وتكون فيها قيمة الجزء الحقيقي لدالة العزل سالبة . أما معامل الخمود فينعدم دون حدود 4.48eV تقريبا أى أدنى من قيمة الفجوة المباشرة عند Γ بقليل وذلك بسبب التوسع المطبق (0.20eV) ، مما يدل على ضعف الأمتصاص فى هذا النطاق الطاقى. ثم يعود فيرتفع بسرعة مسجلا قمتين متقاربتين 1.25و1.28 عند الطاقتين 6.96eV و8.88eV على التوالي وتليهما قمم أقل شدة تتراوح بين 0.5 و 0.6 ضمن النطاق (14-19eV) . وتتزامن قمم معامل الخمود مع قمم الجزء التخيلي لدالة العزل وفقا للعلاقة $\varepsilon_2 = 2n\kappa$ ،وتتحقق العلاقتان $n^2 - \kappa^2 = \varepsilon_1$ و $\varepsilon_2 = 2n\kappa$ على مدى الطيف كله، مما يدل على اتساقاً داخلياً في نتائج الحساب وتُظهرهذه القمم الأنتقالات الألكترونية بين نطاق التكافؤوأدنى نطاقات التوصيل وفقا لما توضحه كثافة الحالات الجزئية .



شكل (4) : يوضح معامل الأنكسار ومعامل الخمود لمركب بروميدالسيزيوم

خاتمة:

أجريت في هذه الدراسة حسابات المبادئ الأولى بالاعتماد على نظرية دالة الكثافة (DFT) باستخدام برنامج siesta لاستقصاء الخصائص البنيوية،والألكترونية،والبصرية لمركب بروميد السيزيوم في طوره البلوري المكعب B2 ، حيث أثبتت نتائج معادلة الحالة توازنا بنيويا للمركب، كماأظهرت المقارنة مع الدراسة السابقة [15]والنتائج التجريبية ، توافقا وثيقا فيما يخص ثابت الشبكة واما معامل انضغاط الحجم فهوأقل قليلا منها وهذا راجع للفروق المعتادة بين الطرق الحسابية. وعلى صعيد الخصائص الألكترونية ،أسفرت النتائج عن وجود فجوة طاقة اساسية غيرمباشرة عند $(M \rightarrow \Gamma)$ تبلغ (4.60eV) ،وتزيد الفجوة المباشرة عندΓ عليها بنحو 0.06eV وتقدربحوالى (4.66eV) وهي مرتبطة بالأمتصاص البصرى ، والقيمتان قريبتان من القيم النظرية على مستوىGGA ،مع فرق يقارب (0.2-0.3eV)عن قيمة الدراسة السابقة المقارنة، ويرجع ذلك الى اختلاف الطريقة الحسابية ودالة التبادل والأرتباط ،وتقل الفجوة كثيراعن القيمة التجريبية وهو قصور معروف في تقريب GGA بالاضافة الى هيمنة واضحة للمدارات (Br-4p) على حزمة التكافؤومدارات (Cs-6s) و(Cs-5d) على حزمة التوصيل . وأمافيما يتعلق بالأستجابة البصرية، يبدأ الأمتصاص قرب(4.5eV) ، اى دون فجوة الطاقة قليلا بسبب التوسيع المطبق، كما سجل الجزء الحقيقي لدالة العزل عند الترددات الساكنة قيمة تبلغ 2.341 مقارنة بقيمة 3 في الدراسة المرجعية حيث يعزي هذا التباين الى أختلاف المنهجية المتبعة ،الى جانب ذلك تظهر قمة الأمتصاص البارزة في الجزء التخيلي عند 6.82eV،ويعزى ذلك الى انتقالات الحالات من Br-4p الى حالات Cs-5d بحسب كثافة الحالات الجزئية كماوضحت حسابات معامل الأنكسارومعامل الخمود شفافية المركب دون حافة فجوة الطاقة ، كما بلغت قيمة معامل الأنكسارعند طاقة الصفرية 1.53، مع ارتفاع ملحوظ لمعامل الأنكسارنحو ذروة تبلغ 2.24 عند طاقة 6.24eV ، وارتفاع حاد لمعامل الخمود متبوعا بقمم رئيسية بين 6.96eV و 8.88eV ، وتظل الدقة الكمية لهذه النتائج محدودة بمستوى التقريب المستخدم .

المراجع

[1] E. Fermi, “Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente,” Z. Physik, vol. 48, no. 1–2, pp. 73–79, Jan. 1928, doi: 10.1007/BF01351576.

[2] L. H. Thomas, “The calculation of atomic fields,” in Mathematical proceedings of the Cambridge philosophical society, Cambridge University Press, 1927, pp. 542–548. Accessed: Oct. 17, 2026. [Online]. Available: https://www.cambridge.org/core/journals/mathematical-proceedings-of-the-cambridge-philosophical-society/article/calculation-of-atomic-fields/ADCA3D21D0FACD7077B5FDBB7F3B3F3A

[3] D. R. Hartree and W. Hartree, “Self-consistent field, with exchange, for beryllium,” Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences, vol. 150, no. 869, pp. 9–33, 1935.

[4] W. Kohn and L. J. Sham, “Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects,” Phys. Rev., vol. 140, no. 4A, pp. A1133–A1138, Nov. 1965, doi: 10.1103/PhysRev.140.A1133.

[5] M. Nishiwaki and H. Fujiwara, “Highly accurate prediction of material optical properties based on density functional theory,” Computational Materials Science, vol. 172, p. 109315, 2020.

[6] W. Meng, B. Saparov, F. Hong, J. Wang, D. B. Mitzi, and Y. Yan, “Alloying and Defect Control within Chalcogenide Perovskites for Optimized Photovoltaic Application,” Chem. Mater., vol. 28, no. 3, pp. 821–829, Feb. 2016, doi: 10.1021/acs.chemmater.5b04213.

[7] M. Kato et al., “Universal rules for visible-light absorption in hybrid perovskite materials,” Journal of Applied Physics, vol. 121, no. 11, 2017, Accessed: Oct. 23, 2026. [Online]. Available: https://pubs.aip.org/aip/jap/article/121/11/115501/976866

[8] P. Cortona, “Direct determination of self-consistent total energies and charge densities of solids: A study of the cohesive properties of the alkali halides,” Phys. Rev. B, vol. 46, no. 4, pp. 2008–2014, Jul. 1992, doi: 10.1103/PhysRevB.46.2008.

[9] G. C. Gonçalves, M. V. Lalic, and O. L. Malta, “The systematic variation of optical properties of alkali halides: an ab initio study,” Acta Physica Polonica A, vol. 112, no. 5, pp. 1043–1048, 2007.

[10] A. F. Wells, Structural inorganic chemistry. OUP Oxford, 2012. Accessed: Oct. 24, 2026. [Online]Available: https://books.google.com/books?hl=ar&lr=&id=uR77AAAAQBAJ&oi=fnd&pg=PP2&dq=20%5D+WELLS+A.F.,+Structural+Inorganic+Chemistry,+Clarendon+Press,+Oxford,+1984.&ots=6yd1z4GHal&sig=PnT0hVwyUcATWaVw_Y3DLVFCYAE

[11] L. Pauling, “Modern Structural Chemistry,” Science, vol. 123, no. 3190, pp. 255–258, Feb. 1956, doi: 10.1126/science.123.3190.255.

[12] S. C. Erwin and C. C. Lin, “The self-interaction-corrected electronic band structure of six alkali fluoride and chloride crystals,” Journal of Physics C: Solid State Physics, vol. 21, no. 23, pp. 4285–4309, 1988.

[13] S. Li et al., “First principles study on the mechanical properties and generalized stacking fault energy of CsCl, CsBr and CsI,” Appl. Phys. A, vol. 130, no. 8, p. 551, Aug. 2024, doi: 10.1007/s00339-024-07705-2.

[14] A. Yu. Kuznetsov, A. B. Sobolev, A. S. Makarov, and A. N. Velichko, “First-principles calculations of the electronic structure and plastic properties of CsCl, CsBr, and CsI

crystals," Phys. Solid State, vol. 47, no. 11, pp. 2030–2034, Nov. 2005, doi: 10.1134/1.2131140.

[15] S. A. Mian, M. Muzammil, G. Rahman, and E. Ahmed, "The study of structural, elastic, electronic and optical properties of CsYx I(1 − x) (Y = F, Cl, Br) using density functional theory," Materials Science-Poland, vol. 35, no. 1, pp. 197–210, Apr. 2017, doi: 10.1515/msp-2017-0017.

[16] F. Birch, "Finite strain isotherm and velocities for single-crystal and polycrystalline NaCl at high pressures and 300°K," J. Geophys. Res., vol. 83, no. B3, pp. 1257–1268, Mar. 1978, doi: 10.1029/JB083iB03p01257.

[17] . P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, "Generalized Gradient Approximation Made Simple," Phys. Rev. Lett., vol. 77, no. 18, pp. 3865–3868, Oct. 1996, doi: 10.1103/PhysRevLett.77.3865.

[18] R. M. Levy, Principles of solid state physics. Elsevier, 2012. Accessed: Oct. 30, 2026. [Online]. Available: https://books.google.com/books?hl=ar&lr=&id=TllUltBji7YC&oi=fnd&pg=PP1&dq=%5B19%5D+R.A.+Levy.+%22Principles+of+solid+state+physics%22.+5th+edition,+1972.&ots=8dkQ52SRNc&sig=aWOs-E93fY8bCMg8RkosUiD1n4E

[19] R. M. Martin, Electronic structure: basic theory and practical methods. Cambridge university press, 2020. Accessed: Oct. 31, 2026. [Online]. Available: https://books.google.com/books?hl=ar&lr=&id=Gun_DwAAQBAJ&oi=fnd&pg=PR19&dq=%5B5%5D%09R.+M.+Martin,+Electronic+Structure:+Basic+Theory+and+Practical+Methods.+Cambridge,+U.K.:+Cambridge+Univ.+Press,+2004,+Sec.+4.7,+Eq.+(4.46).&ots=ODZsT-XehW&sig=Hb-1PAfSkBPUVWpxfrU985tvFcw

[20] "DOS and projected DOS — Siesta Documentation." Accessed: Oct. 31, 2026. [Online]. Available: https://docs.siesta-project.org/projects/siesta/en/latest/analysis_visualization/dos-pdos.html#how-to-dos-pdos

[21] L. J. Sham and M. Schlüter, "Density-Functional Theory of the Energy Gap," Phys. Rev. Lett., vol. 51, no. 20, pp. 1888–1891, Nov. 1983, doi: 10.1103/PhysRevLett.51.1888.

[22] C. Ambrosch-Draxl and J. O. Sofo, "Linear optical properties of solids within the full-potential linearized augmented planewave method," Computer physics communications, vol. 175, no. 1, pp. 1–14, 2006.

[23] Z. Szabo, G.-H. Park, R. Hedge, and E.-P. Li, "A unique extraction of metamaterial parameters based on Kramers–Kronig relationship," IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques, vol. 58, no. 10, pp. 2646–2653, 2010.

[24] B. Ahmed and B. I. Sharma, "First-principles calculations of elastic and optical properties of aluminum nitride (AlN) in cubic and hexagonal phase," Kuwait Journal of Science, vol. 49, no. 1, 2022, Accessed: Jun. 12, 2026. [Online]. Available: https://journalskuwait.org/kjs/index.php/KJS/article/view/11177

[25] P. Ordejón, E. Artacho, and J. M. Soler, "Self-consistent order- N density-functional calculations for very large systems," Phys. Rev. B, vol. 53, no. 16, pp. R10441–R10444, Apr. 1996, doi: 10.1103/PhysRevB.53.R10441.

[26] J. Junquera, Ó. Paz, D. Sánchez-Portal, and E. Artacho, "Numerical atomic orbitals for linear-scaling calculations," Phys. Rev. B, vol. 64, no. 23, p. 235111, Nov. 2001, doi: 10.1103/PhysRevB.64.235111.

[27] N. Troullier and J. L. Martins, "Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations," Phys. Rev. B, vol. 43, no. 3, pp. 1993–2006, Jan. 1991, doi: 10.1103/PhysRevB.43.1993.

[28] S. Satpathy, “Electron energy bands and cohesive properties of CsCl, CsBr, and CsI,” Phys. Rev. B, vol. 33, no. 12, pp. 8706–8715, Jun. 1986, doi: 10.1103/PhysRevB.33.8706.

[29] J. A. Smith and W. Pong, “Ultraviolet photoelectron spectra of cesium halides,” Physical Review B, vol. 12, no. 12, p. 5931, 1975.

Disclaimer/Publisher’s Note: The statements, opinions, and data contained in all publications are solely those of the individual author(s) and contributor(s) and not of **JIBAS** and/or the editor(s). **JIBAS** and/or the editor(s) disclaim responsibility for any injury to people or property resulting from any ideas, methods, instructions, or products referred to in the content.