

bruma

DFT · bandas · densidade

Tutorial do Bruma

Estrutura de bandas, DOS, PDOS, densidade de carga, defeitos e termodinâmica a partir de cálculos CASTEP

Bruno H. D. Macedo

Programa de Pós-Graduação em Física Aplicada (PPGFISA), UNILA, Foz do Iguaçu

https://brunohdmacedo.tech/bruma/ ORCID 0000-0002-8152-0950

Versão 1.0.0 — novembro de 2026

Resumo

O Bruma é um software livre (página web, Python para cluster, interface gráfica e programa para Windows) para analisar as saídas do CASTEP [1]:

- estrutura de bandas, DOS e PDOS com spin *up* e *down*, sem recalcular a energia de Fermi;
- bandas projetadas por orbital;
- identificação e distorção local de defeitos pontuais;
- energia de formação e termodinâmica de dessorção de hidrogênio;
- densidade de carga total e polarizada, em 3D, 2D e em perfis;
- contribuição do defeito para a densidade ($\Delta\rho$) e transferência de carga por átomo;
- comparação entre vários cálculos.

Este tutorial descreve cada etapa, as fórmulas usadas, as boas práticas e como citar o software.

Conteúdo

1 Visão geral **3**

2 Preparação do cálculo no CASTEP **3**

3 Estrutura eletrônica **3**

3.1 Bandas, DOS e PDOS 3

3.2 Análise 4

4 Defeitos e distorção da estrutura **4**

5 Termodinâmica **5**

5.1 Geração dos cálculos de referência 5

6 Densidade de carga **5**
6.1 Grandezas, cargas e exportação 5
6.2 Planos cristalográficos 6
6.3 Contribuição do defeito 6
6.4 Relatório da diferença de densidade 7

7 Comparação entre cálculos **7**

8 Script Python **7**

9 Cuidados e limitações **8**

10 Como citar **8**

1 Visão geral

O Bruma pode ser usado de quatro formas, que fazem a mesma análise (Tabela 1). O princípio central é que **a energia de Fermi nunca é recalculada**. O valor usado é o que o CASTEP escreveu no `.bands`, para cada spin; o programa só escolhe o que subtrair do eixo de energia. O

Tabela 1: As quatro formas de usar o Bruma. Todas têm uma parte "Sobre" com autor, links e como citar.

Forma	Para quem	Como começar
Página web	análise interativa, sem instalar nada	https://brunohdmacedo.tech/bruma/
Python, linha de comando	cluster e scripts	`pip install bruma-dft`; `bruma seed`
Python, com janela	uso local com cliques	`bruma-gui` (Tkinter)
Windows	quem não usa Python	instalador `Bruma-Setup.exe`

nome vem de *bruma*, névoa: a nuvem eletrônica que o programa mostra. As letras também são as iniciais do autor (**Bru**no **Ma**cedo). As análises usam NumPy [2] e Matplotlib [3].

2 Preparação do cálculo no CASTEP

As palavras-chave abaixo geram todos os arquivos usados pela ferramenta:

```
TASK                   : SPECTRAL           ! ou GeometryOptimization, SinglePoint
SPECTRAL_TASK          : BANDSTRUCTURE      ! DOS para uma malha densa
SPIN_POLARIZED         : TRUE
PDOS_CALCULATE_WEIGHTS : TRUE               ! .pdos_bin
POPN_CALCULATE         : TRUE               ! Mulliken e ligações
WRITE_FORMATTED_DENSITY : TRUE              ! .den_fmt
```

O caminho de bandas é definido no `.cell` [4]. A DOS quantitativa deve vir de uma malha Monkhorst–Pack densa [5]. A Tabela 2 resume os arquivos.

Tabela 2: Arquivos lidos.

Arquivo	Conteúdo usado
`seed.bands`	autovalores, E_F por spin, pesos dos k-pontos, célula
`seed.pdos_bin`	pesos orbitais por banda e k-ponto (PDOS e bandas projetadas)
`seed.castep`	camadas e orbitais m, Mulliken [6, 7], ligações, energias, forças, Z de valência
`seed.cell`	espécies, estrutura do defeito, base para as referências
`.den_fmt`, `.cube`, `CHGCAR`	densidade de carga e de spin

3 Estrutura eletrônica

3.1 Bandas, DOS e PDOS

- **Bandas:** spin *up* e *down* sobrepostos, lado a lado ou separados, com os rótulos de alta simetria detectados automaticamente.
- **DOS:** soma de gaussianas de largura σ.
- **PDOS:** por elemento, por orbital l, por camada (n, l) do pseudopotencial (por exemplo Mg 2p e 3p), por componente m, por t_{2g}/e_g ou por átomo.

- **Bandas projetadas:** o tamanho de cada ponto é proporcional ao peso do orbital.

$$g_s(E) = \sum_k w_k \sum_n \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-(E-\varepsilon_{nks})^2/2\sigma^2}, \qquad g_s^{\alpha}(E) = \sum_k w_k \sum_n p_{nks}^{\alpha}\, \delta_\sigma(E-\varepsilon_{nks}). \tag{1}$$



Figura 1: Bandas e DOS de MgH_2:Fe no site.

3.2 Análise

O gap é definido pela contagem de elétrons, com N elétrons por spin:

$$E_g = \min_k \varepsilon_{N+1,k} - \max_k \varepsilon_{N,k}. \tag{2}$$

Isso evita que uma banda quase plana no nível de Fermi seja lida como gap nulo. A ferramenta informa ainda:

- o E_F por spin e se ele cai dentro de alguma banda;
- a polarização em E_F, $P = (N_\uparrow - N_\downarrow)/(N_\uparrow + N_\downarrow)$;
- as ocupações integradas da PDOS e o centro da banda d;
- as cargas e spins de Mulliken.

4 Defeitos e distorção da estrutura

Com a estrutura pura de referência, cada átomo é casado com o seu sítio, com condições periódicas, e o tipo de defeito (vacância, substitucional ou intersticial) é identificado sozinho. Sem referência, o entorno do defeito é comparado com o *bulk* da própria supercélula.

São calculados os primeiros vizinhos, as ligações dos vizinhos (por exemplo H–Mg), a segunda camada e os índices de distorção do poliedro:

$$D = \frac{1}{n}\sum_i \frac{|d_i - \bar{d}|}{\bar{d}}, \quad \langle\lambda\rangle = \frac{1}{n}\sum_i \left(\frac{d_i}{l_0}\right)^2, \quad \sigma^2 = \frac{1}{m-1}\sum_j (\theta_j - \theta_0)^2, \quad \mathrm{ECoN} = \sum_i e^{\,1-(d_i/d_{\mathrm{av}})^6}, \tag{3}$$

- D é o índice de Baur [8];
- $\langle\lambda\rangle$ e σ^2 seguem Robinson, Gibbs e Ribbe [9], com l_0 a distância centro–vértice do poliedro regular de mesmo volume;
- ECoN é a coordenação efetiva de Hoppe [10].

Com a referência, também são calculados o campo de deslocamentos $|\Delta\mathbf{r}|$ em função da distância ao defeito, o raio de perturbação e $\Delta V/V$.

5 Termodinâmica

Com μ_i a energia por átomo das referências elementares e $\mu_{\mathrm{H}} = \frac{1}{2}E(\mathrm{H_2})$ [11, 12]:

$$E_f = E_{\mathrm{def}} - E_{\mathrm{pura}} - \sum_i n_i\mu_i, \qquad \Delta H_f = \frac{E - \sum_i N_i\mu_i}{N_{\mathrm{H}}/2}, \qquad T_d = \frac{\Delta H}{\Delta S}. \tag{4}$$

O ΔH_f é dado em kJ/mol de $\mathrm{H_2}$. Para T_d usa-se $\Delta S \approx 130{,}7\,\mathrm{J\,mol^{-1}K^{-1}}$, a entropia padrão do $\mathrm{H_2}$ [13], uma aproximação comum para hidretos [14]. A ferramenta calcula ainda o efeito do defeito $\Delta\Delta H = \Delta H_{\mathrm{def}} - \Delta H_{\mathrm{pura}}$, a energia de remoção de H e a capacidade gravimétrica.

> As energias são eletrônicas a 0 K, sem energia de ponto zero. Compare apenas cálculos com o mesmo funcional (por exemplo PBE [15]), corte, pseudopotenciais e U de Hubbard.

5.1 Geração dos cálculos de referência

A partir do `.cell` do defeito, a ferramenta gera `.cell` e `.param` com os mesmos parâmetros do cálculo original (Tabela 3).

Tabela 3: Cálculos de referência gerados.

Cálculo	Uso
`seed_puro`	estrutura pura (relaxada)
`seed_dif_puro_fixo`	hospedeiro na geometria do defeito (*single point*): $\Delta\rho$ sem dipolos de relaxação
`seed_dif_sem_X`, `seed_dif_so_X`	densidade de ligação do dopante
`seed_semH_perto/longe`	energia de remoção de H perto e longe do defeito
`Mg_hcp`, `Fe_bcc`, `H_H2`, …	potenciais químicos

6 Densidade de carga

6.1 Grandezas, cargas e exportação

As grandezas disponíveis são ρ, $\rho_\uparrow$, $\rho_\downarrow$, $\rho_\uparrow - \rho_\downarrow$, $|\rho_\uparrow - \rho_\downarrow|$, $\zeta = (\rho_\uparrow - \rho_\downarrow)/\rho$ e $\Delta\rho$. Elas podem ser vistas como isosuperfície 3D, em cortes 2D e em perfis ao longo de ligações. O mínimo do perfil aproxima o ponto crítico de ligação.

Cargas e momentos por átomo. São obtidos por partição de Voronoi [16]. Na versão radical [17], cada ponto vai para o átomo que minimiza $|\mathbf{r} - \mathbf{R}_a|^2 - r_a^2$, com os raios covalentes de Cordero [18].

Exportação. A densidade pode ser exportada como CHGCAR (formato VASP 5 com os elementos, em ρV) ou XSF, para o VESTA [19] e o programa `bader` [20]. Também são lidos arquivos `.cube`, como os do `c2x` [21].

6.2 Planos cristalográficos

- A multiplicidade da supercélula é detectada sozinha (por exemplo $3 \times 3 \times 3$ do rutilo), e os índices (hkl) são os do material.
- Os eixos do corte seguem direções da rede contidas no plano; no (110), $[\bar{1}10]$ e [001].
- O corte cobre a seção inteira da supercélula e pode ser deslocado ao longo da normal.
- Uma galeria mostra os planos principais lado a lado.

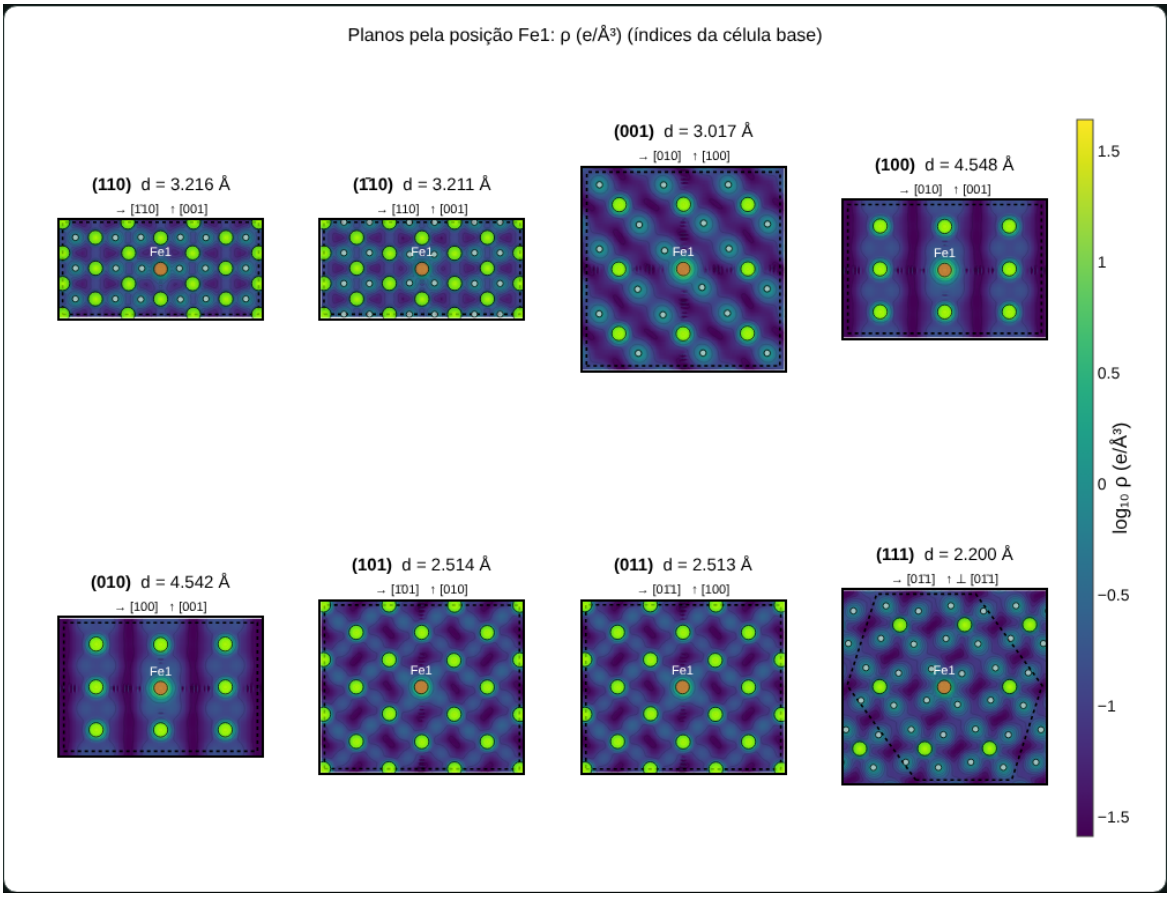


Figura 2: Galeria de planos pelo dopante.

6.3 Contribuição do defeito

Há três formas de isolar o efeito do defeito na densidade:

1. $\rho_{\text{def}} - \rho_{\text{pura}}$: inclui a relaxação.
2. $\rho_{\text{def}} - \rho_{\text{pura}}^{\text{geometria do defeito}}$: mesma grade e mesmas posições.
3. $\rho_{\text{def}} - \rho_{\text{sem X}} - \rho_{\text{so X}}$: densidade de ligação.

A diferença é feita componente a componente:

$$\Delta\rho = \pm(\rho_{\text{def}} - \rho_{\text{pura}}), \quad \Delta\rho_{\uparrow}, \quad \Delta\rho_{\downarrow}, \quad \Delta(\rho_{\uparrow} - \rho_{\downarrow}), \tag{5}$$

no sentido escolhido: defeito − puro ou puro − defeito. A diferença pode ser vista em 3D (isosuperfícies ±, na célula inteira ou numa caixa de ±3 a ±6 Å em volta do dopante) e em 2D, nos planos (hkl). Na aba Comparação, as diferenças de todos os defeitos aparecem lado a lado em 3D e 2D. Um pacote `.zip` para o VESTA [19] traz, para cada estrutura, os CHGCARs de ρ,

$\rho_\uparrow$, $\rho_\downarrow$, $\rho_\uparrow - \rho_\downarrow$ e das quatro diferenças, com um guia de visualização. Se as grades diferirem, a densidade subtraída é reamostrada por interpolação trilinear. A ferramenta informa os elétrons ganhos e perdidos, as integrais em esferas e a transferência de carga por átomo, $\int_{V_a} \Delta\rho \, dV$.

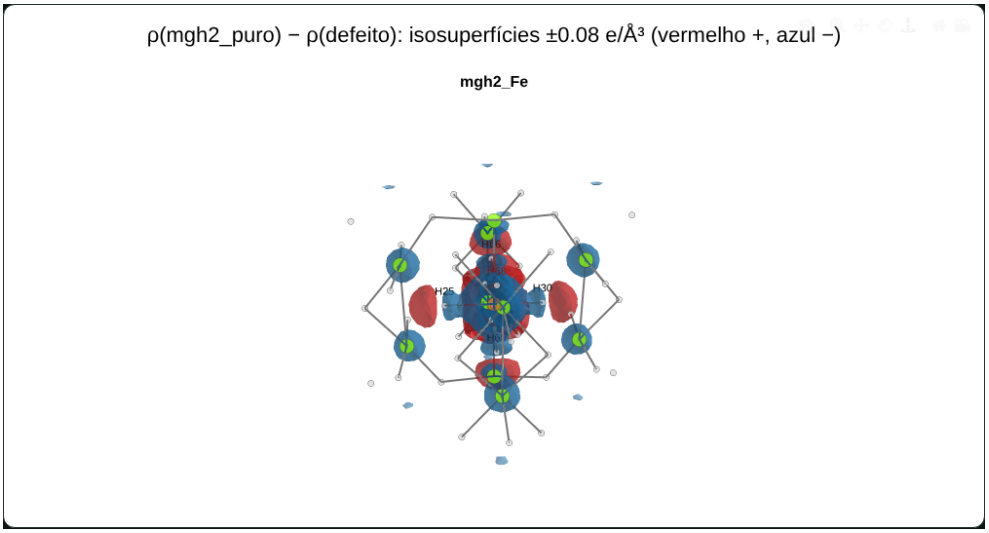


Figura 3: $\rho_{\text{pura}} - \rho_{\text{def}}$ em 3D numa caixa de $\pm 4\,\text{Å}$ em volta do dopante (vermelho +, azul −; densidade de teste).

6.4 Relatório da diferença de densidade

Uma aba dedicada reúne as grandezas que descrevem a redistribuição de carga:

$$Q_\pm = \int_{\Delta\rho \gtrless 0} \Delta\rho \, dV, \qquad Q_{\text{red}} = \tfrac{1}{2} \int |\Delta\rho| \, dV, \qquad \mathbf{p} = \int (\mathbf{r} - \mathbf{r}_c) \, \Delta\rho \, dV, \qquad \Delta Q(r) = \int_0^r \overline{\Delta\rho}(r') \, 4\pi r'^2 \, dr'. \tag{6}$$

A aba mostra ainda:

- os raios que contêm 50 % e 90 % de Q_{red};
- os pontos de máximo acúmulo e depleção;
- as médias planares ao longo de a, b e c;
- o ρ mínimo de cada ligação dopante–vizinho contra a mesma ligação do hospedeiro no puro;
- a carga de Voronoi de cada átomo nas duas estruturas, casadas pelo mapeamento;
- os trípticos $\rho_{\text{pura}} \mid \rho_{\text{def}} \mid \Delta\rho$ em 2D e 3D.

O dipolo só independe da origem quando $\Delta N = 0$.

7 Comparação entre cálculos

A aba Comparação monta uma tabela com uma coluna por cálculo, exportável em `.dat` para o Origin. Ela reúne energias, E_f, ΔH, T_d, gaps, $N(E_F)$, polarização, PDOS d, cargas, distorções e parâmetros de célula. Também gera gráficos: barras, DOS e PDOS sobrepostas, bandas lado a lado, ligações, deslocamentos e densidade (inclusive $\Delta\rho$) no mesmo plano.

8 Script Python

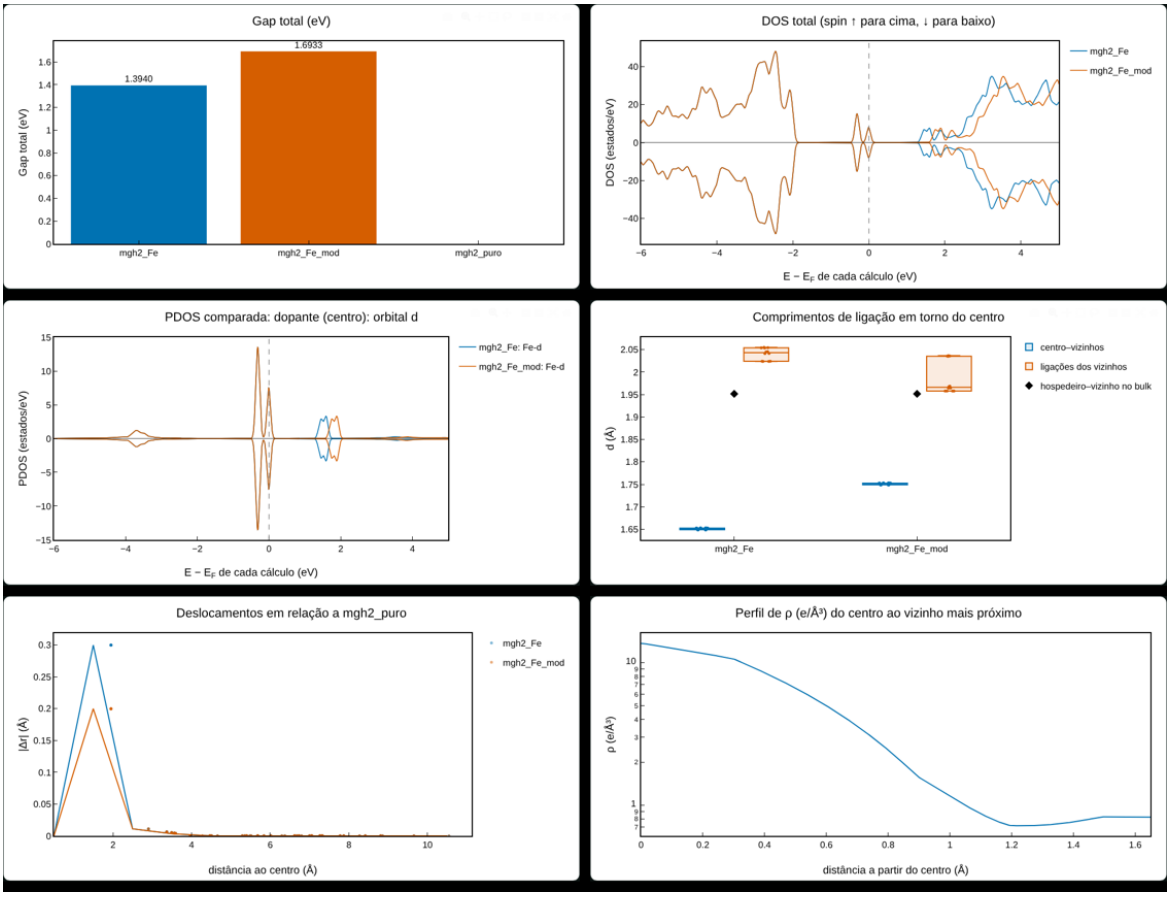


Figura 4: Gráficos da aba Comparação (exemplo ilustrativo).

```
python3 bruma.py mgh2_Fe -e Mg,H,Fe
python3 bruma.py mgh2_Fe --ref mgh2_puro --mu "Mg=@Mg_hcp,Fe=@Fe_bcc,H=@H_H2"
python3 bruma.py mgh2_Fe --gerar-referencias
python3 bruma.py mgh2_Fe --planes todos --field spin --chgcar
python3 bruma.py mgh2_Fe --field diff --subtract mgh2_Fe_dif_puro_fixo.den_fmt
python3 bruma.py mgh2_Fe --vesta --subtract mgh2_puro.den_fmt --diff-sign puro-defeito
```

9 Cuidados e limitações

- A DOS do caminho de bandas é ilustrativa.
- O gap e as bordas vêm só dos k-pontos do caminho.
- As componentes m estão nos eixos cartesianos da célula.
- As cargas de Voronoi são estimativas; para números quantitativos, use Bader.
- $\Delta\rho$ com grades diferentes é reamostrado.

10 Como citar

Ao usar o Bruma, cite o software [22] e o CASTEP [1]. Quando fizer sentido, cite também o TCC [23] e a dissertação [24] do autor, que motivaram o desenvolvimento, o trabalho apresentado no 2º Encontro de Física Aplicada na Tríplice Fronteira [25] e, em aplicações de aprendizado de

máquina, o artigo [26] e a base de dados de exoplanetas [27]. Os registros estão em `bruma.bib` e no `CITATION.cff` do repositório.

Referência sugerida (ABNT)

MACEDO, B. H. D. **Bruma**: análise de estrutura de bandas, DOS, PDOS, densidade de carga, defeitos e termodinâmica de cálculos CASTEP. Versão 1.0. Foz do Iguaçu, 2026. Software. Disponível em: https://brunohdmacedo.tech/bruma/. Acesso em: [data].

Referências

[1] Stewart J. Clark, Matthew D. Segall, Chris J. Pickard, Phil J. Hasnip, Matt I. J. Probert, Keith Refson, and Mike C. Payne. First principles methods using CASTEP. *Zeitschrift für Kristallographie*, 220(5–6):567–570, 2005. doi: 10.1524/zkri.220.5.567.65075.

[2] Charles R. Harris, K. Jarrod Millman, Stéfan J. van der Walt, et al. Array programming with NumPy. *Nature*, 585:357–362, 2020. doi: 10.1038/s41586-020-2649-2.

[3] John D. Hunter. Matplotlib: A 2D graphics environment. *Computing in Science & Engineering*, 9(3):90–95, 2007. doi: 10.1109/MCSE.2007.55.

[4] Wahyu Setyawan and Stefano Curtarolo. High-throughput electronic band structure calculations: Challenges and tools. *Computational Materials Science*, 49(2):299–312, 2010. doi: 10.1016/j.commatsci.2010.05.010.

[5] Hendrik J. Monkhorst and James D. Pack. Special points for Brillouin-zone integrations. *Physical Review B*, 13(12):5188–5192, 1976. doi: 10.1103/PhysRevB.13.5188.

[6] Robert S. Mulliken. Electronic population analysis on LCAO–MO molecular wave functions. I. *The Journal of Chemical Physics*, 23(10):1833–1840, 1955. doi: 10.1063/1.1740588.

[7] Matthew D. Segall, Rickesh Shah, Chris J. Pickard, and Mike C. Payne. Population analysis of plane-wave electronic structure calculations of bulk materials. *Physical Review B*, 54(23): 16317–16320, 1996. doi: 10.1103/PhysRevB.54.16317.

[8] Werner H. Baur. The geometry of polyhedral distortions. predictive relationships for the phosphate group. *Acta Crystallographica Section B*, 30(5):1195–1215, 1974. doi: 10.1107/S0567740874004560.

[9] Keith Robinson, Gerald V. Gibbs, and Paul H. Ribbe. Quadratic elongation: A quantitative measure of distortion in coordination polyhedra. *Science*, 172(3983):567–570, 1971. doi: 10.1126/science.172.3983.567.

[10] Rudolf Hoppe. Effective coordination numbers (ECoN) and mean fictive ionic radii (MEFIR). *Zeitschrift für Kristallographie*, 150:23–52, 1979. doi: 10.1524/zkri.1979.150.1-4.23.

[11] Christoph Freysoldt, Blazej Grabowski, Tilmann Hickel, Jörg Neugebauer, Georg Kresse, Anderson Janotti, and Chris G. Van de Walle. First-principles calculations for point defects in solids. *Reviews of Modern Physics*, 86(1):253–305, 2014. doi: 10.1103/RevModPhys.86.253.

[12] Chris G. Van de Walle and Jörg Neugebauer. First-principles calculations for defects and impurities: Applications to III-nitrides. *Journal of Applied Physics*, 95(8):3851–3879, 2004. doi: 10.1063/1.1682673.

[13] Malcolm W. Chase. *NIST-JANAF Thermochemical Tables*. Journal of Physical and Chemical Reference Data, Monograph 9. American Institute of Physics, Woodbury, NY, 4 edition, 1998.

[14] Billur Sakintuna, Farida Lamari-Darkrim, and Michael Hirscher. Metal hydride materials for solid hydrogen storage: A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32(9): 1121–1140, 2007. doi: 10.1016/j.ijhydene.2006.11.022.

[15] John P. Perdew, Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, 77(18):3865–3868, 1996. doi: 10.1103/PhysRevLett.77.3865.

[16] Georges Voronoi. Nouvelles applications des paramètres continus à la théorie des formes quadratiques. Deuxième mémoire. *Journal für die reine und angewandte Mathematik*, 134: 198–287, 1908. doi: 10.1515/crll.1908.134.198.

[17] B. J. Gellatly and J. L. Finney. Characterisation of models of multicomponent amorphous metals: The radical alternative to the Voronoi polyhedron. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 50(3):313–329, 1982. doi: 10.1016/0022-3093(82)90093-X.

[18] Beatriz Cordero, Verónica Gómez, Ana E. Platero-Prats, Marc Revés, Jorge Echeverría, Eduard Cremades, Flavia Barragán, and Santiago Alvarez. Covalent radii revisited. *Dalton Transactions*, (21):2832–2838, 2008. doi: 10.1039/B801115J.

[19] Koichi Momma and Fujio Izumi. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *Journal of Applied Crystallography*, 44(6):1272–1276, 2011. doi: 10.1107/S0021889811038970.

[20] Graeme Henkelman, Andri Arnaldsson, and Hannes Jónsson. A fast and robust algorithm for Bader decomposition of charge density. *Computational Materials Science*, 36(3):354–360, 2006. doi: 10.1016/j.commatsci.2005.04.010.

[21] M. J. Rutter. C2x: A tool for visualisation and input preparation for CASTEP and other electronic structure codes. *Computer Physics Communications*, 225:174–179, 2018. doi: 10.1016/j.cpc.2017.12.008.

[22] Bruno Henrique Dourado Macedo. Bruma: análise de estrutura de bandas, DOS, PDOS, densidade de carga, defeitos e termodinâmica a partir de cálculos CASTEP. https://brunohdmacedo.tech/bruma/, 2026. URL https://brunohdmacedo.tech/bruma/. Software livre (navegador e Python). Código-fonte: https://github.com/brunohdmacedo/bruma-dft.

[23] Bruno Henrique Dourado Macedo. Influência de defeitos substitucionais nas propriedades estruturais, eletrônicas, termodinâmicas e de armazenamento do hidreto MgH_2: uma abordagem *ab initio*. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Física), Universidade Federal da Integração Latino-Americana (UNILA), Foz do Iguaçu, 2025. URL https://dspace.unila.edu.br/items/8db3836e-925d-422f-9cd2-6ff3f9f02080. Orientador: Rodrigo Santos da Lapa. Disponível no repositório institucional DSpace UNILA.

[24] Bruno Henrique Dourado Macedo. Influência de defeitos substitucionais no MgH_2: uma abordagem *ab initio*. Dissertação (Mestrado em Física Aplicada), Programa de Pós-Graduação em Física Aplicada (PPGFISA), Universidade Federal da Integração Latino-Americana (UNILA), Foz do Iguaçu, PR, 2027. Em andamento. Orientador: J. R. C. Salgado; coorientador: R. S. da Lapa. Bolsa CNPq.

[25] Bruno Henrique Dourado Macedo, Rodrigo Santos da Lapa, and Carvalho. Influência de defeitos substitucionais no hidreto MgH_2: uma abordagem *ab initio*. In *2º Encontro de Física Aplicada na Tríplice Fronteira*, Foz do Iguaçu, PR, 2025.

[26] Bruno Henrique Dourado Macedo and Willian Zalewski. Processamento automático de curvas de luz para a identificação de exoplanetas por meio de algoritmos de aprendizado de máquina. *Revista Brasileira de Iniciação Científica*, 11:e024021, 2024. URL https://periodicoscientificos.itp.ifsp.edu.br/index.php/rbic/en/article/view/1403.

[27] Bruno Henrique Dourado Macedo and Willian Zalewski. Dataset_machine_learning_exoplanets_2024. Mendeley Data, v3, 2024. URL https://doi.org/10.17632/wctcv34962.3.

[28] Alex M. Ganose, Adam J. Jackson, and David O. Scanlon. sumo: Command-line tools for plotting and analysis of periodic *ab initio* calculations. *Journal of Open Source Software*, 3 (28):717, 2018. doi: 10.21105/joss.00717.

[29] Plotly Technologies Inc. Collaborative data science. https://plot.ly, 2015.