

BrUMaRe

Brillouin-zone Utilities for Materials Research

Guía completa de BrUMaRe

Brillouin-zone Utilities for Materials Research

Bandas, DOS, PDOS, densidad de carga, defectos y termodinámica a partir de cálculos de CASTEP, VASP, SIESTA, Quantum ESPRESSO y ORCA

Bruno Henrique Dourado Macedo[1]

PPGFISA, UNILA · Foz do Iguaçu

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

«Scientia, bonum commune generis humani, ab hominibus nata est ut universam naturam describeret: quod ab omnibus creatur, omnibus reddendum est. Docere est liberare; discere ius est, non privilegium. Ab unoquoque secundum facultates suas, unicuique secundum necessitates suas — sic et scientia.»

— Bruno Macedo

Versión 1.3.0 · GPL-3.0-or-later

[1]Agradecimiento a **Benedet, R. O.** — sin ella, esto nunca habría sucedido.

Índice

1. Visión general

BrUMaRe lee las salidas de CASTEP [1], VASP y SIESTA y produce, para cualquier material y cualquier átomo:

- la estructura de bandas, la DOS y la PDOS, con espín up y down;
- las bandas proyectadas por orbital;
- el análisis de la estructura local de defectos (vacancia, sustitucional o intersticial) y de la distorsión que causan;
- la termodinámica de formación y de desorción de hidrógeno;
- la densidad de carga total y polarizada, en 3D, 2D y en perfiles;
- la comparación lado a lado entre varios cálculos.

Hay dos formas de uso, que hacen el mismo análisis:

	Sitio (navegador)	Script de Python (clúster)
Cómo usar	arrastre los archivos; ajuste todo en pantalla	`python3 brumare.py seed`
Instalación	ninguna; los archivos no salen de su computadora	Python 3.8+, numpy y matplotlib
Salidas	figuras PNG/SVG, `.dat` para Origin, CHGCAR/XSF para VESTA, `.zip` de cálculos, informes `.txt`	las mismas, en `seed_plots/`

> **Principio central:** la energía de Fermi nunca se recalcula. El valor usado es exactamente el que escribió el programa, para cada espín. Por defecto, las bandas y la DOS mantienen sus energías originales y una línea de trazo y punto marca E_F; también se puede elegir $E - E_F$.

Formas de usar BrUMaRe

El nombre **BrUMaRe** une a **Bru**no **Ma**cedo y **Re**nata Benedet, y es también el acrónimo de **Br**illouin-zone **U**tilities for **Ma**terials **Re**search. Dentro de él está *bruma*, niebla: la nube electrónica que muestra el programa. El mismo análisis está disponible de cuatro formas:

Forma	Para quién	Cómo empezar
Página web	análisis interactivo, sin instalar nada	abra brunohdmacedo.tech/brumare y arrastre los archivos
Aplicación de escritorio	la **misma interfaz** de esta página, en una ventana, sin internet	`pip install "brumare[gui]"` y `brumare-gui`
Programa para Windows	la misma aplicación, para quien no usa Python	instalador `BrUMaRe-Setup.exe` en la página de versiones
Línea de comandos	clúster y scripts	`pip install brumare` o el `brumare.py`; luego `brumare mgh2_Fe`

La aplicación de escritorio y el `.exe` abren esta misma interfaz, con las mismas pestañas y exportaciones, usando bibliotecas incluidas: funcionan sin conexión. La línea de comandos también hace la **comparación** (`brumare --comparar A,B,C`) y el **informe de la diferencia de densidad** (`--field diff`). Todas las formas tienen una sección **Acerca de**, con nombre, versión, autor, enlaces y cómo citar; en la línea de comandos, use `brumare --sobre`. La interfaz está disponible en portugués, inglés, español, francés, italiano y latín (`--idioma` en la línea de comandos).

Programas soportados: CASTEP, VASP y SIESTA

BrUMaRe lee las salidas de los tres programas y convierte todo al mismo formato interno. Bandas, DOS, PDOS, análisis electrónico, defectos, termodinámica, densidad y comparación funcionan igual para los tres, y se pueden comparar cálculos de programas distintos en la misma tabla. La energía de Fermi es siempre la que escribió el programa.

Programa	Archivos	Cómo generarlos
CASTEP	`seed.bands`, `.pdos_bin`, `.castep`, `.cell`, `.den_fmt`	sección 2 de este tutorial
VASP	la **carpeta** del cálculo: `vasprun.xml`, `KPOINTS`, `CHGCAR` (y `POSCAR`/`CONTCAR`)	`LORBIT = 11` (proyecciones), `ISPIN = 2` (espín), `LCHARG = .TRUE.` (densidad); `KPOINTS` en modo de línea para las bandas
SIESTA	`SystemLabel.bands`, `.EIG`, `.KP`, `.PDOS`, `.STRUCT_OUT` o `.XV`, `.RHO` y la salida `.out`	`%block BandLines` (o `BandPoints`), `%block ProjectedDensityOfStates`, `SaveRho true`, `Spin polarized`

Cómo cargar:

- **En el navegador:** arrastre la carpeta entera o use **Abrir carpeta**. En VASP, el nombre de la carpeta se convierte en el nombre del cálculo, porque los archivos tienen nombres fijos. Sin carpeta, renombre los archivos como `nombre.vasprun.xml`, `nombre.KPOINTS`, etc.
- **En Python:** `brumare carpeta_vasp/`, `brumare SystemLabel` (SIESTA) o simplemente `brumare` dentro de la carpeta. En la interfaz gráfica, elija la carpeta y el cálculo en la lista.

Qué cambia en cada programa:

- **VASP:**
  - Las proyecciones cubren solo las esferas PAW alrededor de los átomos, por lo que la suma de la PDOS queda por debajo de la DOS total. Es normal.
  - En un cálculo de bandas no autoconsistente, el propio VASP recomienda usar el E_F del cálculo autoconsistente: cargue ambos y elija el autoconsistente en *DOS a partir de*.
  - En cálculos no colineales, solo se usa la parte total de las proyecciones.
- **SIESTA:**
  - El `.PDOS` trae la PDOS ya calculada por SIESTA, con las capas *n*, *l* y *m* y el ensanchamiento elegido en el `.fdf`. Se usa directamente.
  - Como no hay pesos por banda, no hay bandas proyectadas.
  - Con el `.bands` y el `.EIG` juntos, las bandas vienen del camino y la DOS de la malla autoconsistente, elegida automáticamente.
- **Solo en CASTEP:** la población de Mulliken y el generador de cálculos de referencia, que escribe `.cell` y `.param`.

2. Preparar el cálculo en CASTEP

Palabras clave del `.param` que generan todo lo que usa la herramienta:

```
TASK                   : SPECTRAL          ! o GeometryOptimization, SinglePoint
SPECTRAL_TASK          : BANDSTRUCTURE     ! DOS para una malla densa
SPIN_POLARIZED         : TRUE
PDOS_CALCULATE_WEIGHTS : TRUE              ! genera el .pdos_bin (PDOS y bandas proyectadas)
POPN_CALCULATE         : TRUE              ! Mulliken y enlaces en el .castep
WRITE_FORMATTED_DENSITY : TRUE             ! genera el .den_fmt (densidad de carga y de espín)
```

El camino de bandas va en el `.cell`, en `%BLOCK SPECTRAL_KPOINT_PATH` [5]. Para una DOS cuantitativa, ejecute un segundo cálculo con `SPECTRAL_TASK : DOS` y una malla Monkhorst–Pack densa [3]; después indique ese cálculo en *DOS a partir de*.

Archivo	Para qué
`seed.bands`	autovalores, E_F de cada espín, pesos de los puntos k y celda: bandas, DOS y gap
`seed.pdos_bin`	peso de cada orbital en cada banda y punto k: PDOS y bandas proyectadas
`seed.castep`	capas (2p, 3d…), orbitales m, Mulliken [6][7], enlaces, energías, fuerzas, Z de valenc
`seed.cell`	orden de las especies, estructura del defecto, base para generar las referencias
`seed.den_fmt`, `.cube`, `CHGCAR`	densidad de carga y de espín

3. Abrir los archivos

1. Abra la herramienta y arrastre los archivos al área punteada, o haga clic en **Abrir archivos**.
2. **Cada seedname es un cálculo.** Puede cargar varios a la vez: el defecto, la estructura pura, las referencias elementales y otros dopantes.
3. Use **×** junto a un cálculo para quitarlo, o **Borrar datos** para empezar de nuevo.
4. El botón ☀/☾ cambia el tema; la elección vale también para el portafolio. El selector de idioma está al lado.

4. Bandas

La pestaña **Bandas** muestra el espín up y down superpuestos, lado a lado o solo uno de ellos. Las etiquetas de los puntos de alta simetría se detectan para redes cúbica, tetragonal, ortorrómbica y hexagonal, o se escriben en *Etiquetas de los puntos k* (por ejemplo `G,X,M,G,Z,R,A,Z`).

Por defecto, el eje de energía mantiene las energías originales, con una línea de trazo y punto y el valor de E_F; la referencia también puede ser el E_F de cada espín o un E_F común ($E - E_F$).

5. DOS y PDOS

La DOS es la suma de gaussianas sobre las bandas y los puntos k, con el ensanchamiento σ elegido. La PDOS puede separarse en cinco niveles:

Nivel	Ejemplo
Elemento	Mg, H, Fe
Orbital l	Fe-s, Fe-p, Fe-d
Capa (n, l) del pseudopotencial	Mg 2p y Mg 3p
Componente m	p_x, p_y, p_z, d_{z^2}, d_{yz}, d_{xz}, $d_{x^2-y^2}$, d_{xy}
t_{2g}/e_g y átomos individuales	Fe 3d t_{2g}; Fe1, H25

La pestaña **Bandas + DOS** pone los dos gráficos lado a lado, en el mismo eje de energía.

6. Bandas proyectadas

En las bandas proyectadas, el tamaño de cada punto es proporcional al peso del orbital en esa banda y en ese punto k. Usan las proyecciones elegidas en la sección *Proyección*, en paneles separados o superpuestos.

7. Análisis electrónico

La pestaña **Análisis** reúne, para cada espín:

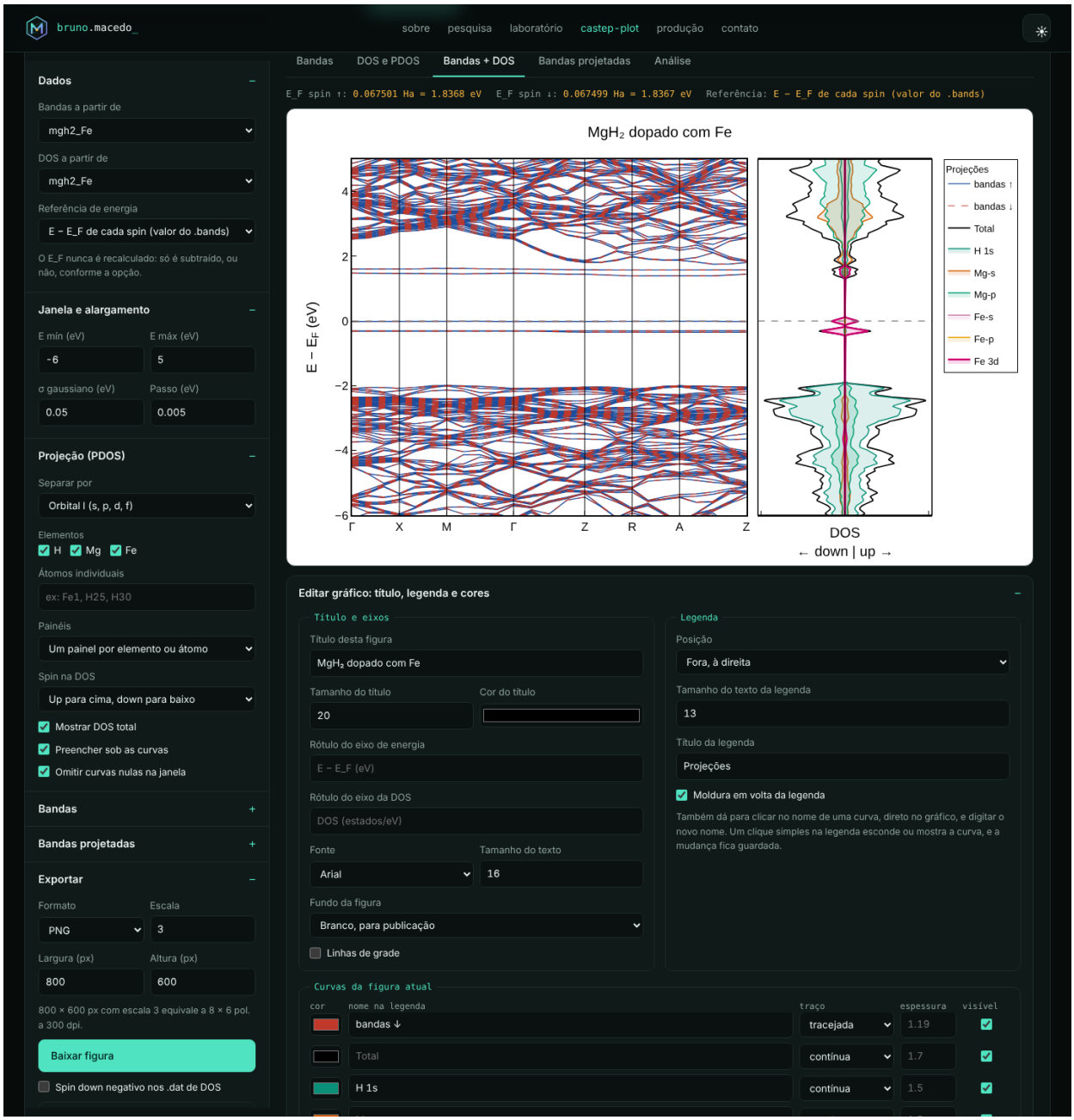
- E_F en Ha y en eV;
- VBM y CBM, definidos por el conteo de electrones (bandas N y N+1), y el gap directo o indirecto con sus puntos k;
- si E_F cae dentro de alguna banda;
- $N(E_F)$ y la polarización de espín;
- el espín integrado;
- las ocupaciones integradas de la PDOS y el centro de la banda d;

- Mulliken por especie y por átomo;
- los enlaces del dopante.

8. Editor de gráficos

Justo debajo de cada figura está el panel **Editar gráfico: título, leyenda y colores**:

- **Título y ejes:** título, tamaño, color, etiquetas de los ejes, fuente y fondo (blanco para publicación o colores del sitio).
- **Leyenda:** posición, tamaño, título y marco.
- **Curvas:** para cada curva, color, nombre en la leyenda, trazo, grosor y visibilidad.
- **Directamente en el gráfico:** haga clic en un nombre de la leyenda para editarlo. Los cambios valen en todas las pestañas.



Editor de gráficos.

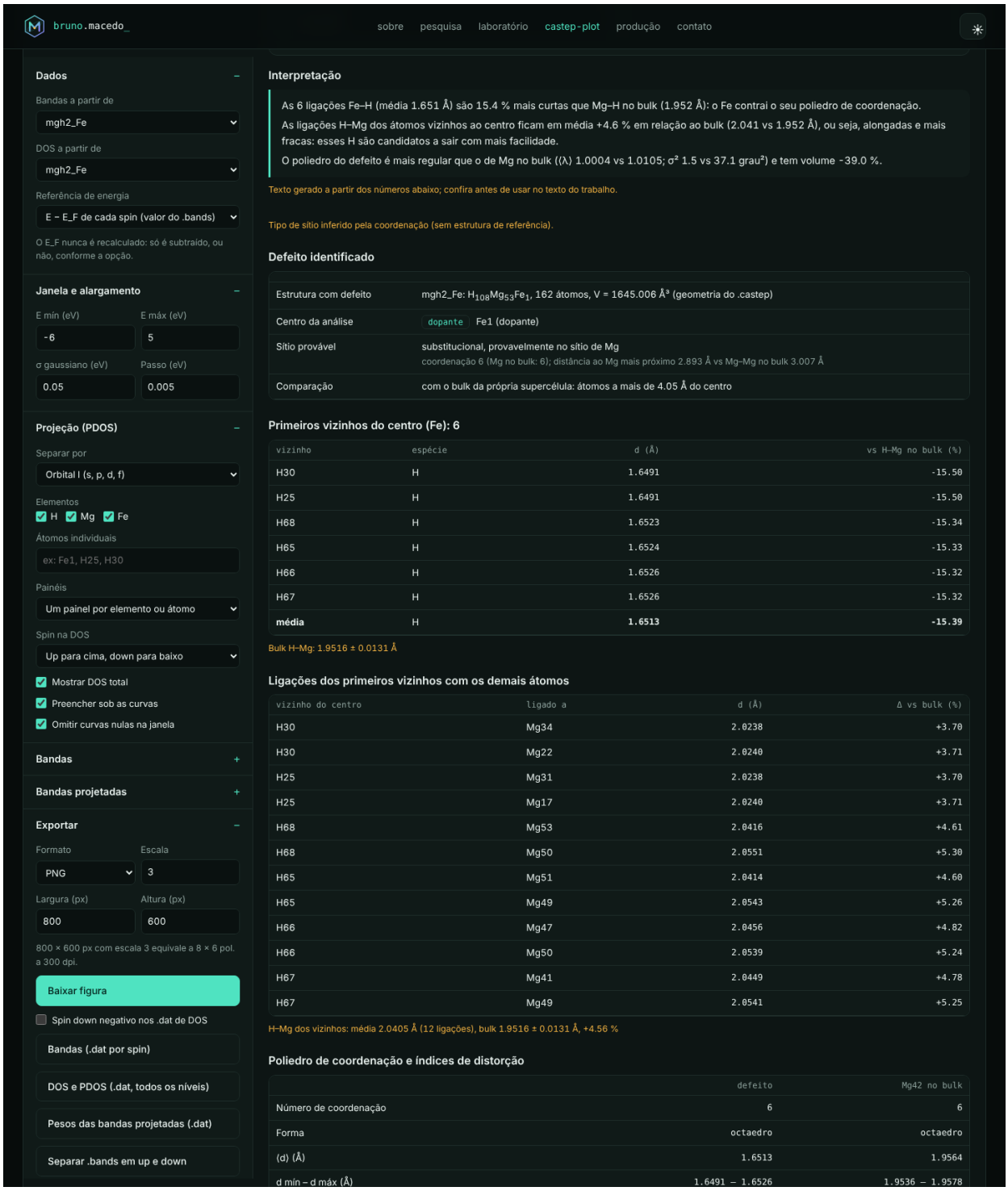
9. Defecto y distorsión

La pestaña **Defecto y termodinámica** identifica el defecto de dos formas:

- **Con la estructura pura de referencia:** cada átomo se empareja con su sitio, con condiciones periódicas, y el tipo (vacancia, sustitucional o intersticial) se encuentra automáticamente.
- **Sin referencia:** el defecto se compara con el ”bulk” de la propia supercelda, es decir, con los átomos lejanos.

Se calculan:

- **primeros vecinos:** cada enlace X–H, por ejemplo, frente a la referencia y frente a Mg–H en el bulk;
- **enlaces de los vecinos** (por ejemplo H–Mg);
- **índices de distorsión del poliedro:** Baur [9], ECoN [10], elongación cuadrática ⟨λ⟩ y varianza angular σ^2 [8], volumen y ángulos;
- **segunda capa;**
- **con la referencia:** el campo de desplazamientos y el radio de perturbación.



Interpretación automática y tablas de la pestaña Defecto y termodinámica.

10. Termodinámica

Los potenciales químicos μ_i son la energía por átomo de las referencias elementales, calculadas con los mismos parámetros: Mg hcp, Fe bcc y \(\mu_\mathrm{H}=\tfrac12E(\mathrm{H_2})\). Al cargar los `.castep` de esas referencias, se completan automáticamente.

Se calculan:

- la energía de formación del defecto [16][17];
- la entalpía de formación del hidruro por mol de H_2, y el efecto del defecto $\Delta\Delta H$;
- la temperatura de desorción por van 't Hoff, con $\Delta S \approx$ entropía estándar del H_2 gaseoso [19];

- la energía de remoción de H;
- la capacidad gravimétrica.

Las fórmulas están en la sección 18.

11. Generar los cálculos de referencia

Con **Generar los cálculos de referencia a partir de este .cell**, la herramienta escribe `.cell` y `.param` con el mismo funcional, corte, espín, tolerancias y pseudopotenciales de su cálculo:

Cálculo	Uso
`seed_puro`	estructura pura (relajar)
`seed_dif_puro_fixo`	anfitrión puro **en la geometría del defecto** (single point): Δρ sin dipolos de r
`seed_dif_sem_X`, `seed_dif_so_X`	sin el dopante y solo el dopante, en la misma celda (single point): densidad de
`seed_semH_perto`, `seed_semH_longe`	energía de remoción de H cerca y lejos del defecto
`Mg_hcp`, `Fe_bcc`, `H_H2`…	potenciales químicos μ

Las superceldas usan exactamente la misma malla k del defecto. Las referencias elementales usan la misma densidad de puntos k.

12b. Zona de Brillouin y camino k

La pestaña **Zona de Brillouin** calcula la primera zona (celda de Wigner–Seitz de la red recíproca) de cualquier cristal, encuentra los puntos de alta simetría, arma el camino para las bandas y genera las entradas listas para el cálculo.

1. **Elija la estructura:** un cálculo cargado, un ejemplo (Si, Cu, Fe, Mg, rutilo, MgH_2…) o la red a mano (a, b, c, α, β, γ o los tres vectores).
2. **Tolerancia de simetría:** con “Simetrizar la red”, ángulos y longitudes casi iguales se ajustan (0,5° y 0,5% por defecto), como en SeeK-path; los ajustes se muestran en pantalla.
3. **Densidad del camino y Δk:** definen los puntos de cada segmento y las mallas Monkhorst–Pack sugeridas ($n_i = \lceil |b_i|/\Delta k \rceil$).
4. **Resultado:** zona en 3D, tipo de red, volúmenes, vectores, tabla de puntos, longitudes de los segmentos y mallas.
5. **Entradas listas:** CASTEP, VASP (`KPOINTS`), Quantum ESPRESSO (`K_POINTS crystal_b`), SIESTA (`BandLines`) y JSON.
6. **Línea de comandos:** `brumare --zona-brillouin "fcc 5.431"` o `brumare seed --zona-brillouin`.

Simetría y estructuras. Con átomos (cálculo cargado, archivo CIF/POSCAR/.cell/XSF/QE/XYZ, número del COD o la **biblioteca de 51 materiales de la literatura**), la pestaña identifica el **grupo espacial** con moyo, sucesor de spglib: número, símbolos de Hermann–Mauguin y Hall, Pearson, sistema, red de Bravais, grupo puntual, operaciones, inversión y posiciones de Wyckoff. La zona usa la **celda primitiva estandarizada**, exportable (también la convencional) en POSCAR, .cell, QE y CIF. Con la estructura, **las 14 redes de Bravais** (los 25 casos de Setyawan y Curtarolo) reciben los puntos y caminos estándar, comprobados con pymatgen. Línea de comandos: `brumare --estrutura archivo.cif`.

> Las coordenadas fraccionarias están en la base recíproca de la **celda elegida**: use la misma celda en el cálculo. En superceldas las bandas quedan plegadas; use la celda primitiva para el camino estándar. Las redes cúbica, FCC, BCC, hexagonal, tetragonal y ortorrómbica siguen a Setyawan y Curtarolo (2010); para baja simetría se recomienda SeeK-path (Hinuma et al., 2017).

12. Densidad de carga

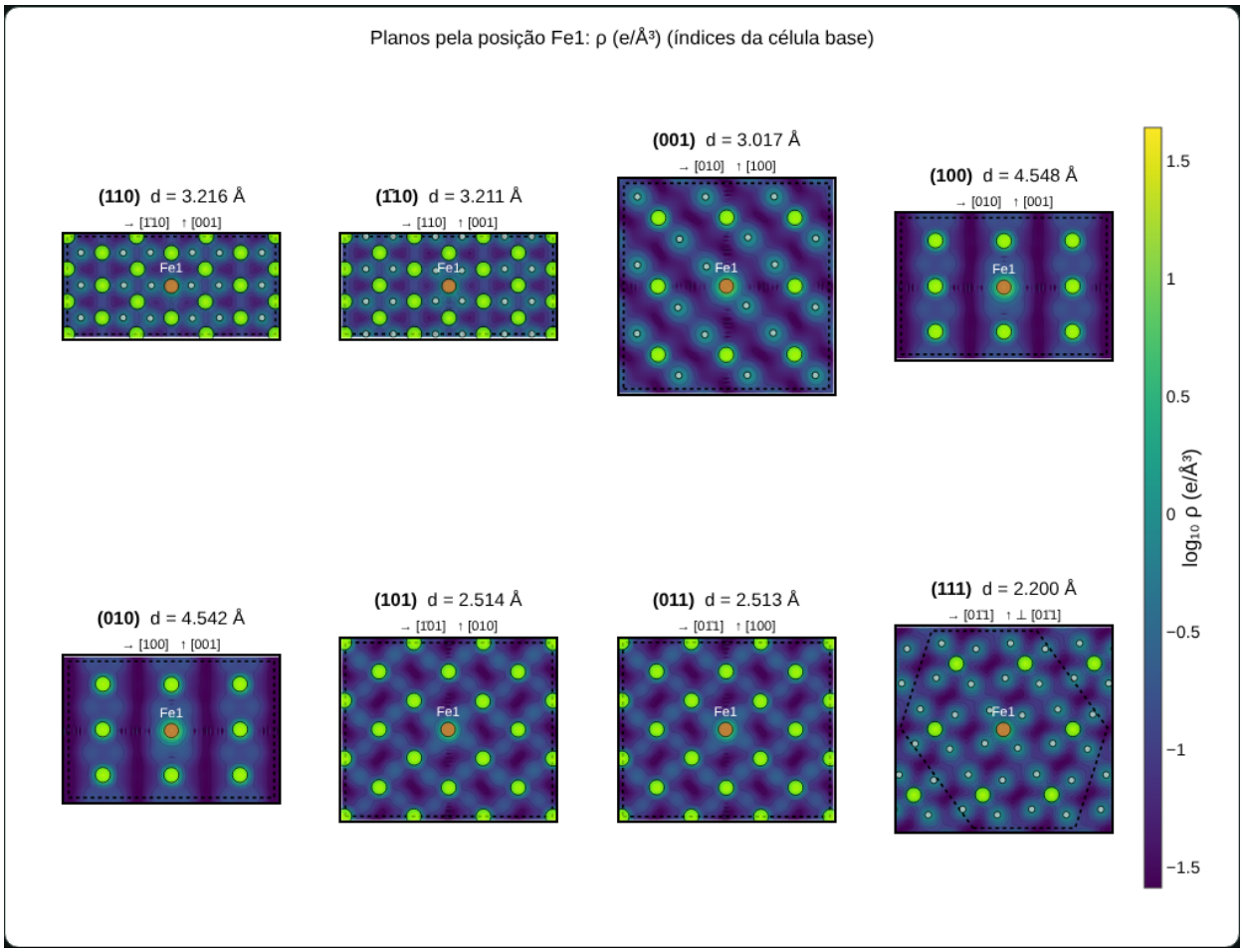
En la pestaña **Estructura 3D y densidad**, las magnitudes disponibles son ρ total, $\rho\uparrow$, $\rho\downarrow$, $\rho\uparrow - \rho\downarrow$, $|\rho\uparrow - \rho\downarrow|$, $\zeta = (\rho\uparrow - \rho\downarrow)/\rho$ y Δρ.

- **3D:** isosuperficie ajustable, con átomos, enlaces y celda.
- **2D:** cortes por un plano.

- **Perfil:** densidad a lo largo de un enlace, con el mínimo que aproxima el punto crítico de enlace.
- **Cargas y momentos por átomo:** partición de Voronoi [12], común o radical [13], y esfera alrededor del defecto.
- **Para VESTA** [15]: exporte CHGCAR (formato VASP 5 con los elementos, ρ·V) o XSF. El CHGCAR también sirve para el programa `bader` [14].

13. Planos (h k l), galería y celda

- **Índices de la celda base:** la herramienta detecta la multiplicidad de la supercelda (por ejemplo 3×3×3 del rutilo MgH_2), y los índices son los del material.
- **Ejes naturales:** los ejes del corte siguen direcciones de la red; en el (110), horizontal [$\bar{1}$10] y vertical [001].
- **Sección entera:** el corte cubre toda la sección de la supercelda, con el contorno de la celda.
- **Barrido:** un control desplaza el plano a lo largo de la normal.
- **Galería:** muestra (110), ($\bar{1}$10), (001), (100), (010), (101), (011) y (111) lado a lado.
- **Panel de la celda:** densidad, capacidad de H, coordinación, distancias por par y espaciados d_{hkl}.



Galería de planos por el dopante, con la densidad de un CHGCAR real.

14. Contribución del defecto: Δ?

Para ver solo el efecto del defecto, elija **Magnitud → contribución del defecto** y, en *Restar ρ(B)*, la densidad del material puro (se elige automáticamente cuando el nombre contiene ”puro”). Hay tres formas, de la más simple a la más limpia:

1. **ρ(defecto) − ρ(puro relajado):** incluye el efecto electrónico y la relajación. Aparecen dipolos alrededor de los átomos que se movieron.
2. **ρ(defecto) − ρ(puro en la geometría del defecto)**, con el `seed_dif_puro_fixo`: misma malla

y mismas posiciones. Muestra solo el cambio del anfitrión por el dopante.
3. **ρ(defecto) − ρ(sin el dopante) − ρ(solo el dopante)**, con B y C: la **densidad de enlace** del dopante, es decir, la redistribución de carga al formar los enlaces.

Si las mallas son distintas, la densidad restada se remuestrea en la malla del defecto. La herramienta muestra:

- los electrones ganados y perdidos y el saldo;
- ∫Δρ en esferas alrededor del dopante;
- la **transferencia de carga por átomo** (∫Δρ en la celda de Voronoi de cada átomo).

Componentes y sentido. La diferencia puede hacerse en el total (Δρ), en cada espín (Δρ↑, Δρ↓) y en la magnetización, Δ(ρ↑ − ρ↓). En *Sentido de la diferencia*, elija ρ(defecto) − ρ(puro) o ρ(puro) − ρ(defecto). Los valores positivos quedan en rojo y los negativos en azul. Use *Límite de la escala de color* ± para resaltar la redistribución débil en los vecinos.

3D alrededor del defecto. En *Región 3D*, una caja de ±3 a ±6 Å centrada en el dopante muestra los lóbulos de Δρ con los enlaces.

Comparación y VESTA. En la pestaña Comparación, la diferencia de cada defecto frente a la referencia aparece en 3D, lado a lado, y en 2D en el mismo plano. El botón **Exportar a VESTA: todos los cálculos** genera un `.zip` con una carpeta por estructura. Cada carpeta tiene los CHGCAR de ρ, ρ↑, ρ↓, ρ↑ − ρ↓ y de las cuatro diferencias, con los elementos y las posiciones correctos, más una guía con el rango de valores y el paso a paso en VESTA.

Pestaña Diferencia de densidad

Un informe dedicado a la redistribución de carga causada por el defecto, con:

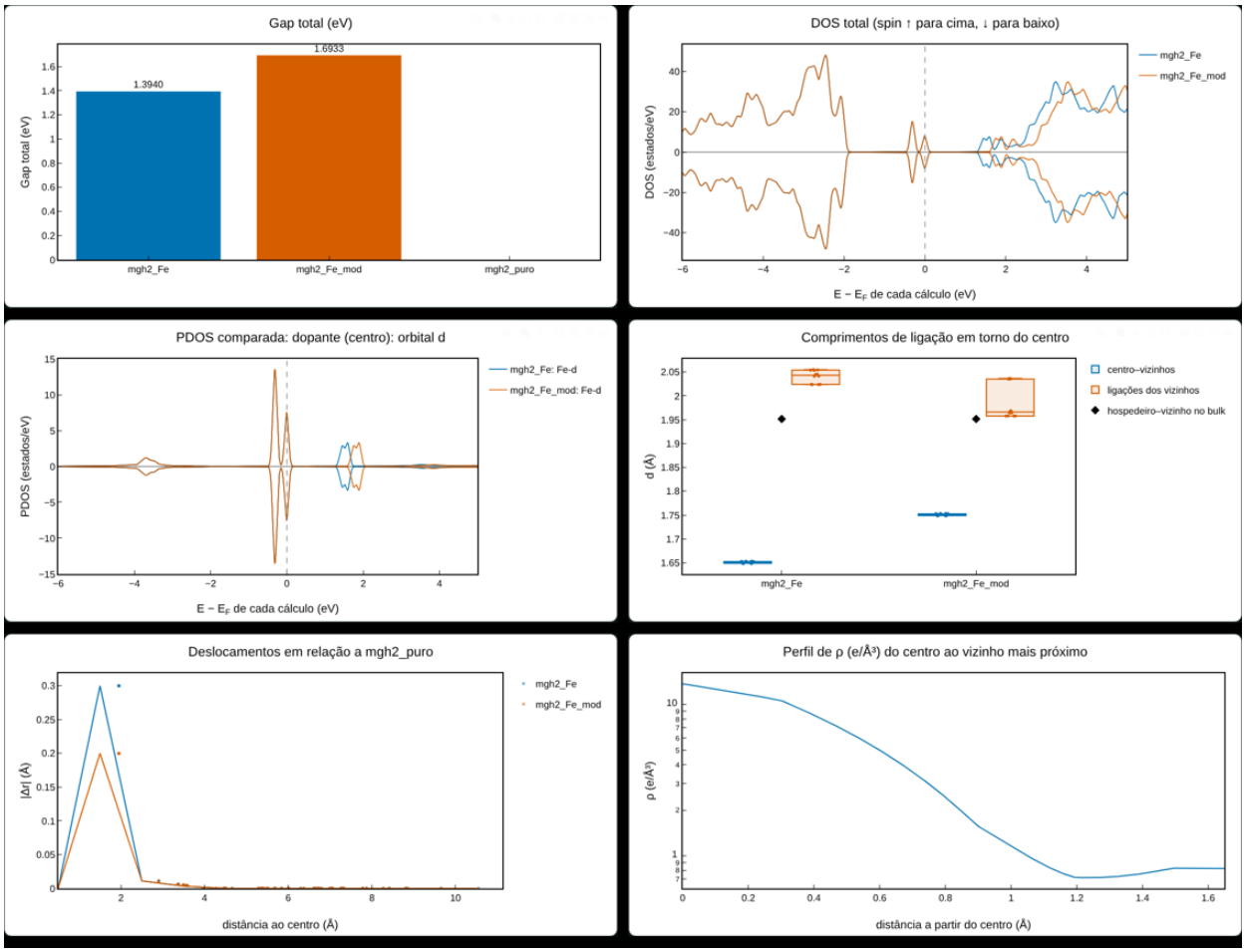
- **indicadores:** ΔN, acumulación, agotamiento y carga redistribuida ½∫|Δ|; radios del 50% y del 90%; puntos de máxima acumulación y agotamiento; dipolo de la redistribución (\(\mathbf p=\int(\mathbf r-\mathbf r_c)\,\Delta\rho\,dV\), en e·Å y Debye); variación del momento;
- **enlaces:** ρ mínimo de cada enlace dopante–vecino frente al mismo enlace del anfitrión en el puro;
- **carga por átomo** en las dos estructuras, con los átomos emparejados;
- **trípticos** ρ(puro) | ρ(defecto) | Δρ, en 2D y en 3D;
- **perfil radial** ⟨Δ⟩(r) con la carga acumulada \(\Delta Q(r)=\int_0^r\Delta\rho\,4\pi r'^2dr'\);
- **promedios planares** a lo largo de a, b y c;
- **perfil a lo largo del enlace.**

Todo se puede exportar a Origin y VESTA.

15. Comparación entre cálculos

En la pestaña **Comparación**, marque los cálculos y, si la hay, la estructura pura de referencia. Obtiene:

- **una tabla con una columna por cálculo:** energías, E_f, ΔH, ΔΔH, T_d, E_F, gaps, $N(E_F)$, polarización, ocupación y momento d, Mulliken, Voronoi, ρ en el punto crítico, coordinación, enlaces, ⟨λ⟩, σ², desplazamientos, ΔV/V, celda y fuerza residual;
- **gráficos:** barras, DOS y PDOS superpuestas, bandas lado a lado, enlaces, desplazamientos, densidad (incluida Δρ frente a la referencia) en el mismo plano y perfiles.



Gráficos de la pestaña Comparación (ejemplo ilustrativo).

16. Exportaciones

Salida	Formato	Uso
Figuras	PNG, JPG, JXL (JPEG XL), WEBP, SVG (escala 3 = 300 dpi en 8×6 pulg.)	artículos, trabajos de grado, tesis
Bandas, DOS/PDOS, pesos, cortes, perfiles, comparación	`.dat` con TAB y una línea de nombres	Origin, Excel, gnuplot
Densidad	CHGCAR (VASP 5), XSF	VESTA, Bader, XCrySDen
Cálculos de referencia	`.zip` con `.cell`, `.param`, LEIAME, script	clúster
`.bands` por espín	`seed_up.bands`, `seed_down.bands`	sumo [18] y otros
Informes	`.txt`	análisis, defecto, comparación
Cita	`brumare_citacao.bib`	BrUMaRe, los programas y los métodos que usó

En Origin: arrastre el `.dat`; la línea de nombres se convierte en el *Long Name* de cada columna. En las bandas, la columna 1 es X; grafique las demás como líneas.

17. Script de Python

```
# todo: bandas, DOS/PDOS, análisis, defecto, densidad, estructura
python3 brumare.py mgh2_Fe -e Mg,H,Fe
# defecto con referencia y termodinámica
python3 brumare.py mgh2_Fe --ref mgh2_puro --mu "Mg=@Mg_hcp,Fe=@Fe_bcc,H=@H_H2" --h-less
↪  mgh2_Fe_semH_perto
# generar los cálculos de referencia
python3 brumare.py mgh2_Fe --gerar-referencias
# densidad: galería de planos, espín, CHGCAR para VESTA
python3 brumare.py mgh2_Fe --planes todos --field spin --chgcar
# contribución del defecto y transferencia de carga por átomo
python3 brumare.py mgh2_Fe --field diff --subtract mgh2_Fe_dif_puro_fixo.den_fmt
# paquete para VESTA: ρ, ρ↑, ρ↓, espín y las diferencias (puro − defecto)
python3 brumare.py mgh2_Fe --vesta --subtract mgh2_puro.den_fmt --diff-sign puro-defeito
# textos (--sobre, cita) en español
python3 brumare.py mgh2_Fe --idioma es
```

Use `python3 brumare.py -h` para ver todas las opciones.

18. Fórmulas

DOS, con pesos \(w_k\) y ensanchamiento gaussiano \(\sigma\):

\[g_s(E)=\sum_{k}w_k\sum_n\frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}}\exp\!\left[-\frac{(E-\varepsilon_{nks})^2}{2\sigma^2}\
g^{\mathrm{PDOS}}_{s,\alpha}(E)=\sum_k w_k\sum_n p^{\alpha}_{nks}\,\delta_\sigma(E-
\varepsilon_{nks}) \]

Gap, con \(N\) el número de electrones por espín: \(E_g=\min_k\varepsilon_{N+1,k}-\max_k\varepsilon_{N,k}\).
Polarización: \(P=\dfrac{N_\uparrow(E_F)-N_\downarrow(E_F)}{N_\uparrow(E_F)+N_\downarrow(E_F)}\).

Distorsión del poliedro [9][10][8]:

\[D=\frac1n\sum_i\frac{|d_i-\bar d|}{\bar d},\qquad\langle\lambda\rangle=\frac1n\sum_i\left(\frac{d_i}{l_0}\right)
\sigma^2=\frac{1}{m-1}\sum_j(\theta_j-\theta_0)^2,\qquad \mathrm{ECoN}=\sum_i e^{\,1-
(d_i/d_\mathrm{av})^6} \]

Aquí \(l_0\) es la distancia centro–vértice del poliedro regular de igual volumen y \(\theta_0\) es 90° (octaedro) o 109,47° (tetraedro).

Termodinámica [16]:

\[E_f=E_\mathrm{def}-E_\mathrm{pura}-\sum_i n_i\mu_i,\qquad \Delta H_f=\frac{E-\sum_i
N_i\mu_i}{N_\mathrm{H}/2},\qquad T_d=\frac{\Delta H}{\Delta S},\qquad\mu_\mathrm{H}=\tfrac12E(\mathrm{H
\]

En E_f, \(n_i>0\) indica átomos añadidos. ΔH es por mol de H_2 y el ΔS estándar es 130,7 J/(mol·K).

Densidad: CASTEP y VASP escriben \(\rho V\). BrUMaRe usa \(\rho\) en e/Å³, con \(\int\rho\,dV=N_e\), \(\zeta=(\rho_\uparrow-\rho_\downarrow)/\rho\) y \(\Delta\rho=\rho_A-\rho_B-\rho_C\). En la partición de Voronoi radical, cada punto va al átomo que minimiza \(|\mathbf r-\mathbf R_a|^2-r_a^2\), con los radios covalentes de Cordero [11].

18b. Teoría completa y ejemplos

Todas las magnitudes que calcula BrUMaRe, con la ecuación usada, y un ejemplo real de cada programa, para comprobar que su resultado tiene sentido.

Unidades y lectura de cada programa

Programa	Qué se lee	Conversión
CASTEP	`.bands` (Ha), `.pdos_bin`, `.castep`, `.den_fmt` (ρV)	\(1\,\mathrm{Ha}=27{,}211386\,\mathrm{eV}\) \(1\,\mathrm{Bohr}=0{,}529177\,\text{Å}\)

Programa	Qué se lee	Conversión
VASP	`vasprun.xml` (eV), proyecciones PAW, `CHGCAR` (ρV)	energías ya en eV; \(\rho=\mathrm{CHGCAR}/V\)
SIESTA	`.bands`, `.EIG` (eV), `.PDOS` ya calculada, `.RHO` (e/Bohr³)	\(\rho\,[\mathrm{e/\text{Å}^3}]=\rho\,[\mathrm
Quantum ESPRESSO	`data-file-schema.xml` (Ha; k em \(2\pi/a\))	\(\mathbf k_\mathrm{frac}=\mathbf k_\mathrm{cart}\cdot\mathbf A^{T}/(2\pi)\)
ORCA	salida `.out`: orbitales, energía, geometría, cargas	molécula: un único ”punto k”; DOS por gaussianas de los niveles

Bandas, gap y masa efectiva

Con \(N_s\) electrones en el espín \(s\), la última banda ocupada es la \(N_s\) y la primera vacía es la \(N_s+1\): \(E_\mathrm{VBM}=\max_k\varepsilon_{N_s,k}\), \(E_\mathrm{CBM}=\min_k\varepsilon_{N_s+1,k}\) e \(E_g=E_\mathrm{CBM}-E_\mathrm{VBM}\). En moléculas (ORCA), el mismo criterio da el **gap HOMO-LUMO**.

La **masa efectiva** viene de un ajuste parabólico alrededor del extremo, a lo largo del camino:

\[E(k)\approx E_0+\frac{\hbar^2 (k-k_0)^2}{2m^*}\quad\Rightarrow\quad \frac{m^*}{m_e}=\frac{\hbar^2}{2m \frac{\hbar^2}{2m_e}=3{,}80998\ \mathrm{eV}\,\text{Å}^2} \]

En un vértice (como Γ), se da una masa para cada dirección del camino. Solo se calcula cuando E_F está en el gap y el camino es continuo.

DOS, PDOS y nivel de Fermi

\[g_s(E)=\sum_k w_k\sum_n \frac{e^{-(E-\varepsilon_{nks})^2/2\sigma^2}}{\sigma\sqrt{2\pi}},\qquad N_s(E_F)=g_s(E_F),\qquad P=\frac{N_\uparrow-N_\downarrow}{N_\uparrow+N_\downarrow} \]

E_F es siempre el valor escrito por el programa. Por defecto, el eje muestra las energías originales y una línea de trazo y punto marca E_F; la ventana E mín/E máx se cuenta desde E_F. La polarización solo se define cuando \(N_\uparrow+N_\downarrow>0{,}05\) estados/eV.

Centro de la banda d: \(\varepsilon_d=\int E\,g_d(E)\,dE\big/\int g_d(E)\,dE\), hasta E_F (ocupada) o en toda la ventana.

Zona de Brillouin

La zona se construye con los planos de Bragg k·G = |G|²/2 sobre una base recíproca reducida (LLL); su volumen se comprueba con (2π)³/V y el tipo de red se reconoce por la forma de la zona.

\[\mathbf b_1=2\pi\frac{\mathbf a_2\times\mathbf a_3}{V},\quad \mathbf a_i\cdot\mathbf b_j=2\pi\delta_{ij},\quad V_\mathrm{ZB}=\frac{(2\pi)^3}{V},\quad \mathbf k\cdot\mathbf G\le\tfrac12|\mathbf G|^2\ \ \forall\,\mathbf G,\quad k_i^\mathrm{frac}=\frac{\mathbf a_i\cdot\mathbf k}{2\pi},\quad n_i=\left\lceil\frac{|\mathbf b_i|}{\Delta k}\right\rceil \]

Corrección del gap (tijera)

Los funcionales LDA y GGA (como PBE) subestiman el gap porque el gap de Kohn–Sham no es el gap fundamental: falta la discontinuidad de la derivada del funcional de intercambio y correlación y hay error de deslocalización. BrUMaRe ofrece una corrección de posprocesamiento: la **tijera** desplaza rígidamente las bandas desocupadas (\(n>N_s\)) en \(\Delta\), sin cambiar las ocupadas ni el E_F. \(\Delta\) puede indicarse, calcularse a partir de un gap de referencia (experimental, HSE06 o GW) o estimarse con el modelo empírico PBE → G_0W_0 de Morales-García, Valero e Illas (2017), ajustado en 66 sólidos.

$$ E_g^\mathrm{DFT}=E_\mathrm{CBM}-E_\mathrm{VBM},\qquad \varepsilon^\mathrm{corr}_{n\mathbf k s}=\varepsilon_{n\mathbf k s}+\Delta\,\Theta(n-N_s),\qquad \Delta_\mathrm{ref}=E_g^\mathrm{ref}-E_g^\mathrm{DFT},\qquad E_g^{G_0W_0}\approx 1{,}358\,E_g^\mathrm{PBE}+0{,}904\ \mathrm{eV} $$

Límites: la tijera no corrige la dispersión de las bandas, las masas efectivas ni la posición de niveles de defecto vacíos en el gap; el modelo empírico vale para PBE (no LDA), exige gap no nulo y se equivoca en algunas décimas de eV (Si: 1,74 eV estimado frente a 1,17 eV experimental). En superceldas con defecto, prefiera el Δ del material puro. Para corregir de verdad, rehaga el cálculo con HSE06, rSCAN o DFT+U. En la línea de comandos: `--gap-corr mvi`, `--gap-corr ref --gap-ref 1.17` o `--gap-corr tesoura --tesoura 0.5`.

Cargas: Mulliken, Voronoi y Bader

- **Mulliken** (CASTEP y ORCA): leída de la salida del programa; carga $q_a=Z_a-N_a$.
- **Voronoi:** $N_a=\int_{V_a}\rho\,dV$, con V_a los puntos más cercanos al átomo a (o, en la versión radical, que minimizan $|\mathbf r-\mathbf R_a|^2-r_a^2$).
- **Bader** [14]: cada punto de la malla sigue el gradiente de ρ hasta un máximo (algoritmo sobre la malla de Henkelman); las cuencas que terminan en el mismo átomo suman N_a. Momento magnético: $m_a=\int_{V_a}(\rho_\uparrow-\rho_\downarrow)\,dV$ en μ_B. En la línea de comandos, los bordes de las cuencas se refinan con el método *near-grid* (Tang, Sanville y Henkelman, 2009), que sigue el gradiente verdadero de ρ y elimina el sesgo de la malla; el resultado difiere de la implementación de referencia (pybader) en menos de 0,001 e por átomo, en promedio.

Defecto, distorsión y termodinámica

$$ E_f=E_\mathrm{def}-E_\mathrm{puro}-\sum_i n_i\mu_i,\qquad \Delta H=\frac{E-\sum_iN_i\mu_i}{N_\mathrm H/2},\qquad T_d=\frac{\Delta H}{\Delta S},\qquad \langle\lambda\rangle=\frac1n\sum_i\Big(\frac{d_i}{l_0}\Big)^2 $$

Densidad y diferencia de densidad

$$ \Delta\rho=\rho_\mathrm{def}-\rho_\mathrm{ref}\ [-\rho_C],\qquad Q_\mathrm{red}=\tfrac12\!\int|\Delta\rho|\,dV\mathbf p=\int(\mathbf r-\mathbf r_c)\Delta\rho\,dV,\qquad \Delta Q(r)=\int_0^r\overline{\Delta\rho}\,4\pi r'^2dr' $$

Ejemplos reales (uno por programa)

Resultados obtenidos con archivos de salida reales; úselos para comprobar la instalación.

Programa y sistema	Comando	Resultado
CASTEP · MgH_2:Fe (supercelda de 162 átomos, espín)	`brumare mgh2_Fe -e Mg,H,Fe`	E_F = 1,837 eV; gap total 1,394 eV, indirecto M→R; Fe–H 1,649–1,653 Å
VASP · Si (bandas en modo de línea)	`brumare Si_bands/`	gap 0,614 eV indirecto (Γ→cerca de X); m^*_e = 0,94 m_e; m^*_h(Γ) = 0,32 m_e
VASP · Fe_2O_3 ferromagnético (LDA+U)	`brumare Fe0_ldau/`	56 electrones ↑ y 36 ↓: momento 20 μ_B (4 Fe^{3+} de espín alto)
SIESTA · $SrTiO_3$	`brumare SrTiO3`	gap 2,25 eV indirecto R→Γ; O 2p en la valencia; Ti 3d t_{2g}/e_g en la conducción; ∫ρ = 40,000 e
Quantum ESPRESSO · Si	`brumare carpeta_con_xml/`	gap 1,32 eV entre los 2 puntos k de la prueba (malla gruesa)
ORCA · divinilbenceno (molécula)	`brumare dvb_sp.out`	gap HOMO–LUMO 5,18 eV; cargas de Mulliken y Löwdin

Programa y sistema	Comando	Resultado
Comparación entre programas	`brumare --comparar mgh2_Fe,Si_bands/,SrTiO3`	tabla `comparacao.dat`, DOS superpuestas, bandas lado a lado y `comparacao_citacao.bib`

19. Precauciones y limitaciones

- **La DOS del camino de bandas** solo sirve para ilustrar; para números, use una malla densa.
- **El gap y los bordes** vienen solo de los puntos k del camino.
- **Las componentes m y t_{2g}/e_g** están en los ejes cartesianos de la celda.
- **Las energías a 0 K** no tienen energía de punto cero; T_d es una estimación para comparar tendencias.
- **Mismos parámetros:** compare solo cálculos con el mismo funcional, corte, pseudopotenciales y U.
- **Las cargas de Voronoi** son estimaciones; para números cuantitativos, use Bader.
- **Δρ con mallas o volúmenes distintos** se remuestrea. Lo ideal son mallas idénticas, con el `dif_puro_fixo`.

20. Cómo citar

Si BrUMaRe ayudó en su trabajo, cite el software y, cuando corresponda, el trabajo de grado y la tesis del autor. Cite también CASTEP [1] (o VASP o SIESTA) y VESTA [15], si lo usó. El botón **Citar (.bib)** de la herramienta descarga un `.bib` con exactamente lo que usó. Descargas: brumare.bib · CITATION.cff · tutorial en PDF · fuente LaTeX.

ABNT (NBR 6023)

Las citas se mantienen en su idioma original, tal como fueron publicadas.

MACEDO, B. H. D. **BrUMaRe**: Brillouin-zone Utilities for Materials Research — análise de estrutura de bandas, DOS, PDOS, densidade de carga, defeitos e termodinâmica a partir de cálculos CASTEP, VASP e SIESTA. Versão 1.3.0. Foz do Iguaçu, 2026. Software. Disponível em: https://brunohdmacedo.tech/brumare/. Acesso em: [dia mês ano].

MACEDO, B. H. D. **Influência de defeitos substitucionais nas propriedades estruturais, eletrônicas, termodinâmicas e de armazenamento do hidreto MgH_2**: uma abordagem *ab initio*. 2025. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Física) – Universidade Federal da Integração Latino-Americana, Foz do Iguaçu, 2025. Disponível em: https://dspace.unila.edu.br/items/8db3836e-925d-422f-9cd2-6ff3f9f02080.

MACEDO, B. H. D.; ZALEWSKI, W. **Dataset_Machine_Learning_Exoplanets_2024**. Mendeley Data, v. 3, 2024. DOI: 10.17632/wctcv34962.3.

MACEDO, B. H. D.; ZALEWSKI, W. Processamento automático de curvas de luz para a identificação de exoplanetas por meio de algoritmos de aprendizado de máquina. **Revista Brasileira de Iniciação Científica**, v. 11, e024021, 2024.

MACEDO, B. H. D. **Influência de defeitos substitucionais no MgH_2**: uma abordagem *ab initio*. Dissertação (Mestrado em Física Aplicada) – Programa de Pós-Graduação em Física Aplicada, Universidade Federal da Integração Latino-Americana, Foz do Iguaçu, [ano]. [em andamento: confira o título definitivo]

BibTeX

```
@misc{macedo2026brumare,
  author       = {Macedo, Bruno Henrique Dourado},
  title        = {{BrUMaRe}: {Brillouin-zone Utilities for Materials Research} --- análise de
   ↪  estrutura de bandas, {DOS}, {PDOS}, densidade de carga, defeitos e termodinâmica a partir de
   ↪  cálculos {CASTEP}, {VASP} e {SIESTA}},
  year         = {2026},
  version      = {1.3.0},
```

```
  howpublished = {\url{https://brunohdmacedo.tech/brumare/}},
  note         = {Código-fonte: \url{https://github.com/brunohdmacedo/brumare}}
}
```

```
@misc{macedo2025tcc,
  author       = {Macedo, Bruno Henrique Dourado},
  title        = {Influência de defeitos substitucionais nas propriedades estruturais, eletrônicas,
   ↪  termodinâmicas e de armazenamento do hidreto {MgH$_2$}: uma abordagem \textit{ab initio}},
  year         = {2025},
  howpublished = {Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Física), UNILA},
  url          = {https://dspace.unila.edu.br/items/8db3836e-925d-422f-9cd2-6ff3f9f02080},
  note         = {Orientador: Rodrigo Santos da Lapa}
}

@misc{macedo2024dataset,
  author = {Macedo, Bruno Henrique Dourado and Zalewski, Willian},
  title  = {Dataset\_Machine\_Learning\_Exoplanets\_2024},
  year   = {2024},
  howpublished = {Mendeley Data, v3},
  doi    = {10.17632/wctcv34962.3}
}
```

```
@mastersthesis{macedo2027dissertacao,
  author  = {Macedo, Bruno Henrique Dourado},
  title   = {Influência de defeitos substitucionais no {MgH$_2$}: uma abordagem \textit{ab initio}},
  school  = {PPGFISA, Universidade Federal da Integração Latino-Americana (UNILA)},
  address = {Foz do Iguaçu, PR},
  year    = {2027},
  type    = {Dissertação (Mestrado em Física Aplicada)},
  note    = {Orientador: J. R. C. Salgado; coorientador: R. S. da Lapa. Bolsa CNPq}
}
```

O TCC, o artigo e a base de dados foram conferidos no DSpace UNILA, na RBIC e no Mendeley Data; o título da dissertação (em andamento) ainda deve ser conferido. No GitHub, o arquivo CITATION.cff faz aparecer o botão “Cite this repository”.

21. Referencias

1. CLARK, S. J. et al. First principles methods using CASTEP. *Z. Kristallogr.*, v. 220, p. 567–570, 2005. doi:10.1524/zkri.220.5.567.65075
2. PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.*, v. 77, p. 3865, 1996. doi:10.1103/PhysRevLett.77.3865
3. MONKHORST, H. J.; PACK, J. D. Special points for Brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B*, v. 13, p. 5188, 1976. doi:10.1103/PhysRevB.13.5188
4. SAKINTUNA, B.; LAMARI-DARKRIM, F.; HIRSCHER, M. Metal hydride materials for solid hydrogen storage: a review. *Int. J. Hydrogen Energy*, v. 32, p. 1121–1140, 2007. doi:10.1016/j.ijhydene.2006.11.022
5. SETYAWAN, W.; CURTAROLO, S. High-throughput electronic band structure calculations. *Comput. Mater. Sci.*, v. 49, p. 299–312, 2010. doi:10.1016/j.commatsci.2010.05.010
6. MULLIKEN, R. S. Electronic population analysis on LCAO–MO molecular wave functions. I. *J. Chem. Phys.*, v. 23, p. 1833, 1955. doi:10.1063/1.1740588
7. SEGALL, M. D. et al. Population analysis of plane-wave electronic structure calculations of bulk materials. *Phys. Rev. B*, v. 54, p. 16317, 1996. doi:10.1103/PhysRevB.54.16317
8. ROBINSON, K.; GIBBS, G. V.; RIBBE, P. H. Quadratic elongation. *Science*, v. 172, p. 567–570, 1971. doi:10.1126/science.172.3983.567
9. BAUR, W. H. The geometry of polyhedral distortions. *Acta Cryst. B*, v. 30, p. 1195–1215, 1974. doi:10.1107/S0567740874004560
10. HOPPE, R. Effective coordination numbers (ECoN) and mean fictive ionic radii (MEFIR). *Z. Kristallogr.*, v. 150, p. 23–52, 1979. doi:10.1524/zkri.1979.150.1-4.23
11. CORDERO, B. et al. Covalent radii revisited. *Dalton Trans.*, p. 2832–2838, 2008. doi:10.1039/B801115J
12. VORONOI, G. Nouvelles applications des paramètres continus à la théorie des formes

quadratiques. *J. Reine Angew. Math.*, v. 134, p. 198–287, 1908. doi:10.1515/crll.1908.134.198
13. GELLATLY, B. J.; FINNEY, J. L. The radical alternative to the Voronoi polyhedron. *J. Non-Cryst. Solids*, v. 50, p. 313–329, 1982. doi:10.1016/0022-3093(82)90093-X
14. HENKELMAN, G.; ARNALDSSON, A.; JÓNSSON, H. A fast and robust algorithm for Bader decomposition of charge density. *Comput. Mater. Sci.*, v. 36, p. 354–360, 2006. doi:10.1016/j.commatsci.2005.04
15. MOMMA, K.; IZUMI, F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *J. Appl. Cryst.*, v. 44, p. 1272–1276, 2011. doi:10.1107/S0021889811038970
16. FREYSOLDT, C. et al. First-principles calculations for point defects in solids. *Rev. Mod. Phys.*, v. 86, p. 253–305, 2014. doi:10.1103/RevModPhys.86.253
17. VAN DE WALLE, C. G.; NEUGEBAUER, J. First-principles calculations for defects and impurities. *J. Appl. Phys.*, v. 95, p. 3851, 2004. doi:10.1063/1.1682673
18. GANOSE, A. M.; JACKSON, A. J.; SCANLON, D. O. sumo. *J. Open Source Softw.*, v. 3, p. 717, 2018. doi:10.21105/joss.00717
19. CHASE, M. W. *NIST-JANAF Thermochemical Tables*. 4. ed. J. Phys. Chem. Ref. Data, Monograph 9, 1998.