

BrUMaRe

Brillouin-zone Utilities for Materials Research

Guida completa a BrUMaRe

Brillouin-zone Utilities for Materials Research

Bande, DOS, PDOS, densità di carica, difetti e termodinamica da calcoli CASTEP, VASP, SIESTA, Quantum ESPRESSO e 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

Versione 1.3.0 · GPL-3.0-or-later

[1]Ringraziamento a **Benedet, R. O.** — senza di lei, tutto questo non sarebbe mai accaduto.

Indice

1. Panoramica

BrUMaRe legge gli output di CASTEP [1], VASP e SIESTA e produce, per qualsiasi materiale e qualsiasi atomo:

- la struttura a bande, la DOS e la PDOS, con spin up e down;
- le bande proiettate per orbitale;
- l'analisi della struttura locale dei difetti (vacanza, sostituzionale o interstiziale) e della distorsione che causano;
- la termodinamica di formazione e di desorbimento dell'idrogeno;
- la densità di carica totale e polarizzata, in 3D, 2D e in profili;
- il confronto affiancato tra più calcoli.

Ci sono due modi d'uso, che eseguono la stessa analisi:

	Sito (browser)	Script Python (cluster)
Come usarlo	trascina i file; regola tutto sullo schermo	`python3 brumare.py seed`
Installazione	nessuna; i file non lasciano il tuo computer	Python 3.8+, numpy e matplotlib
Output	figure PNG/SVG, `.dat` per Origin, CHGCAR/XSF per VESTA, `.zip` di calcoli, rapporti `.txt`	gli stessi, in `seed_plots/`

> **Principio centrale:** l'energia di Fermi non viene mai ricalcolata. Il valore usato è esattamente quello scritto dal programma, per ogni spin. Per impostazione predefinita, bande e DOS mantengono le energie originali e una linea tratto-punto segna E_F; si può anche scegliere $E - E_F$.

Modi d'uso di BrUMaRe

Il nome **BrUMaRe** unisce **Bru**no **Ma**cedo e **Re**nata Benedet, ed è anche l'acronimo di **Br**illouin-zone **U**tilities for **Ma**terials **Re**search. Contiene *bruma*, «foschia» in portoghese: la nube elettronica che il programma mostra. La stessa analisi è disponibile in quattro forme:

Forma	Per chi	Come iniziare
Pagina web	analisi interattiva, niente da installare	apri brunohdmacedo.tech/brumare e trascina i file
Applicazione desktop	la **stessa interfaccia** di questa pagina, in una finestra, senza internet	`pip install "brumare[gui]"` e `brumare-gui`
Programma per Windows	la stessa applicazione, per chi non usa Python	installer `BrUMaRe-Setup.exe` nella pagina delle versioni
Riga di comando	cluster e script	`pip install brumare` o `brumare.py`; poi `brumare mgh2_Fe`

L'applicazione desktop e il `.exe` aprono questa stessa interfaccia, con le stesse schede ed esportazioni, usando librerie incluse: funzionano offline. La riga di comando esegue anche il **confronto** (`brumare --comparar A,B,C`) e il **rapporto sulla differenza di densità** (`--field diff`). Ogni forma ha una sezione **Informazioni** con nome, versione, autore, link e come citare; da riga di comando, usa `brumare --sobre`. L'interfaccia è disponibile in portoghese, inglese, spagnolo, francese, italiano e latino (`--idioma` da riga di comando).

Programmi supportati: CASTEP, VASP e SIESTA

BrUMaRe legge gli output dei tre programmi e converte tutto nello stesso formato interno. Bande, DOS, PDOS, analisi elettronica, difetti, termodinamica, densità e confronto funzionano allo stesso modo per tutti e tre, ed è possibile confrontare calcoli di programmi diversi nella stessa tabella. L'energia di Fermi è sempre quella scritta dal programma.

Programma	File	Come generarli
CASTEP	`seed.bands`, `.pdos_bin`, `.castep`, `.cell`, `.den_fmt`	sezione 2 di questo tutorial
VASP	la **cartella** del calcolo: `vasprun.xml`, `KPOINTS`, `CHGCAR` (e `POSCAR`/`CONTCAR`)	`LORBIT = 11` (proiezioni), `ISPIN = 2` (spin), `LCHARG = .TRUE.` (densità); `KPOINTS` in modalità linea per le bande
SIESTA	`SystemLabel.bands`, `.EIG`, `.KP`, `.PDOS`, `.STRUCT_OUT` o `.XV`, `.RHO` e l'output `.out`	`%block BandLines` (o `BandPoints`), `%block ProjectedDensityOfStates`, `SaveRho true`, `Spin polarized`

Come caricare:

- **Nel browser:** trascina l'intera cartella o usa **Apri cartella**. In VASP il nome della cartella diventa il nome del calcolo, perché i file hanno nomi fissi. Senza cartella, rinomina i file come `nome.vasprun.xml`, `nome.KPOINTS` e così via.
- **In Python:** `brumare cartella_vasp/`, `brumare SystemLabel` (SIESTA) o semplicemente `brumare` dentro la cartella. Nell'interfaccia grafica, scegli la cartella e il calcolo dall'elenco.

Cosa cambia con ogni programma:

- **VASP:**
  - Le proiezioni coprono solo le sfere PAW attorno agli atomi, quindi la somma della PDOS resta sotto la DOS totale. È normale.
  - In un calcolo di bande non autoconsistente, VASP stesso consiglia di usare l'E_F del calcolo autoconsistente: caricali entrambi e scegli quello autoconsistente in *DOS da*.
  - Nei calcoli non collineari si usa solo la parte totale delle proiezioni.
- **SIESTA:**
  - Il `.PDOS` contiene la PDOS già calcolata da SIESTA, con gli strati *n*, *l* e *m* e l'allargamento scelto nel `.fdf`. Viene usata direttamente.
  - Non essendoci pesi per banda, non ci sono bande proiettate.
  - Con `.bands` ed `.EIG` insieme, le bande vengono dal percorso e la DOS dalla griglia autoconsistente, scelta automaticamente.
- **Solo in CASTEP:** la popolazione di Mulliken e il generatore di calcoli di riferimento, che scrive `.cell` e `.param`.

2. Preparare il calcolo in CASTEP

Parole chiave del `.param` che generano tutto ciò che lo strumento usa:

```
TASK                   : SPECTRAL          ! o GeometryOptimization, SinglePoint
SPECTRAL_TASK          : BANDSTRUCTURE     ! DOS per una griglia densa
SPIN_POLARIZED         : TRUE
PDOS_CALCULATE_WEIGHTS : TRUE              ! scrive il .pdos_bin (PDOS e bande proiettate)
POPN_CALCULATE         : TRUE              ! Mulliken e legami nel .castep
WRITE_FORMATTED_DENSITY : TRUE             ! scrive il .den_fmt (densità di carica e di spin)
```

Il percorso delle bande va nel `.cell`, in `%BLOCK SPECTRAL_KPOINT_PATH` [5]. Per una DOS quantitativa, esegui un secondo calcolo con `SPECTRAL_TASK : DOS` e una griglia Monkhorst–Pack densa [3]; poi indica quel calcolo in *DOS da*.

File	A cosa serve
`seed.bands`	autovalori, E_F di ogni spin, pesi dei punti k e cella: bande, DOS e gap
`seed.pdos_bin`	peso di ogni orbitale in ogni banda e punto k: PDOS e bande proiettate
`seed.castep`	strati (2p, 3d…), orbitali m, Mulliken [6][7], legami, energie, forze, Z di valenza
`seed.cell`	ordine delle specie, struttura del difetto, base per generare i riferimenti
`seed.den_fmt`, `.cube`, `CHGCAR`	densità di carica e di spin

3. Aprire i file

1. Apri lo strumento e trascina i file nell'area tratteggiata, oppure fai clic su **Apri file**.
2. **Ogni seedname è un calcolo.** Puoi caricarne diversi insieme: il difetto, la struttura pura, i riferimenti elementari e altri droganti.
3. Usa **×** accanto a un calcolo per rimuoverlo, oppure **Cancella dati** per ricominciare.
4. Il pulsante ☀/☾ cambia il tema; la scelta vale anche per il portfolio. Il selettore della lingua è accanto.

4. Bande

La scheda **Bande** mostra lo spin up e down sovrapposti, affiancati o uno solo. Le etichette dei punti ad alta simmetria sono rilevate per reticoli cubici, tetragonali, ortorombici ed esagonali, oppure digitate in *Etichette dei punti k* (ad esempio `G,X,M,G,Z,R,A,Z`).

Per impostazione predefinita l'asse dell'energia mantiene le energie originali, con una linea tratto-punto e il valore di E_F; il riferimento può anche essere l'E_F di ogni spin o un E_F comune ($E - E_F$).

5. DOS e PDOS

La DOS è la somma di gaussiane sulle bande e sui punti k, con l'allargamento σ scelto. La PDOS può essere separata in cinque livelli:

Livello	Esempio
Elemento	Mg, H, Fe
Orbitale l	Fe-s, Fe-p, Fe-d
Strato (n, l) dello pseudopotenziale	Mg 2p e 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 e atomi singoli	Fe 3d t_{2g}; Fe1, H25

La scheda **Bande + DOS** affianca i due grafici, sullo stesso asse dell'energia.

6. Bande proiettate

Nelle bande proiettate, la dimensione di ogni punto è proporzionale al peso dell'orbitale in quella banda e in quel punto k. Usano le proiezioni scelte nella sezione *Proiezione*, in pannelli separati o sovrapposti.

7. Analisi elettronica

La scheda **Analisi** riunisce, per ogni spin:

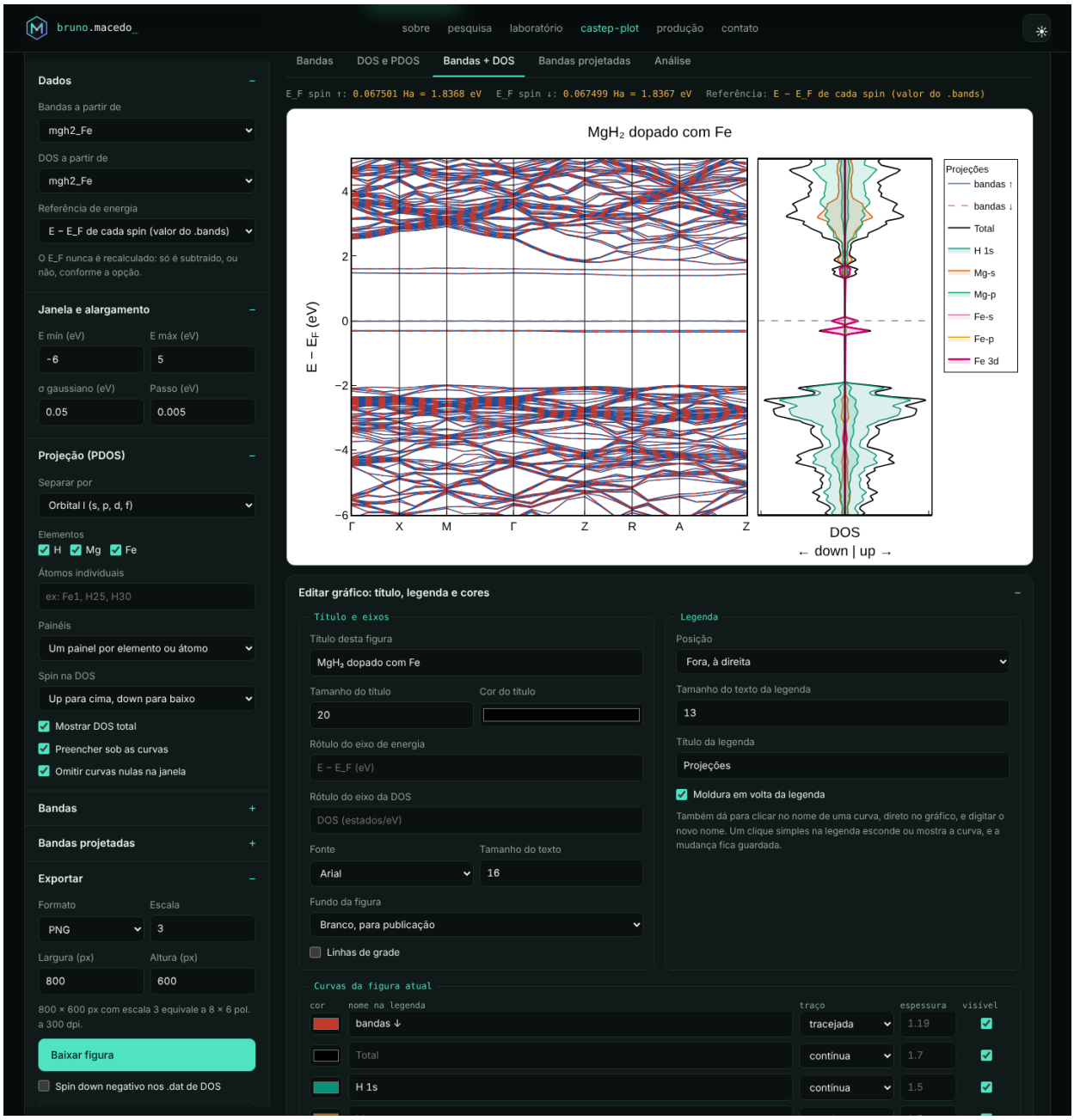
- E_F in Ha e in eV;
- VBM e CBM, definiti dal conteggio degli elettroni (bande N e N+1), e il gap diretto o indiretto con i suoi punti k;
- se E_F cade dentro una banda;
- $N(E_F)$ e la polarizzazione di spin;
- lo spin integrato;
- le occupazioni integrate della PDOS e il centro della banda d;

- Mulliken per specie e per atomo;
- i legami del drogante.

8. Editor dei grafici

Subito sotto ogni figura c'è il pannello **Modifica grafico: titolo, legenda e colori**:

- **Titolo e assi:** titolo, dimensione, colore, etichette degli assi, carattere e sfondo (bianco per la pubblicazione o colori del sito).
- **Legenda:** posizione, dimensione, titolo e cornice.
- **Curve:** per ogni curva, colore, nome in legenda, tratteggio, spessore e visibilità; anche la linea di E_F si regola qui.
- **Direttamente nel grafico:** fai clic su un nome della legenda per modificarlo. Le modifiche valgono in tutte le schede.



Editor dei grafici.

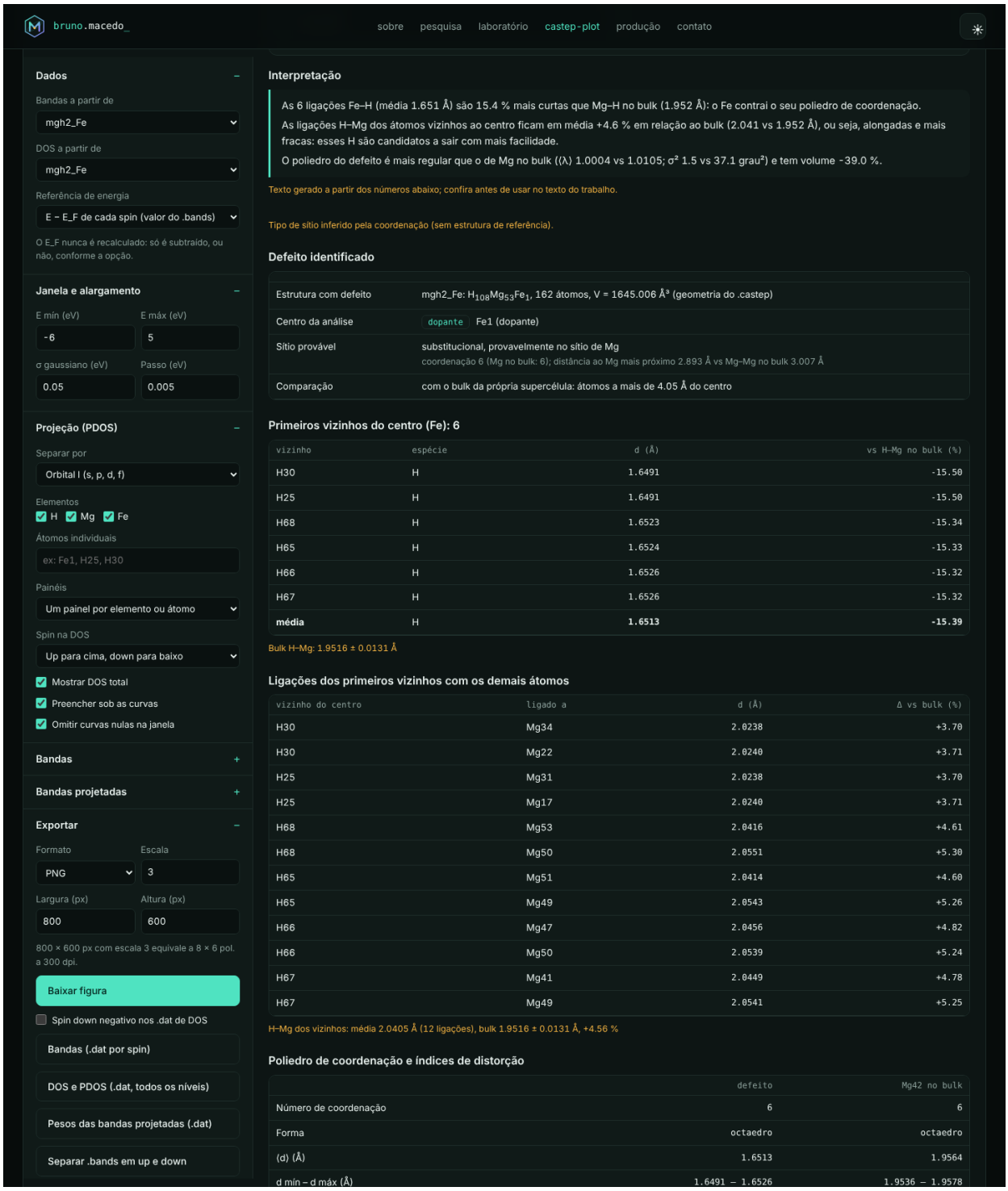
9. Difetto e distorsione

La scheda **Difetto e termodinamica** identifica il difetto in due modi:

- **Con la struttura pura di riferimento:** ogni atomo viene associato al suo sito, con condizioni periodiche, e il tipo (vacanza, sostituzionale o interstiziale) viene trovato automaticamente.
- **Senza riferimento:** il difetto viene confrontato con il ”bulk” della supercella stessa, cioè con gli atomi lontani da esso.

Si calcolano:

- **primi vicini:** ogni legame X–H, ad esempio, rispetto al riferimento e rispetto a Mg–H nel bulk;
- **legami dei vicini** (ad esempio H–Mg);
- **indici di distorsione del poliedro:** Baur [9], ECoN [10], allungamento quadratico ⟨λ⟩ e varianza angolare σ^2 [8], volume e angoli;
- **secondo strato;**
- **con il riferimento:** il campo degli spostamenti e il raggio di perturbazione.



Interpretazione automatica e tabelle della scheda Difetto e termodinamica.

10. Termodinamica

I potenziali chimici μ_i sono le energie per atomo dei riferimenti elementari, calcolate con gli stessi parametri: Mg hcp, Fe bcc e \(\mu_\mathrm{H}=\tfrac12E(\mathrm{H_2})\). Caricando i `.castep` di questi riferimenti, vengono inseriti automaticamente.

Si calcolano:

- l'energia di formazione del difetto [16][17];
- l'entalpia di formazione dell'idruro per mole di H_2, e l'effetto del difetto $\Delta\Delta H$;
- la temperatura di desorbimento secondo van 't Hoff, con $\Delta S \approx$ entropia standard dell'H_2 gassoso

[19];
- l'energia di rimozione di un H;
- la capacità gravimetrica.

Le formule sono nella sezione 18.

11. Generare i calcoli di riferimento

Con **Genera i calcoli di riferimento da questo .cell**, lo strumento scrive `.cell` e `.param` con lo stesso funzionale, cutoff, spin, tolleranze e pseudopotenziali del tuo calcolo:

Calcolo	Uso
`seed_puro`	struttura pura (da rilassare)
`seed_dif_puro_fixo`	ospite puro **nella geometria del difetto** (single point): Δρ senza dipoli di rila
`seed_dif_sem_X`, `seed_dif_so_X`	senza il drogante e solo il drogante, nella stessa cella (single point): densità di
`seed_semH_perto`, `seed_semH_longe`	energia di rimozione di H vicino e lontano dal difetto
`Mg_hcp`, `Fe_bcc`, `H_H2`…	potenziali chimici μ

Le supercelle usano esattamente la stessa griglia k del difetto. I riferimenti elementari usano la stessa densità di punti k.

12b. Zona di Brillouin e percorso k

La scheda **Zona di Brillouin** calcola la prima zona (cella di Wigner–Seitz del reticolo reciproco) di qualsiasi cristallo, trova i punti ad alta simmetria, costruisce il percorso per le bande e genera gli input pronti per il calcolo.

1. **Scegli la struttura:** un calcolo caricato, un esempio (Si, Cu, Fe, Mg, rutilo, MgH_2…) o il reticolo a mano (a, b, c, α, β, γ o i tre vettori).
2. **Tolleranza di simmetria:** con "Simmetrizzare il reticolo", angoli e lunghezze quasi uguali vengono regolati (0,5° e 0,5% predefiniti), come in SeeK-path; le modifiche sono mostrate.
3. **Densità del percorso e Δk:** fissano i punti per segmento e le griglie Monkhorst–Pack suggerite ($n_i = \lceil |b_i|/\Delta k \rceil$).
4. **Risultato:** zona in 3D, tipo di reticolo, volumi, vettori, tabella dei punti, lunghezze dei segmenti e griglie.
5. **Input pronti:** CASTEP, VASP (`KPOINTS`), Quantum ESPRESSO (`K_POINTS crystal_b`), SIESTA (`BandLines`) e JSON.
6. **Riga di comando:** `brumare --zona-brillouin "fcc 5.431"` o `brumare seed --zona-brillouin`.

Simmetria e strutture. Con gli atomi (calcolo caricato, file CIF/POSCAR/.cell/XSF/QE/XYZ, numero COD o la **libreria di 51 materiali della letteratura**), la scheda identifica il **gruppo spaziale** con moyo, successore di spglib: numero, simboli di Hermann–Mauguin e Hall, Pearson, sistema, reticolo di Bravais, gruppo puntuale, operazioni, inversione e posizioni di Wyckoff. La zona usa la **cella primitiva standardizzata**, esportabile (anche la convenzionale) in POSCAR, .cell, QE e CIF. Con la struttura, **tutti i 14 reticoli di Bravais** (i 25 casi di Setyawan e Curtarolo) ricevono punti e percorsi standard, verificati con pymatgen. Riga di comando: `brumare --estrutura file.cif`.

> Le coordinate frazionarie sono nella base reciproca della **cella scelta**: usa la stessa cella nel calcolo. Nelle supercelle le bande sono ripiegate; usa la cella primitiva per il percorso standard. I reticoli cubico, CFC, CCC, esagonale, tetragonale e ortorombico seguono Setyawan e Curtarolo (2010); per bassa simmetria si consiglia SeeK-path (Hinuma et al., 2017).

12. Densità di carica

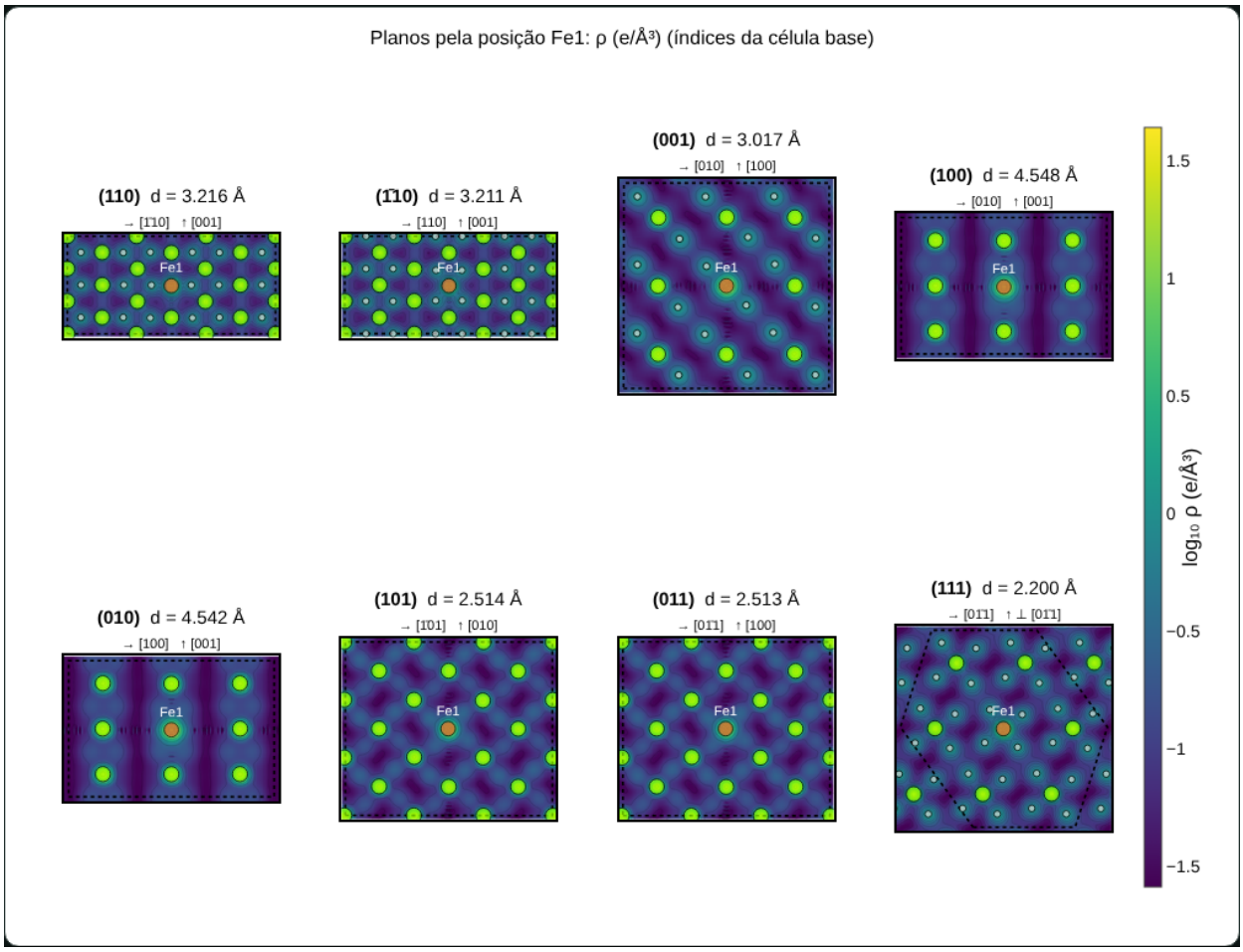
Nella scheda **Struttura 3D e densità**, le grandezze disponibili sono ρ totale, $\rho\uparrow$, $\rho\downarrow$, $\rho\uparrow - \rho\downarrow$, $|\rho\uparrow - \rho\downarrow|$, $\zeta = (\rho\uparrow - \rho\downarrow)/\rho$ e Δρ.

- **3D:** isosuperficie regolabile, con atomi, legami e cella.
- **2D:** sezioni lungo un piano.

- **Profilo:** densità lungo un legame, con il minimo che approssima il punto critico di legame.
- **Cariche e momenti per atomo:** partizione di Voronoi [12], comune o radicale [13], e sfera attorno al difetto.
- **Per VESTA** [15]: esporta il CHGCAR (formato VASP 5 con gli elementi, ρ·V) o l'XSF. Il CHGCAR serve anche al programma `bader` [14].

13. Piani (h k l), galleria e cella

- **Indici della cella base:** lo strumento rileva la molteplicità della supercella (ad esempio 3×3×3 del rutilo MgH_2), e gli indici sono quelli del materiale.
- **Assi naturali:** gli assi della sezione seguono direzioni del reticolo; per (110), orizzontale $[\bar{1}10]$ e verticale [001].
- **Sezione intera:** la sezione copre tutta la supercella, con il contorno della cella.
- **Scansione:** un controllo sposta il piano lungo la normale.
- **Galleria:** mostra (110), $(\bar{1}10)$, (001), (100), (010), (101), (011) e (111) affiancati.
- **Pannello della cella:** densità, capacità di H, coordinazione, distanze per coppia e distanze d_{hkl}.



Galleria di piani passanti per il drogante, con la densità di un CHGCAR reale.

14. Contributo del difetto: Δ?

Per vedere solo l'effetto del difetto, scegli **Grandezza → contributo del difetto** e, in *Sottrai ρ(B)*, la densità del materiale puro (viene scelta automaticamente quando il nome contiene "puro"). Ci sono tre modi, dal più semplice al più pulito:

1. **ρ(difetto) − ρ(puro rilassato):** include l'effetto elettronico e il rilassamento. Compaiono dipoli attorno agli atomi che si sono spostati.
2. **ρ(difetto) − ρ(puro nella geometria del difetto)**, con `seed_dif_puro_fixo`: stessa griglia e stesse posizioni. Mostra solo la sostituzione dell'ospite con il drogante.

3. **ρ(difetto) − ρ(senza il drogante) − ρ(solo il drogante)**, con B e C: la **densità di legame** del drogante, cioè la ridistribuzione di carica nella formazione dei legami.

Se le griglie sono diverse, la densità sottratta viene ricampionata sulla griglia del difetto. Lo strumento mostra:

- gli elettroni guadagnati e persi e il saldo;
- ∫Δρ in sfere attorno al drogante;
- il **trasferimento di carica per atomo** (∫Δρ nella cella di Voronoi di ogni atomo).

Componenti e verso. La differenza può essere fatta sul totale (Δρ), su ogni spin (Δρ↑, Δρ↓) e sulla magnetizzazione, Δ(ρ↑ − ρ↓). In *Verso della differenza*, scegli ρ(difetto) − ρ(puro) o ρ(puro) − ρ(difetto). I valori positivi sono in rosso e quelli negativi in blu. Usa *Limite della scala di colore* ± per evidenziare la debole ridistribuzione sui vicini.

3D attorno al difetto. In *Regione 3D*, una scatola da ±3 a ±6 Å centrata sul drogante mostra i lobi di Δρ con i legami.

Confronto e VESTA. Nella scheda Confronto, la differenza di ogni difetto rispetto al riferimento appare in 3D, affiancata, e in 2D sullo stesso piano. Il pulsante **Esporta per VESTA: tutti i calcoli** crea un `.zip` con una cartella per struttura. Ogni cartella contiene i CHGCAR di ρ, ρ↑, ρ↓, ρ↑ − ρ↓ e delle quattro differenze, con elementi e posizioni corretti, più una guida con l'intervallo dei valori e i passaggi in VESTA.

Scheda Differenza di densità

Un rapporto dedicato alla ridistribuzione di carica causata dal difetto, con:

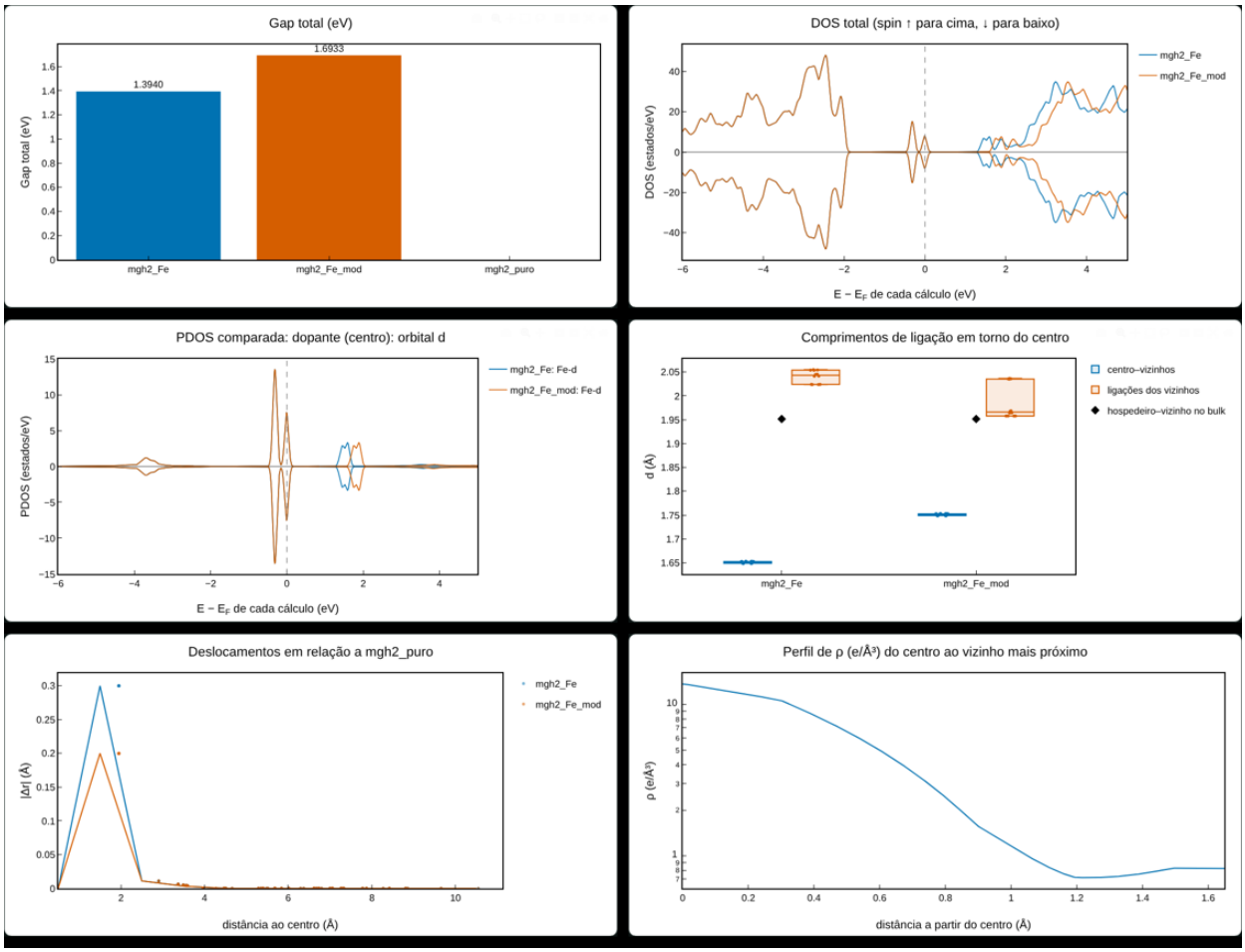
- **indicatori:** ΔN, accumulo, svuotamento e carica ridistribuita ½∫|Δ|; raggi del 50% e del 90%; punti di massimo accumulo e svuotamento; dipolo della ridistribuzione (\(\mathbf p=\int(\mathbf r-\mathbf r_c)\,\Delta\rho\,dV\), in e·Å e debye); variazione del momento;
- **legami:** ρ minimo di ogni legame drogante–vicino rispetto allo stesso legame dell'ospite nel puro;
- **carica per atomo** nelle due strutture, con gli atomi associati;
- **trittici** ρ(puro) | ρ(difetto) | Δρ, in 2D e in 3D;
- **profilo radiale** ⟨Δ⟩(r) con la carica accumulata \(\Delta Q(r)=\int_0^r\Delta\rho\,4\pi r'^2dr'\);
- **medie planari** lungo a, b e c;
- **profilo lungo il legame.**

Tutto è esportabile per Origin e VESTA.

15. Confronto tra calcoli

Nella scheda **Confronto**, seleziona i calcoli e, se c'è, la struttura pura di riferimento. Ottieni:

- **una tabella con una colonna per calcolo:** energie, E_f, ΔH, ΔΔH, T_d, E_F, gap, $N(E_F)$, polarizzazione, occupazione e momento d, Mulliken, Voronoi, ρ nel punto critico, coordinazione, legami, ⟨λ⟩, σ², spostamenti, ΔV/V, cella e forza residua;
- **grafici:** barre, DOS e PDOS sovrapposte (allineate all'E_F di ogni calcolo), bande affiancate, legami, spostamenti, densità (inclusa Δρ rispetto al riferimento) sullo stesso piano e profili.



Grafici della scheda Confronto (esempio illustrativo).

16. Esportazioni

Output	Formato	Uso
Figure	PNG, JPG, JXL (JPEG XL), WEBP, SVG (scala 3 = 300 dpi a 8×6 pollici)	articoli, tesi
Bande, DOS/PDOS, pesi, sezioni, profili, confronto	`.dat` con TAB e una riga di intestazione	Origin, Excel, gnuplot
Densità	CHGCAR (VASP 5), XSF	VESTA, Bader, XCrySDen
Calcoli di riferimento	`.zip` con `.cell`, `.param`, LEIAME, script	cluster
`.bands` per spin	`seed_up.bands`, `seed_down.bands`	sumo [18] e altri
Rapporti	`.txt`	analisi, difetto, confronto
Citazione	`brumare_citacao.bib`	BrUMaRe, i programmi e i metodi usati

In Origin: trascina il `.dat`; la riga di intestazione diventa il *Long Name* di ogni colonna. Per le bande, la colonna 1 è la X; traccia le altre come linee.

17. Script Python

```
# tutto: bande, DOS/PDOS, analisi, difetto, densità, struttura
python3 brumare.py mgh2_Fe -e Mg,H,Fe
```

```
# difetto con riferimento e termodinamica
python3 brumare.py mgh2_Fe --ref mgh2_puro --mu "Mg=@Mg_hcp,Fe=@Fe_bcc,H=@H_H2" --h-less
 ↪  mgh2_Fe_semH_perto
# generare i calcoli di riferimento
python3 brumare.py mgh2_Fe --gerar-referencias
# densità: galleria di piani, spin, CHGCAR per VESTA
python3 brumare.py mgh2_Fe --planes todos --field spin --chgcar
# contributo del difetto e trasferimento di carica per atomo
python3 brumare.py mgh2_Fe --field diff --subtract mgh2_Fe_dif_puro_fixo.den_fmt
# pacchetto per VESTA: ρ, ρ↑, ρ↓, spin e le differenze (puro − difetto)
python3 brumare.py mgh2_Fe --vesta --subtract mgh2_puro.den_fmt --diff-sign puro-defeito
# testi (--sobre, citazione) in italiano; energie relative a E_F invece di quelle originali
python3 brumare.py mgh2_Fe --idioma it --fermi-ref spin
```

Usa `python3 brumare.py -h` per tutte le opzioni.

18. Formule

DOS, con pesi \(w_k\) e allargamento 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 \(N\) il numero di elettroni per spin: \(E_g=\min_k\varepsilon_{N+1,k}-\max_k\varepsilon_{N,k}\).
Polarizzazione: \(P=\dfrac{N_\uparrow(E_F)-N_\downarrow(E_F)}{N_\uparrow(E_F)+N_\downarrow(E_F)}\).

Distorsione del poliedro [9][10][8]:

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

Qui \(l_0\) è la distanza centro–vertice del poliedro regolare di uguale volume e \(\theta_0\) vale 90° (ottaedro) o 109,47° (tetraedro).

Termodinamica [16]:

\[E_f=E_\mathrm{dif}-E_\mathrm{puro}-\sum_i n_i\mu_i,\qquad\Delta H_f=\frac{E-\sum_i N_i\mu_i}{N_\mathrm{H
T_d=\frac{\Delta H}{\Delta S},\qquad \mu_\mathrm{H}=\tfrac12E(\mathrm{H}_2) \]

In E_f, \(n_i>0\) indica atomi aggiunti. ΔH è per mole di H_2 e il ΔS standard vale 130,7 J/(mol·K).

Densità: CASTEP e VASP scrivono \(\rho V\). BrUMaRe usa \(\rho\) in e/Å³, con \(\int\rho\,dV=N_e\), \(\zeta=(\rho_\uparrow-\rho_\downarrow)/\rho\) e \(\Delta\rho=\rho_A-\rho_B-\rho_C\). Nella partizione di Voronoi radicale, ogni punto va all'atomo che minimizza \(|\mathbf r-\mathbf R_a|^2-r_a^2\), con i raggi covalenti di Cordero [11].

18b. Teoria completa ed esempi

Tutte le grandezze calcolate da BrUMaRe, con l'equazione usata, e un esempio reale per ogni programma, per verificare che il tuo risultato abbia senso.

Unità e lettura di ogni programma

Programma	Cosa viene letto	Conversione
CASTEP	`.bands` (Ha), `.pdos_bin`, `.castep`, `.den_fmt` (ρV)	\(1\,\mathrm{Ha}=27{,}211386\,\mathrm{eV}\) \(1\,\mathrm{Bohr}=0{,}529177\,\text{Å}\)
VASP	`vasprun.xml` (eV), proiezioni PAW, `CHGCAR` (ρV)	energie già in eV; \(\rho=\mathrm{CHGCAR}/V\)
SIESTA	`.bands`, `.EIG` (eV), `.PDOS` già calcolata, `.RHO` (e/Bohr³)	\(\rho\,[\mathrm{e/\text{Å}^3}]=\rho\,[\mathrm

Programma	Cosa viene letto	Conversione
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	output `.out`: orbitali, energia, geometria, cariche	molecola: un solo ”punto k”; DOS da gaussiane sui livelli

Bande, gap e massa efficace

Con \(N_s\) elettroni nello spin \(s\), l’ultima banda occupata è la \(N_s\) e la prima vuota è la \(N_s+1\): \(E_\mathrm{VBM}=\max_k\varepsilon_{N_s,k}\), \(E_\mathrm{CBM}=\min_k\varepsilon_{N_s+1,k}\) e \(E_g=E_\mathrm{CBM}-E_\mathrm{VBM}\). Nelle molecole (ORCA), lo stesso criterio dà il **gap HOMO–LUMO**.

La **massa efficace** deriva da un fit parabolico attorno all’estremo, lungo il percorso:

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

In un vertice (come Γ), si dà una massa per ogni direzione del percorso. Viene calcolata solo quando E_F è nel gap e il percorso è continuo.

DOS, PDOS e livello di 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 è sempre il valore scritto dal programma. Per impostazione predefinita, l’asse mostra le energie originali e una linea tratto-punto segna E_F; la finestra E min/E max è contata a partire da E_F. La polarizzazione è definita solo quando \(N_\uparrow+N_\downarrow>0{,}05\) stati/eV.

Centro della banda d: \(\varepsilon_d=\int E\,g_d(E)\,dE\big/\int g_d(E)\,dE\), fino a E_F (occupata) o su tutta la finestra.

Zona di Brillouin

La zona è costruita dai piani di Bragg k·G = |G|²/2 su una base reciproca ridotta (LLL); il volume è verificato con (2π)³/V e il tipo di reticolo è riconosciuto dalla forma della zona.

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

Correzione del gap (forbice)

I funzionali LDA e GGA (come PBE) sottostimano il gap perché il gap di Kohn–Sham non è il gap fondamentale: manca la discontinuità della derivata del funzionale di scambio e correlazione e c’è l’errore di delocalizzazione. BrUMaRe offre una correzione in post-elaborazione: la **forbice** sposta rigidamente le bande non occupate (\(n>N_s\)) di \(\Delta\), senza cambiare quelle occupate né E_F. \(\Delta\) può essere indicato, calcolato da un gap di riferimento (sperimentale, HSE06 o GW) o stimato con il modello empirico PBE → G_0W_0 di Morales-García, Valero e Illas (2017), adattato su 66 solidi.

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

Limiti: la forbice non corregge la dispersione delle bande, le masse efficaci né la posizione dei livelli di difetto vuoti nel gap; il modello empirico vale per PBE (non LDA), richiede un gap non nullo e sbaglia di

qualche decimo di eV (Si: 1,74 eV stimato contro 1,17 eV sperimentale). Nelle supercelle con difetto, preferisci il Δ del materiale puro. Per una correzione vera, rifai il calcolo con HSE06, rSCAN o DFT+U. Da riga di comando: `--gap-corr mvi`, `--gap-corr ref --gap-ref 1.17` o `--gap-corr tesoura --tesoura 0.5`.

Cariche: Mulliken, Voronoi e Bader

- **Mulliken** (CASTEP e ORCA): letta dall'output del programma; carica $q_a=Z_a-N_a$.
- **Voronoi:** $N_a=\int_{V_a}\rho\,dV$, con V_a i punti più vicini all'atomo a (o, nella versione radicale, quelli che minimizzano $|\mathbf r-\mathbf R_a|^2-r_a^2$).
- **Bader** [14]: ogni punto della griglia segue il gradiente di ρ fino a un massimo (algoritmo su griglia di Henkelman); i bacini che terminano sullo stesso atomo sommano N_a. Momento magnetico: $m_a=\int_{V_a}(\rho_\uparrow-\rho_\downarrow)\,dV$ in μ_B. Da riga di comando, i bordi dei bacini sono raffinati con il metodo *near-grid* (Tang, Sanville e Henkelman, 2009), che segue il gradiente vero di ρ ed elimina la distorsione della griglia; il risultato differisce dall'implementazione di riferimento (pybader) di meno di 0,001 e per atomo in media.

Difetto, distorsione e termodinamica

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

Densità e differenza di densità

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

Esempi reali (uno per programma)

Risultati ottenuti con file di output reali; usali per verificare l'installazione.

Programma e sistema	Comando	Risultato
CASTEP · MgH_2:Fe (supercella di 162 atomi, spin)	`brumare mgh2_Fe -e Mg,H,Fe`	E_F = 1,837 eV; gap totale 1,394 eV, indiretto M→R; Fe–H 1,649–1,653 Å
VASP · Si (bande in modalità linea)	`brumare Si_bands/`	gap 0,614 eV indiretto (Γ→vicino a X); m^*_e = 0,94 m_e; m^*_h(Γ) = 0,32 m_e
VASP · Fe_2O_3 ferromagnetico (LDA+U)	`brumare Fe0_ldau/`	56 elettroni ↑ e 36 ↓: momento 20 μ_B (4 Fe^{3+} ad alto spin)
SIESTA · $SrTiO_3$	`brumare SrTiO3`	gap 2,25 eV indiretto R→Γ; O 2p nella valenza; Ti 3d t_{2g}/e_g nella conduzione; ∫ρ = 40,000 e
Quantum ESPRESSO · Si	`brumare cartella_con_xml/`	gap 1,32 eV tra i 2 punti k del test (griglia grossolana)
ORCA · divinilbenzene (molecola)	`brumare dvb_sp.out`	gap HOMO–LUMO 5,18 eV; cariche di Mulliken e Löwdin
Confronto tra programmi	`brumare --comparar mgh2_Fe,Si_bands/,SrTiO3`	tabella `comparacao.dat`, DOS sovrapposte, bande affiancate e `comparacao_citacao.bib`

19. Avvertenze e limiti

- **La DOS del percorso delle bande** serve solo a illustrare; per i numeri, usa una griglia densa.
- **Gap e bordi** vengono solo dai punti k del percorso.

- **Le componenti m e t_{2g}/e_g** sono negli assi cartesiani della cella.
- **Le energie a 0 K** non includono l'energia di punto zero; T_d è una stima per confrontare tendenze.
- **Stessi parametri:** confronta solo calcoli con lo stesso funzionale, cutoff, pseudopotenziali e U.
- **Le cariche di Voronoi** sono stime; per valori quantitativi, usa Bader.
- **Δρ con griglie o volumi diversi** viene ricampionata. L'ideale sono griglie identiche, con `dif_puro_fixo`.

20. Come citare

Se BrUMaRe ha aiutato il tuo lavoro, cita il software e, quando opportuno, la tesi triennale e magistrale dell'autore. Cita anche CASTEP [1] (o VASP o SIESTA) e VESTA [15], se lo hai usato. Il pulsante **Cita (.bib)** dello strumento scarica un `.bib` con esattamente ciò che hai usato. Download: brumare.bib · CITATION.cff · tutorial in PDF · sorgente LaTeX (portoghese).

ABNT (NBR 6023)

Le citazioni sono mantenute nella lingua originale, così come pubblicate.

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. Riferimenti

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.2005.04.010
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.