

BrUMaRe

Brillouin-zone Utilities for Materials Research

Guia completo do BrUMaRe

Brillouin-zone Utilities for Materials Research

Bandas, DOS, PDOS, densidade de carga, defeitos e termodinâmica a partir de cálculos 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

Versão 1.3.0 · GPL-3.0-or-later

[1]Agradecimento a **Benedet, R. O.** — sem ela, isso nunca teria acontecido.

Sumário

1. Visão geral

O **BrUMaRe** lê as saídas do CASTEP [1], do VASP e do SIESTA e produz, para qualquer material e qualquer átomo:

- a estrutura de bandas, a DOS e a PDOS, com spin up e down;
- as bandas projetadas por orbital;
- a análise da estrutura local de defeitos (vacância, substitucional ou intersticial) e da distorção que eles causam;
- a termodinâmica de formação e de dessorção de hidrogênio;
- a densidade de carga total e polarizada, em 3D, 2D e em perfis;
- a comparação lado a lado entre vários cálculos.

Há duas formas de uso, que fazem a mesma análise:

	Site (navegador)	Script Python (cluster)
Como usar	arraste os arquivos; ajuste tudo na tela	`python3 brumare.py seed`
Instalação	nenhuma; os arquivos não saem do seu computador	Python 3.8+, numpy e matplotlib
Saídas	figuras PNG/SVG, `.dat` para o Origin, CHGCAR/XSF para o VESTA, `.zip` de cálculos, relatórios `.txt`	as mesmas, em `seed_plots/`

> **Princípio central:** a energia de Fermi nunca é recalculada. O valor usado é exatamente o que o CASTEP escreveu no `.bands`, para cada spin; por padrão, as bandas e a DOS ficam nas energias originais e uma linha traço-ponto marca E_F; também dá para escolher $E - E_F$.

Formas de usar o BrUMaRe

O nome **BrUMaRe** junta **Bru**no **Ma**cedo e **Re**nata Benedet, e é também o acrônimo de **Br**illouin-zone **U**tilities for **Ma**terials **Re**search. Dentro dele está *bruma*, névoa: a nuvem eletrônica que o programa mostra. A mesma análise está disponível de quatro formas:

Forma	Para quem	Como começar
Página web	análise interativa, sem instalar nada	abra brunohdmacedo.tech/brumare e arraste os arquivos
Aplicativo de computador	a **mesma interface** desta página, numa janela, sem internet	`pip install "brumare[gui]"` e `brumare-gui`
Programa para Windows	o mesmo aplicativo, para quem não usa Python	instalador `BrUMaRe-Setup.exe` na página de versões
Linha de comando	cluster e scripts	`pip install brumare` ou o `brumare.py`; depois `brumare mgh2_Fe`

O aplicativo de computador e o `.exe` abrem esta mesma interface, com as mesmas abas e exportações, usando bibliotecas embutidas: funcionam offline. A linha de comando também faz a **comparação** (`brumare --comparar A,B,C`) e o **relatório da diferença de densidade** (`--field diff`). Todas as formas têm uma parte **Sobre**, com nome, versão, autor, links e como citar; na linha de comando, use `brumare --sobre`.

Programas suportados: CASTEP, VASP e SIESTA

O BrUMaRe lê as saídas dos três programas e converte tudo para o mesmo formato interno. Bandas, DOS, PDOS, análise eletrônica, defeitos, termodinâmica, densidade e comparação funcionam igual para os três, e dá para comparar cálculos de programas diferentes na mesma tabela. A energia de Fermi é sempre a que o programa escreveu.

Programa	Arquivos	Como gerar
CASTEP	`seed.bands`, `.pdos_bin`, `.castep`, `.cell`, `.den_fmt`	seção 2 deste tutorial
VASP	a **pasta** do cálculo: `vasprun.xml`, `KPOINTS`, `CHGCAR` (e `POSCAR`/`CONTCAR`)	`LORBIT = 11` (projeções), `ISPIN = 2` (spin), `LCHARG = .TRUE.` (densidade); `KPOINTS` em modo de linha para as bandas
SIESTA	`SystemLabel.bands`, `.EIG`, `.KP`, `.PDOS`, `.STRUCT_OUT` ou `.XV`, `.RHO` e a saída `.out`	`%block BandLines` (ou `BandPoints`), `%block ProjectedDensityOfStates`, `SaveRho true`, `Spin polarized`

Como carregar:

- **No navegador:** arraste a pasta inteira ou use **Abrir pasta**. No VASP, o nome da pasta vira o nome do cálculo, porque os arquivos têm nomes fixos. Sem pasta, renomeie os arquivos como `nome.vasprun.xml`, `nome.KPOINTS` e assim por diante.
- **No Python:** `brumare pasta_do_vasp/`, `brumare SystemLabel` (SIESTA) ou simplesmente `brumare` dentro da pasta. Na interface gráfica, escolha a pasta e o cálculo na lista.

O que muda em cada programa:

- **VASP:**
  - As projeções cobrem só as esferas PAW em volta dos átomos, então a soma da PDOS fica abaixo da DOS total. Isso é normal.
  - Num cálculo de bandas não autoconsistente, o próprio VASP recomenda usar o E_F do cálculo autoconsistente: carregue os dois e escolha o autoconsistente em *DOS a partir de*.
  - Em cálculos não colineares, só a parte total das projeções é usada.
- **SIESTA:**
  - O `.PDOS` traz a PDOS já calculada pelo SIESTA, com as camadas *n*, *l* e *m* e o alargamento escolhido no `.fdf`. Ela é usada diretamente.
  - Como não há pesos por banda, não existem bandas projetadas.
  - Com o `.bands` e o `.EIG` juntos, as bandas vêm do caminho e a DOS da malha autoconsistente, escolhida sozinha.
- **Só no CASTEP:** a população de Mulliken e o gerador de cálculos de referência, que escreve `.cell` e `.param`.

2. Preparar o cálculo no CASTEP

Palavras-chave do `.param` que geram tudo o que a ferramenta usa:

```
TASK                   : SPECTRAL          ! ou GeometryOptimization, SinglePoint
SPECTRAL_TASK          : BANDSTRUCTURE     ! DOS para uma malha densa
SPIN_POLARIZED         : TRUE
PDOS_CALCULATE_WEIGHTS : TRUE              ! gera o .pdos_bin (PDOS e bandas projetadas)
POPN_CALCULATE         : TRUE              ! Mulliken e ligações no .castep
WRITE_FORMATTED_DENSITY : TRUE             ! gera o .den_fmt (densidade de carga e de spin)
```

O caminho de bandas vai no `.cell`, em `%BLOCK SPECTRAL_KPOINT_PATH` [5]. Para uma DOS quantitativa, rode um segundo cálculo com `SPECTRAL_TASK : DOS` e uma malha Monkhorst–Pack densa [3]; depois indique esse cálculo em *DOS a partir de*.

Arquivo	Para quê
`seed.bands`	autovalores, E_F de cada spin, pesos dos k-pontos e célula: bandas, DOS e gap
`seed.pdos_bin`	peso de cada orbital em cada banda e k-ponto: PDOS e bandas projetadas
`seed.castep`	camadas (2p, 3d…), orbitais m, Mulliken [6][7], ligações, energias, forças, Z de valên
`seed.cell`	ordem das espécies, estrutura do defeito, base para gerar as referências
`seed.den_fmt`, `.cube`, `CHGCAR`	densidade de carga e de spin

3. Abrir os arquivos

1. Abra a ferramenta e arraste os arquivos para a área tracejada, ou clique em **Abrir arquivos**.
2. **Cada seedname é um cálculo.** Você pode carregar vários de uma vez: o defeito, a estrutura pura, as referências elementares e outros dopantes.
3. Use **×** ao lado de um cálculo para removê-lo, ou **Limpar dados** para recomeçar.
4. O botão ☀/☾ troca o tema; a escolha vale também para o portfólio.

4. Bandas

A aba **Bandas** mostra spin up e down sobrepostos, lado a lado ou só um deles. Os rótulos dos pontos de alta simetria são detectados para redes cúbica, tetragonal, ortorrômbica e hexagonal, ou digitados em *Rótulos dos pontos k* (por exemplo `G,X,M,G,Z,R,A,Z`).

Por padrão, o eixo de energia mostra as energias originais, com uma linha traço-ponto e o valor de E_F; a referência também pode ser o E_F de cada spin ou um E_F comum ($E - E_F$).

5. DOS e PDOS

A DOS é a soma de gaussianas sobre as bandas e os k-pontos, com o alargamento σ escolhido. A PDOS pode ser separada em cinco níveis:

Nível	Exemplo
Elemento	Mg, H, Fe
Orbital l	Fe-s, Fe-p, Fe-d
Camada (n, l) do pseudopotencial	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 átomos individuais	Fe 3d t_{2g}; Fe1, H25

A aba **Bandas + DOS** põe os dois gráficos lado a lado, no mesmo eixo de energia.

6. Bandas projetadas

Nas bandas projetadas, o tamanho de cada ponto é proporcional ao peso do orbital naquela banda e naquele k-ponto. Elas usam as projeções escolhidas na seção *Projeção*, em painéis separados ou sobrepostos.

7. Análise eletrônica

A aba **Análise** reúne, para cada spin:

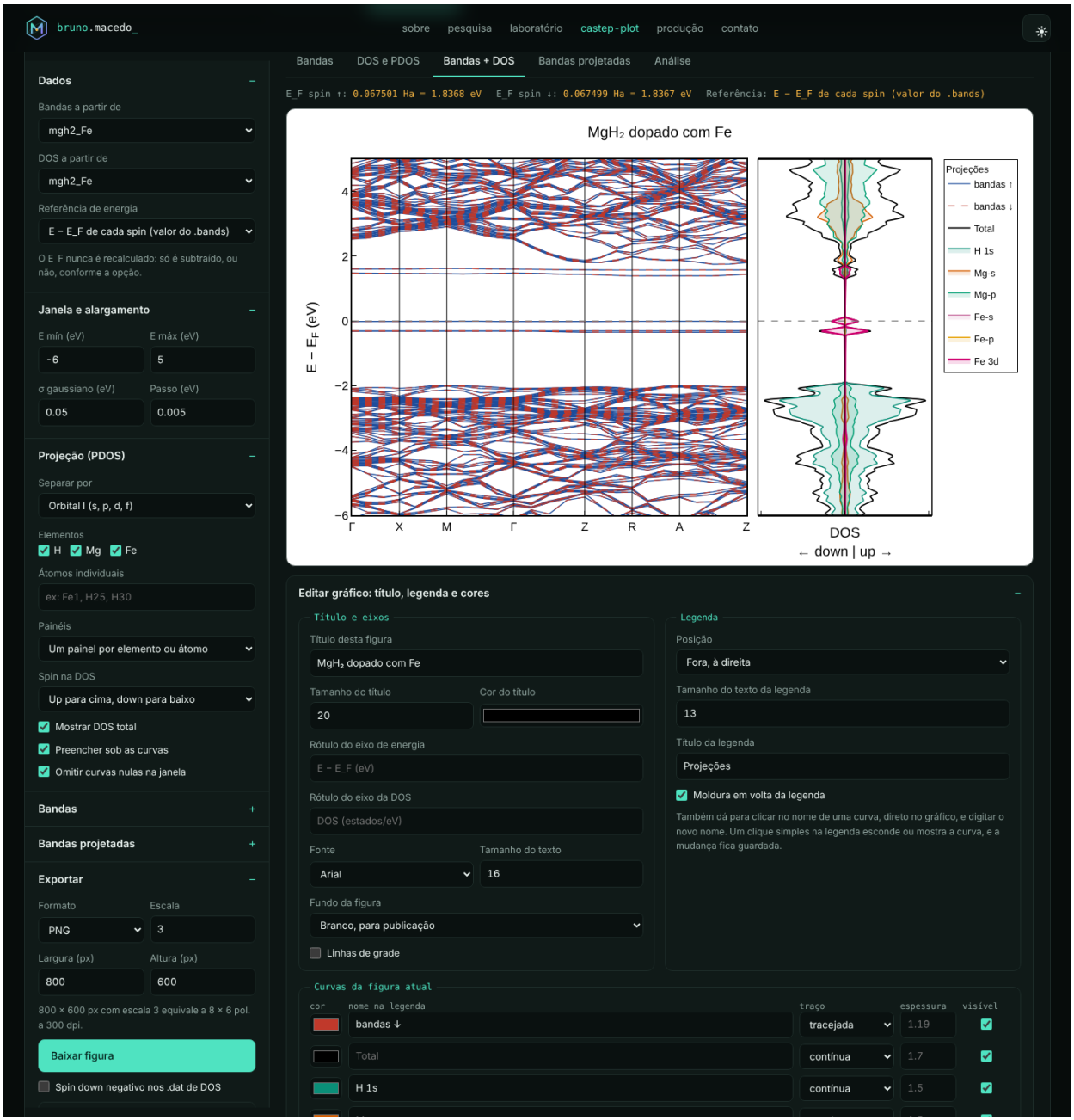
- E_F em Ha e em eV;
- VBM e CBM, definidos pela contagem de elétrons (banda N e N+1), e o gap direto ou indireto com os k-pontos;
- se E_F cai dentro de alguma banda;
- $N(E_F)$ e a polarização de spin;
- o spin integrado;
- as ocupações integradas da PDOS e o centro da banda d;
- Mulliken por espécie e por átomo;

- as ligações do dopante.

8. Editor de gráfico

Logo abaixo de cada figura fica o painel **Editar gráfico: título, legenda e cores**:

- **Título e eixos:** título, tamanho, cor, rótulos dos eixos, fonte e fundo (branco para publicação ou cores do site).
- **Legenda:** posição, tamanho, título e moldura.
- **Curvas:** para cada curva, cor, nome na legenda, traço, espessura e visibilidade.
- **Direto no gráfico:** clique num nome da legenda para editá-lo. As edições valem em todas as abas.



Editor de gráfico.

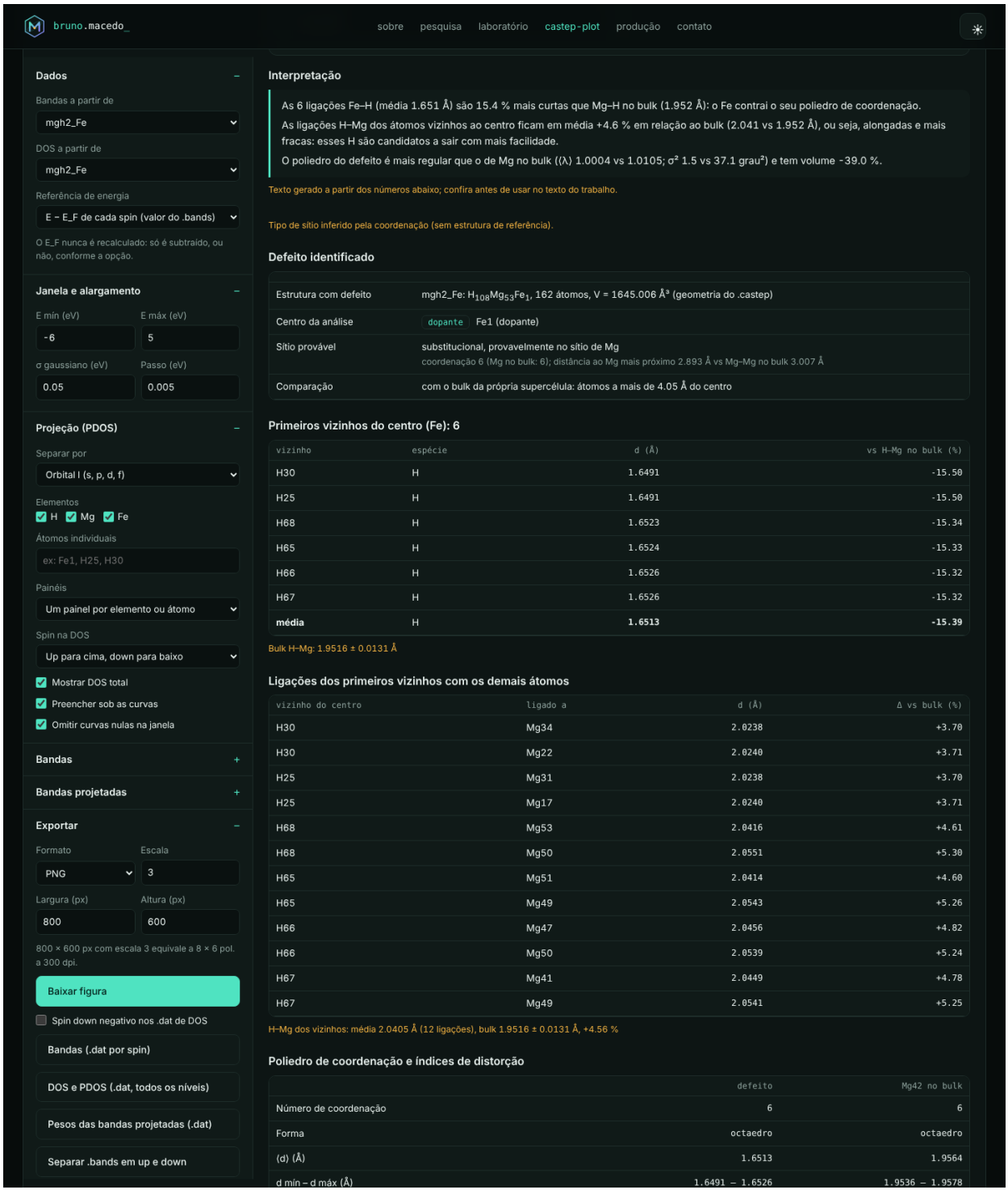
9. Defeito e distorção

A aba **Defeito e termodinâmica** identifica o defeito de duas formas:

- **Com a estrutura pura de referência:** cada átomo é casado com o seu sítio, com condições periódicas, e o tipo (vacância, substitucional ou intersticial) é encontrado sozinho.
- **Sem referência:** o defeito é comparado com o ”bulk” da própria supercélula, isto é, com os átomos longe dele.

São calculados:

- **primeiros vizinhos:** cada ligação X–H, por exemplo, contra a referência e contra Mg–H no bulk;
- **ligações dos vizinhos** (por exemplo H–Mg);
- **índices de distorção do poliedro:** Baur [9], ECoN [10], elongação quadrática ⟨λ⟩ e variância angular σ^2 [8], volume e ângulos;
- **segunda camada;**
- **com a referência:** o campo de deslocamentos e o raio de perturbação.



Interpretação automática e tabelas da aba Defeito e termodinâmica.

10. Termodinâmica

Os potenciais químicos μ_i são a energia por átomo das referências elementares, calculadas com os mesmos parâmetros: Mg hcp, Fe bcc e \(\mu_\mathrm{H}=\tfrac12E(\mathrm{H_2})\). Ao carregar os `.castep` dessas referências, eles entram sozinhos.

São calculados:

- a energia de formação do defeito [16][17];
- a entalpia de formação do hidreto por mol de H_2, e o efeito do defeito $\Delta\Delta H$;
- a temperatura de dessorção por van 't Hoff, com $\Delta S \approx$ entropia padrão do H_2 gasoso [19];
- a energia de remoção de H;
- a capacidade gravimétrica.

As fórmulas estão na seção 18.

11. Gerar os cálculos de referência

Em **Gerar os cálculos de referência a partir deste .cell**, a ferramenta escreve `.cell` e `.param` com o mesmo funcional, corte, spin, tolerâncias e pseudopotenciais do seu cálculo:

Cálculo	Uso
`seed_puro`	estrutura pura (relaxar)
`seed_dif_puro_fixo`	hospedeiro puro **na geometria do defeito** (single point): Δρ sem dipolos de
`seed_dif_sem_X`, `seed_dif_so_X`	sem o dopante e só o dopante, na mesma célula (single point): densidade de
`seed_semH_perto`, `seed_semH_longe`	energia de remoção de H perto e longe do defeito
`Mg_hcp`, `Fe_bcc`, `H_H2`…	potenciais químicos μ

As supercélulas usam exatamente a mesma malha k do defeito. As referências elementares usam a mesma densidade de pontos k.

12b. Zona de Brillouin e caminho k

A aba **Zona de Brillouin** calcula a 1.ª zona (a célula de Wigner–Seitz da rede recíproca) de qualquer cristal, encontra os pontos de alta simetria, monta o caminho para as bandas e gera as entradas prontas para o cálculo.

1. **Escolha a estrutura:** um cálculo carregado, um dos exemplos (Si, Cu, Fe, Mg, rutilo, MgH_2…) ou a rede à mão (a, b, c, α, β, γ ou os três vetores).
2. **Tolerância de simetria:** com "Simetrizar a rede", ângulos e comprimentos quase iguais são ajustados (padrão 0,5° e 0,5%), como faz o SeeK-path. Uma célula relaxada com γ = 89,75° passa a ser tratada como tetragonal; os ajustes aparecem na tela.
3. **Densidade do caminho e Δk:** definem o número de pontos em cada segmento e as malhas Monkhorst–Pack sugeridas ($n_i = \lceil |b_i|/\Delta k \rceil$).
4. **Resultado:** zona em 3D (volume, arestas, pontos, caminho e b_1, b_2, b_3), tipo de rede, volumes, vetores, tabela de pontos (fracionários e cartesianos), comprimentos dos segmentos e malhas.
5. **Entradas prontas:** CASTEP (`SPECTRAL_KPOINT_PATH` e `KPOINTS_MP_GRID`), VASP (`KPOINTS` em modo linha), Quantum ESPRESSO (`K_POINTS crystal_b`), SIESTA (`BandLines`) e JSON, com botões Copiar e Baixar.
6. **Linha de comando:** `brumare --zona-brillouin "fcc 5.431"` ou `brumare seed --zona-brillouin` gravam o relatório, os arquivos de entrada, o JSON e a figura.

Simetria e estruturas. Com átomos (cálculo carregado, arquivo CIF/POSCAR/.cell/XSF/QE/XYZ, número do COD ou a **biblioteca com 51 materiais da literatura**), a aba identifica o **grupo espacial** com o moyo, sucessor do spglib (o mesmo usado pelo SeeK-path): número e símbolos de Hermann–Mauguin e Hall, Pearson, sistema, rede de Bravais, classe pontual, operações, inversão e as posições de Wyckoff de cada átomo. A zona e os pontos passam a usar a **célula primitiva**

padronizada, que pode ser exportada (e também a convencional) em POSCAR, .cell, QE e CIF. Com a estrutura, **todas as 14 redes de Bravais** (os 25 casos de Setyawan e Curtarolo, de CUB a TRI) recebem os pontos e caminhos padronizados, conferidos contra o pymatgen; sem átomos, as redes de baixa simetria recebem um caminho automático. Na linha de comando: `brumare --estrutura arquivo.cif`.

> As coordenadas fracionárias estão na base recíproca da **célula escolhida**: use a mesma célula no cálculo. Em supercélulas, a zona é menor e as bandas ficam dobradas; para o caminho padrão do material, use a célula primitiva. Redes cúbicas, CFC, CCC, hexagonais, tetragonais e ortorrômbicas recebem os rótulos e caminhos de Setyawan e Curtarolo (2010); nas de baixa simetria, o caminho é automático (Γ até o centro de cada face) e o SeeK-path (Hinuma et al., 2017) é recomendado.

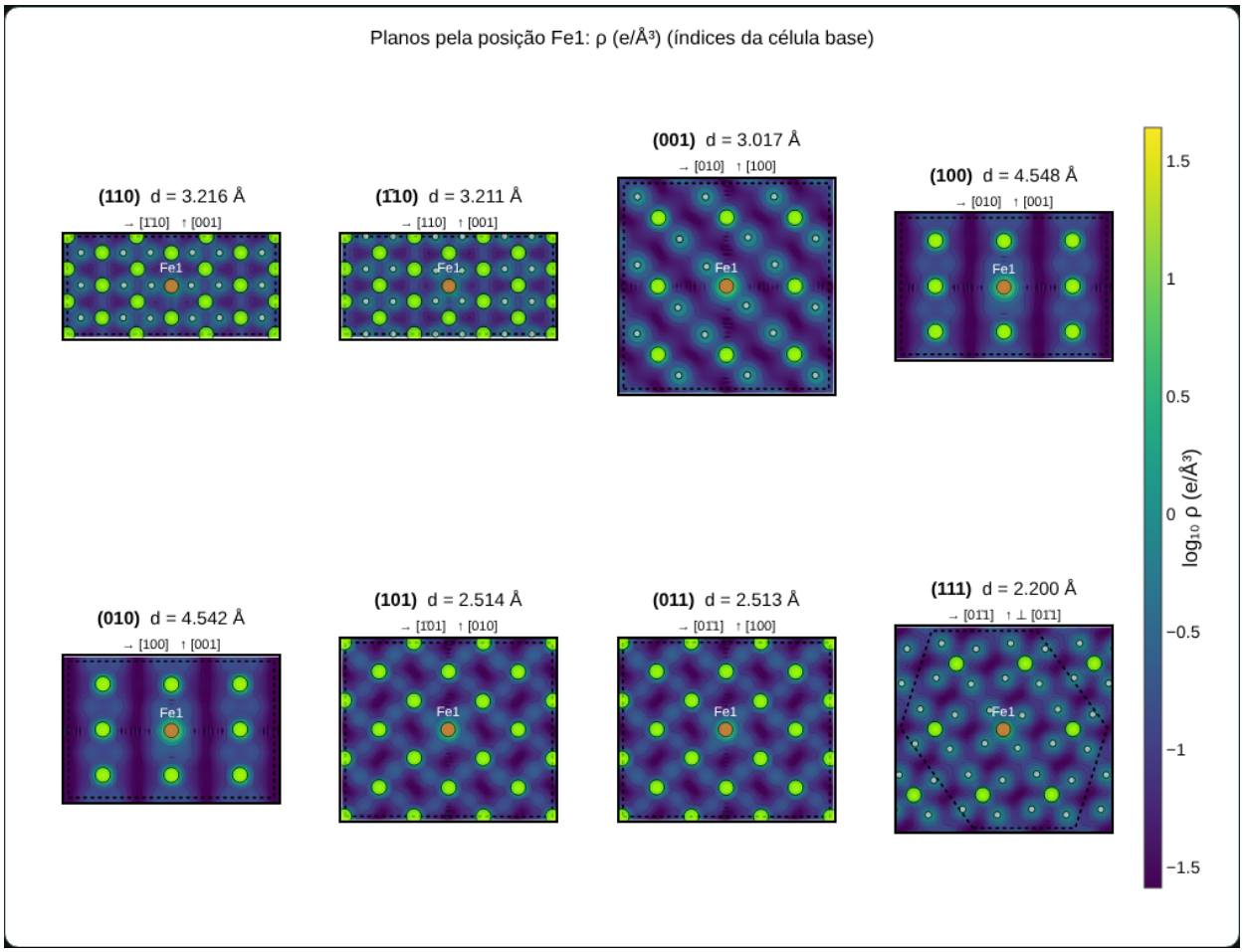
12. Densidade de carga

Na aba **Estrutura 3D e densidade**, as grandezas disponíveis são ρ total, $\rho\uparrow$, $\rho\downarrow$, $\rho\uparrow - \rho\downarrow$, $|\rho\uparrow - \rho\downarrow|$, $\zeta = (\rho\uparrow - \rho\downarrow)/\rho$ e $\Delta\rho$.

- **3D:** isosuperfície ajustável, com átomos, ligações e célula.
- **2D:** cortes por um plano.
- **Perfil:** densidade ao longo de uma ligação, com o mínimo que aproxima o ponto crítico de ligação.
- **Cargas e momentos por átomo:** partição de Voronoi [12], comum ou radical [13], e esfera em torno do defeito.
- **Para o VESTA** [15]: exporte CHGCAR (formato VASP 5 com os elementos, ρ·V) ou XSF. O CHGCAR também serve para o programa `bader` [14].

13. Planos (h k l), galeria e célula

- **Índices da célula base:** a ferramenta detecta a multiplicidade da supercélula (por exemplo 3×3×3 do rutilo MgH_2), e os índices são os do material.
- **Eixos naturais:** os eixos do corte seguem direções da rede; no (110), horizontal $[\bar{1}10]$ e vertical [001].
- **Seção inteira:** o corte cobre toda a seção da supercélula, com o contorno da célula.
- **Varredura:** um controle desloca o plano ao longo da normal.
- **Galeria:** mostra (110), $(\bar{1}10)$, (001), (100), (010), (101), (011) e (111) lado a lado.
- **Painel da célula:** densidade, capacidade de H, coordenação, distâncias por par e espaçamentos d_{hkl}.



Galeria de planos pelo dopante, com a densidade de um CHGCAR real.

14. Contribuição do defeito: Δ

Para ver só o efeito do defeito, escolha **Grandeza → contribuição do defeito** e, em *Subtrair ρ(B)*, a densidade do material puro (ela é escolhida sozinha quando o nome contém ”puro”). Há três formas, da mais simples à mais limpa:

1. **ρ(defeito) − ρ(puro relaxado):** inclui o efeito eletrônico e a relaxação. Aparecem dipolos em torno dos átomos que se moveram.
2. **ρ(defeito) − ρ(puro na geometria do defeito)**, com o `seed_dif_puro_fixo`: mesma grade e mesmas posições. Mostra só a troca do hospedeiro pelo dopante.
3. **ρ(defeito) − ρ(sem o dopante) − ρ(só o dopante)**, com B e C: a **densidade de ligação** do dopante, isto é, a redistribuição de carga ao formar as ligações.

Se as grades forem diferentes, a densidade subtraída é reamostrada na grade do defeito. A ferramenta mostra:

- os elétrons ganhos e perdidos e o saldo;
- ∫Δρ em esferas em volta do dopante;
- a **transferência de carga por átomo** (∫Δρ na célula de Voronoi de cada átomo).

Componentes e sentido. A diferença pode ser feita no total (Δρ), em cada spin (Δρ↑, Δρ↓) e na magnetização, Δ(ρ↑ − ρ↓). Em *Sentido da diferença*, escolha ρ(defeito) − ρ(puro) ou ρ(puro) − ρ(defeito). Em vermelho ficam os valores positivos e em azul os negativos. Use *Limite da escala de cor* ± para realçar a redistribuição fraca nos vizinhos.

3D em volta do defeito. Em *Região 3D*, uma caixa de ±3 a ±6 Å centrada no dopante mostra os lóbulos de Δρ com as ligações.

Comparação e VESTA. Na aba Comparação, a diferença de cada defeito contra a referência aparece

em 3D, lado a lado, e em 2D no mesmo plano. O botão **Exportar para o VESTA: todos os cálculos** gera um `.zip` com uma pasta por estrutura. Cada pasta tem os CHGCARs de ρ, ρ↑, ρ↓, ρ↑ − ρ↓ e das quatro diferenças, com os elementos e as posições corretos, mais um guia com a faixa de valores e o passo a passo no VESTA.

Aba Diferença de densidade

Um relatório dedicado à redistribuição de carga causada pelo defeito, com:

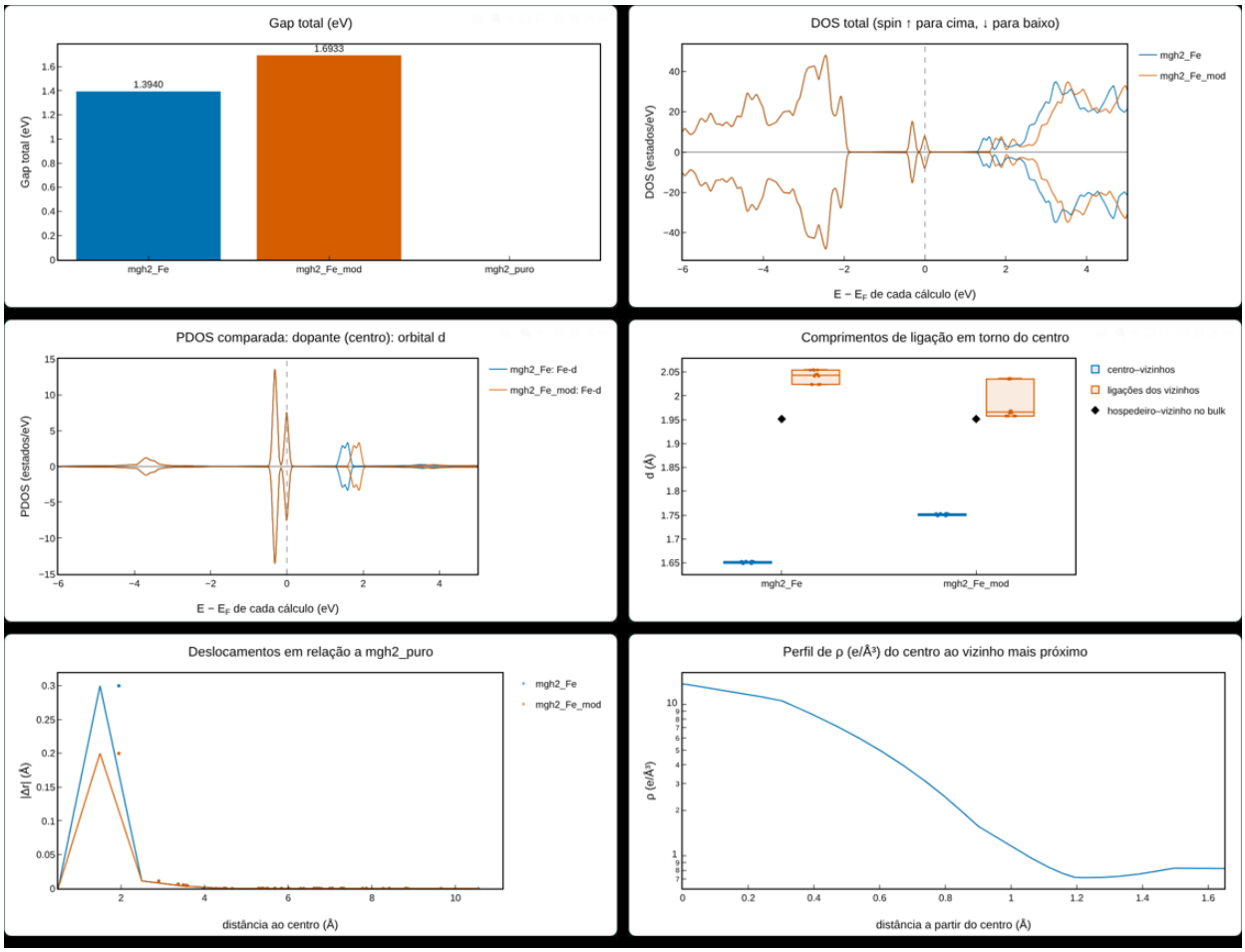
- **indicadores:** ΔN, acúmulo, depleção e carga redistribuída ½∫|Δ|; raios de 50% e 90%; pontos de máximo acúmulo e depleção; dipolo da redistribuição (\(\mathbf p=\int(\mathbf r-\mathbf r_c)\,\Delta\rho\,dV\), em e·Å e Debye); variação do momento;
- **ligações:** ρ mínimo de cada ligação dopante–vizinho contra a mesma ligação do hospedeiro no puro;
- **carga por átomo** nas duas estruturas, com os átomos casados;
- **trípticos** ρ(puro) | ρ(defeito) | Δρ, em 2D e em 3D;
- **perfil radial** ⟨Δ⟩(r) com a carga acumulada \(\Delta Q(r)=\int_0^r\Delta\rho\,4\pi r'^2dr'\);
- **médias planares** ao longo de a, b e c;
- **perfil ao longo da ligação.**

Tudo é exportável para o Origin e o VESTA.

15. Comparação entre cálculos

Na aba **Comparação**, marque os cálculos e, se houver, a estrutura pura de referência. Você obtém:

- **uma tabela com uma coluna por cálculo:** energias, E_f, ΔH, ΔΔH, T_d, E_F, gaps, $N(E_F)$, polarização, ocupação e momento d, Mulliken, Voronoi, ρ no ponto crítico, coordenação, ligações, ⟨λ⟩, σ^2, deslocamentos, ΔV/V, célula e força residual;
- **gráficos:** barras, DOS e PDOS sobrepostas, bandas lado a lado, ligações, deslocamentos, densidade (inclusive Δρ contra a referência) no mesmo plano e perfis.



Gráficos da aba Comparação (exemplo ilustrativo).

16. Exportações

Saída	Formato	Uso
Figuras	PNG, JPG, JXL (JPEG XL), WEBP, SVG (escala 3 = 300 dpi em 8×6 pol.)	artigos, TCC, dissertação
Bandas, DOS/PDOS, pesos, cortes, perfis, comparação	`.dat` com TAB e uma linha de nomes	Origin, Excel, gnuplot
Densidade	CHGCAR (VASP 5), XSF	VESTA, Bader, XCrySDen
Cálculos de referência	`.zip` com `.cell`, `.param`, LEIAME, script	cluster
`.bands` por spin	`seed_up.bands`, `seed_down.bands`	sumo [18] e outros
Relatórios	`.txt`	análise, defeito, comparação

No Origin: arraste o `.dat`; a linha de nomes vira o *Long Name* de cada coluna. Nas bandas, a coluna 1 é o X; plote as demais como linhas.

17. Script Python

```
# tudo: bandas, DOS/PDOS, análise, defeito, densidade, estrutura
python3 brumare.py mgh2_Fe -e Mg,H,Fe

# defeito com referência e termodinâmica
```

```
python3 brumare.py mgh2_Fe --ref mgh2_puro --mu "Mg=@Mg_hcp,Fe=@Fe_bcc,H=@H_H2" --h-less
 ↪  mgh2_Fe_semH_perto

# gerar os cálculos de referência
python3 brumare.py mgh2_Fe --gerar-referencias

# densidade: galeria de planos, spin, CHGCAR para o VESTA
python3 brumare.py mgh2_Fe --planes todos --field spin --chgcar

# contribuição do defeito e transferência de carga por átomo
python3 brumare.py mgh2_Fe --field diff --subtract mgh2_Fe_dif_puro_fixo.den_fmt

# pacote para o VESTA: ρ, ρ↑, ρ↓, spin e as diferenças (puro − defeito)
python3 brumare.py mgh2_Fe --vesta --subtract mgh2_puro.den_fmt --diff-sign puro-defeito
```

Use `python3 brumare.py -h` para todas as opções.

18. Fórmulas

DOS, com pesos \(w_k\) e alargamento 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, com \(N\) o número de elétrons por spin: \(E_g=\min_k\varepsilon_{N+1,k}-\max_k\varepsilon_{N,k}\).
Polarização: \(P=\dfrac{N_\uparrow(E_F)-N_\downarrow(E_F)}{N_\uparrow(E_F)+N_\downarrow(E_F)}\).

Distorção do poliedro [9][10][8]:

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

Aqui \(l_0\) é a distância centro–vértice do poliedro regular de mesmo volume e \(\theta_0\) é 90° (octaedro) ou 109,47° (tetraedro).

Termodinâmica [16]:

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

No E_f, \(n_i>0\) indica átomos adicionados. O ΔH é por mol de H_2 e o ΔS padrão é 130,7 J/(mol·K).

Densidade: o CASTEP e o VASP gravam \(\rho V\). O BrUMaRe usa \(\rho\) em e/Å³, com \(\int\rho\,dV=N_e\), \(\zeta=(\rho_\uparrow-\rho_\downarrow)/\rho\) e \(\Delta\rho=\rho_A-\rho_B-\rho_C\). Na partição de Voronoi radical, cada ponto vai para o átomo que minimiza \(|\mathbf r-\mathbf R_a|^2-r_a^2\), com os raios covalentes de Cordero [11].

18b. Teoria completa e exemplos

Todas as grandezas que o BrUMaRe calcula, com a equação usada, e um exemplo real de cada programa, para conferir se o seu resultado faz sentido.

Unidades e leitura de cada programa

Programa	O que é lido	Conversão
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), projeções PAW, `CHGCAR` (ρV)	energias já em eV; \(\rho=\mathrm{CHGCAR}/V\)

Programa	O que é lido	Conversão
SIESTA	`.bands`, `.EIG` (eV), `.PDOS` pronta, `.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	saída `.out`: orbitais, energia, geometria, cargas	molécula: um único ”ponto k”; DOS por gaussianas dos níveis

Bandas, gap e massa efetiva

Com \(N_s\) elétrons no spin \(s\), a última banda ocupada é a \(N_s\) e a primeira vazia é a \(N_s+1\): \(E_\mathrm{VBM}=\max_k\varepsilon_{N_s,k}\), \(E_\mathrm{CBM}=\min_k\varepsilon_{N_s+1,k}\) e \(E_g=E_\mathrm{CBM}-E_\mathrm{VBM}\). Em moléculas (ORCA), o mesmo critério dá o **gap HOMO–LUMO**.

A **massa efetiva** vem de um ajuste parabólico em volta do extremo, ao longo do caminho:

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

Num vértice (como Γ), uma massa é dada para cada direção do caminho. Ela só é calculada quando E_F está no gap e o caminho é contínuo.

DOS, PDOS e nível 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 é sempre o valor escrito pelo programa. Por padrão, o eixo mostra as energias originais e uma linha traço-ponto marca E_F; a janela E mín/E máx é contada a partir de E_F. A polarização só é definida quando \(N_\uparrow+N_\downarrow>0{,}05\) estados/eV.

Centro da banda d: \(\varepsilon_d=\int E\,g_d(E)\,dE\big/\int g_d(E)\,dE\), até E_F (ocupada) ou em toda a janela.

Zona de Brillouin

A zona é construída pelos planos de Bragg k·G = |G|²/2 sobre uma base recíproca reduzida (LLL); o volume geométrico é conferido contra (2π)³/V, e o tipo de rede é reconhecido pela forma da zona (número e forma das faces).

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

Correção do gap (tesoura)

Funcionais LDA e GGA (como o PBE) subestimam o gap porque o gap de Kohn–Sham não é o gap fundamental: falta a descontinuidade da derivada do funcional de troca e correlação e há erro de deslocalização. O BrUMaRe oferece uma correção pós-processamento: a **tesoura** desloca rigidamente as bandas desocupadas (\(n>N_s\)) por \(\Delta\), sem mudar as ocupadas nem o E_F. \(\Delta\) pode ser informado, calculado a partir de um gap de referência (experimental, HSE06 ou GW) ou estimado pelo modelo empírico PBE → G_0W_0 de Morales-García, Valero e Illas (2017), ajustado em 66 sólidos.

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

Limites: a tesoura não corrige a dispersão das bandas, as massas efetivas nem a posição de níveis de defeito vazios no gap; o modelo empírico vale para PBE (não LDA), exige gap não nulo e erra algumas décimas de eV (no Si: 1,74 eV estimado contra 1,17 eV experimental). Em supercélulas com defeito, prefira o Δ do material puro. Para corrigir de verdade, refaça o cálculo com HSE06, rSCAN ou DFT+U. Na linha de comando: `--gap-corr mvi`, `--gap-corr ref --gap-ref 1.17` ou `--gap-corr tesoura --tesoura 0.5`.

Cargas: Mulliken, Voronoi e Bader

- **Mulliken** (CASTEP e ORCA): lida da saída do programa; carga $q_a=Z_a-N_a$.
- **Voronoi:** $N_a=\int_{V_a}\rho\,dV$, com V_a os pontos mais próximos do átomo a (ou, na versão radical, que minimizam $|\mathbf r-\mathbf R_a|^2-r_a^2$).
- **Bader** [14]: cada ponto da grade segue o gradiente de ρ até um máximo (algoritmo sobre a grade de Henkelman); as bacias que terminam no mesmo átomo somam N_a. Momento magnético: $m_a=\int_{V_a}(\rho_\uparrow-\rho_\downarrow)\,dV$ em μ_B. Na linha de comando, as bordas das bacias são refinadas pelo método *near-grid* (Tang, Sanville e Henkelman, 2009), que segue o gradiente verdadeiro de ρ e elimina o viés da grade; o resultado difere da implementação de referência (pybader) em menos de 0,001 e por átomo, em média.

Defeito, distorção e termodinâmica

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

Densidade e diferença de densidade

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

Exemplos reais (um por programa)

Resultados obtidos com arquivos de saída reais; use-os para conferir a instalação.

Programa e sistema	Comando	Resultado
CASTEP · MgH_2:Fe (supercélula de 162 átomos, spin)	`brumare mgh2_Fe -e Mg,H,Fe`	E_F = 1,837 eV; gap total 1,394 eV, indireto M→R; Fe–H 1,649–1,653 Å
VASP · Si (bandas em modo de linha)	`brumare Si_bands/`	gap 0,614 eV indireto (Γ→perto 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 elétrons ↑ e 36 ↓: momento 20 μ_B (4 Fe^{3+} de spin alto)
SIESTA · $SrTiO_3$	`brumare SrTiO3`	gap 2,25 eV indireto R→Γ; O 2p na valência; Ti 3d t_{2g}/e_g na condução; ∫ρ = 40,000 e
Quantum ESPRESSO · Si	`brumare pasta_com_xml/`	gap 1,32 eV entre os 2 k-pontos do teste (malha grossa)
ORCA · divinilbenzeno (molécula)	`brumare dvb_sp.out`	gap HOMO–LUMO 5,18 eV; cargas de Mulliken e Löwdin
Comparação entre programas	`brumare --comparar mgh2_Fe,Si_bands/,SrTiO3`	tabela `comparacao.dat`, DOS sobrepostas, bandas lado a lado e `comparacao_citacao.bib`

19. Cuidados e limitações

- **DOS do caminho de bandas** serve só para ilustrar; para números, use uma malha densa.
- **Gap e bordas** vêm só dos k-pontos do caminho.
- **Componentes m e t_{2g}/e_g** estão nos eixos cartesianos da célula.
- **Energias de 0 K** não têm energia de ponto zero; T_d é uma estimativa para comparar tendências.
- **Mesmos parâmetros:** compare só cálculos com o mesmo funcional, corte, pseudopotenciais e U.
- **Cargas de Voronoi** são estimativas; para números quantitativos, use Bader.
- **Δρ com grades ou volumes diferentes** é reamostrado. Grades idênticas, com o `dif_puro_fixo`, são o ideal.

20. Como citar

Se o BrUMaRe ajudou no seu trabalho, cite o software e, quando fizer sentido, o TCC e a dissertação do autor. Cite também o CASTEP [1] e o VESTA [15], se usá-lo. Downloads: brumare.bib · CITATION.cff · tutorial em PDF · fonte LaTeX.

ABNT (NBR 6023)

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. Referências

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.