

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS  
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

Antônio Lenito Soares Júnior

Propriedades Estruturais, Eletrônicas e Mecânicas  
da Bornita, Covelita e Calcocita e de suas  
Superfícies – Um Estudo DFT.

Belo Horizonte

2016

UFMG/ICEEx/DQ. 1.162<sup>a</sup>

T. 523<sup>a</sup>

Antônio Lenito Soares Júnior

Propriedades Estruturais, Eletrônicas e Mecânicas  
da Bornita, Covelita e Calcocita e de suas  
Superfícies – Um Estudo DFT.

Tese apresentada ao Departamento de  
Química do Instituto de Ciências  
Exatas da Universidade Federal de  
Minas Gerais como requisito parcial  
para obtenção do grau de Doutor em  
Ciências - Química

Belo Horizonte

2016

S676p Soares Júnior, Antônio Lenito  
2016 Propriedades estruturais, eletrônicas e mecânicas  
T da bornita, covelita e calcocita e de suas superfícies  
[manuscrito]: um estudo DFT / Antônio Lenito Soares  
Júnior. 2016.  
[xiv], 150 + [76] f. : il.

Orientador: Heitor Avelino de Abreu.  
Coorientador: Hélio Anderson Duarte.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Minas  
Gerais - Departamento de Química.  
Inclui bibliografia e anexos.

1. Físico-química - Teses 2. Sulfetos - Teses 3.  
Bornita - Teses 4. Valência (Química teórica) - Teses  
5. Filmes finos multifolhados - Teses I. Abreu, Heitor  
Avelino de, Orientador II. Duarte, Hélio Anderson,  
Coorientador III. Título.

CDU 043



**"Propriedades Estruturais, Eletrônicas e Mecânicas da Bornita, Covelita e Calcocita e de suas  
Superfícies - Um Estudo DFT"**

**Antônio Lenito Soares Júnior**

Tese aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

Prof. Heitor Avelino de Abreu - Orientador  
UFMG

Prof. Hélio Anderson Duarte - Coorientador  
UFMG

Prof. João Batista Lopes Martins  
UnB

Prof. Alexandre Amaral Leitão  
UFJF

Prof. Wagner da Nova Mussel  
UFMG

Prof. Guilherme Ferreira de Lima  
UFMG

Belo Horizonte, 21 de julho de 2016.

*Esta tese foi orientada pelo  
Prof. Dr. Heitor Avelino de Abreu e  
Co-orientada pelo Prof. Dr. Hélio Anderson Duarte.*

*Aos meus pais Meire e Lenito,  
irmãs Meiriane e Meirilene,  
e esposa Carol.*

# Agradecimentos

Ao povo brasileiro que contribuiu com meus estudos em unidades com excelência de ensino.

Aos meus pais, Lenito e Meire, pela oportunidade do estudo, aos bons e serenos conselhos dados na formação de meu caráter.

Às minhas irmãs, Meiriane e Meirlene, pelo carinho, amor, compreensão e pelas inúmeras ajudas.

A minha esposa, Carol, pelo amor, companheirismo, compreensão e as palavras de incentivo durante toda a minha formação acadêmica.

Aos mais que amigos, irmãos que a vida me proporcionou: Paulo, Silveira, Luiz Felipe, Laís, Tatiana e Aline, obrigado por todo carinho e amizade.

Ao professor Heitor Avelino De Abreu pela orientação, conselhos, comprometimento e dedicação no trabalho e amizade.

Ao professor Hélio Anderson Duarte pela paciente orientação de doutorado, correções, ensinamento, compartilhamento de conhecimento e experiência e por contribuir ativamente na realização do sonho do doutorado sanduíche na Alemanha.

Ao professor Ângelo de Fátima, coordenador do curso de pós-graduação em Química da UFMG. Também as funcionárias Paulete, Lilian e Alessandra e todos os outros funcionários da secretaria da pós-graduação pela ajuda nas questões burocráticas.

Ao doutor Ángel Morales-Garcia pela frutífera colaboração, ensinamentos e por compartilhar grande parte do seu conhecimento.

Aos amigos e companheiros GPQITianos, atuais e antigos, Aline, Mirele, Juliana, Jessyca, Pamela, Mateus, Vinícius, Egon, Fernando, Paulo, Maicon, professor Guilherme, Maurício e professor Cláudio, pela agradável convivência e discussões científicas.

Ao professor Thomas Heine pela recepção e orientação no estágio sanduíche. Aos amigos da *Jacobs University*: Rosalba, Martha, Vladimir, Yandong, Aga, Augusto e demais membros, por um ano de incrível amadurecimento cultural, social e acadêmico, de excelentes discussões científicas.

A todos que não menciono, mas que fazem parte da minha história.

Aos órgãos de fomento CNPq, CAPES, Fapemig e INCT ACQUA pelo apoio financeiro.

# **Resumo**

Embora existam avanços de diversas técnicas experimentais, tais como nas áreas de espectroscopia e microscopia, o conhecimento a nível molecular dos processos de reconstrução e reações em superfícies ainda é limitado e a química teórica tende a contribuir neste contexto. A simulação computacional de sistemas químicos é uma ferramenta auxiliar poderosa para pesquisas, pois proporciona interpretações mais acuradas de resultados experimentais fornecendo informações ao nível molecular do sistema de interesse. Nesta tese são estudados três sulfetos minerais, covelita ( $\text{CuS}$ ), bornita ( $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ ) e calcocita ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ), por simulação computacional através da teoria do funcional de densidade (DFT) sob condições periódicas de contorno. Estes minerais são matérias-primas na obtenção de cobre por processo de lixiviação (juntamente com a calcopirita), sendo também aplicados em diferentes áreas tecnológicas, tais como: célula solares, baterias recarregáveis de  $\text{Li}^+$ , catalisadores, biossensores e sensores de gás. Um dos processos de obtenção de cobre é a partir de processos hidrometalúrgicos a partir do mineral calcopirita, mineral este que é a fonte mais abundante de cobre na natureza. Este processo ocorre através da oxidação da calcopirita, porém há uma diminuição abrupta da obtenção do cobre por motivos que ainda são tema de discussão na literatura. Durante a oxidação da calcopirita, distintas formas de sulfetos de cobre são observadas: covelita, bornita e calcocita. A compreensão de propriedades tanto do sólido (*bulk*), quanto das superfícies formadas em processos de clivagem destes minerais, é de extrema importância para auxiliar na compreensão do processo de obtenção de cobre. As características estruturais, eletrônicas, mecânicas e de ligações dos *bulks*, superfícies e nanofolhas são elucidadas por análises de módulo de elasticidade, densidade de estados projetados (PDOS), análises topológicas de Bader (QTAIM), função de localização de elétrons (ELF), interações não covalentes (NCI), entre outras.

**Palavras-chaves:** Sulfetos minerais, Covelita, Bornita, Calcocita, DFT, nanofolhas.

## ***Abstract***

### **Structural, Electronic and Mechanical Properties of bornite, covellite and Calcocite and their surfaces - A Study DFT.**

Although there are many advances in experimental techniques, such as in the spectroscopy and microscopy fields, knowledge on the molecular level of the processes reactions and reconstruction surfaces is still limited and theoretical chemistry tends to contribute in this regard. In this context, the computer simulation of chemical systems is a powerful auxiliary tool for research; it provides more accurate interpretation of the experimental results providing information at the molecular level of the interest system. In this thesis are studied three sulfide minerals, covellite ( $\text{CuS}$ ), bornite ( $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ ) and chalcocite ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ), by computation simulation using density functional theory (DFT) under periodic boundary conditions. These minerals are raw materials for the copper obtaining in the leaching process (together with the chalcopyrite ore), they are also applied to different technological areas, such as solar cells, battery rechargeable ion-Li, catalysts, gas sensors and biosensors. One of the processes for obtaining copper is from hydrometallurgical processes from the chalcopyrite, this mineral is the most abundant source of copper in nature. The process occurs through oxidation of chalcopyrite, but there is an abrupt decrease in obtaining copper that the reasons are still the subject of discussion in the literature. During the chalcopyrite oxidation, different forms of the copper sulfides are observed: covellite, bornite and chalcocite. Understanding the bulk and the surfaces properties formed by cleaving process, it is immensely important to help in the elucidation process of copper extraction from these minerals. The structural, electronic, mechanical and bonding properties of the bulks, surfaces and nanosheets are elucidated by bulk modulus, projected density of states (PDOS), Bader topological analysis (QTAIM), electron localization function (ELF), noncovalent interactions (NCI), among other analyzes.

**Keywords:** Mineral sulfides, covellite, bornite, chalcocite, DFT, nanosheets.

# *Lista de Figuras*

<b>Figura 1.1:</b> Distribuição setorial de consumo de cobre.....	2
<b>Figura 1.2:</b> Reservas brasileiras de cobre por estado.....	3
<b>Figura 1.3:</b> Curva de biolixiviação de minerais sulfetados de cobre com sulfato de cobre na presença do micro-organismo <i>A. ferrooxidans</i> ATF6, a uma temperatura de 30°C.....	6
<b>Figura 1.4:</b> (a) Difratograma de raios X (DRX) de baixo ângulo da CuFeS <sub>2</sub> e (b) DRX resolvido no tempo. C (CuFeS <sub>2</sub> ), B (Cu <sub>5</sub> FeS <sub>4</sub> ), Co (CuS) e Q (SiO <sub>2</sub> ). Figura adaptada das referências [34, 35] (c) Diagrama de Pourbaix para o sistema CuFeS <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O à 25 °C. O eixo vertical, Eh, corresponde ao potencial de oxidação em comparação ao eletrodo padrão de hidrogênio.....	8
<b>Figura 1.5:</b> Imagens dos minerais: (a) covelita – CuS, (b) Calcocita – Cu <sub>2</sub> S e (c) Bornita – Cu <sub>5</sub> FeS <sub>4</sub> . .....	9
<b>Figura 1.6:</b> Arranjo estrutural de CuS: (a) célula unitária e (b) extensão da rede cristalina. ....	10
<b>Figura 1.7:</b> (a) Dependência da temperatura e (b) efeito do ânion na extração de cobre durante a lixiviação da covelita. ....	12
<b>Figura 1.8:</b> Células unitárias da low bornita. (a) Refinada por koto e Morimoto (Cu <sub>5</sub> FeS <sub>4</sub> ) e (b) a proposta teórica de Ding <i>et al.</i> (Cu <sub>8</sub> Fe <sub>4</sub> S <sub>8</sub> ).....	13
<b>Figura 1.9:</b> Arranjo estrutural da calcocita, Cu <sub>2</sub> S: (a) célula unitária mostrando as geometrias tetraédricas e trigonal plano para os átomos de cobre e (b) disposição alternada entre átomos de cobre e átomos de enxofre. ....	16
<b>Figura 1.10:</b> Células unitárias da fase β-Cu <sub>2</sub> S. (a) com os átomos desordenados na célula unitária encontrada por Will <i>et al.</i> e (b) estrutura proposta por Chichagov baseado em difração de raios X de policristais. ....	17
<b>Figura 2.1:</b> Interdependência das variáveis básicas da DFT. ....	27
<b>Figura 2.2:</b> Procedimento autoconsistente. ....	30
<b>Figura 2.3:</b> (a) Célula unitária hipotética sendo descrita pelos vetores de rede no espaço recíproco e (b) célula unitária em duas dimensões escolhida a partir dos pontos de difração no espaço recíproco com a representação de duas outras células unitárias geradas por vetores de translação $\vec{G}$ a partir da célula original, célula 1 é descrita pelo vetor de translação $\vec{G}=2\vec{b}_1+0\vec{b}_2$ e a segunda (2) pelo vetor $\vec{G}=1\vec{b}_1-3\vec{b}_2$ .....	32
<b>Figura 2.4:</b> Os pontos do lado direito da figura são pontos da rede recíproca do cristal. O vetor $\vec{k}$ é traçado na direção do feixe incidente e a origem é escolhida para que o vetor $\vec{k}$ termine em um ponto da rede recíproca. Desenha-se uma esfera de raio $k=2\pi/\lambda$ com o centro na origem, em que $\lambda$ é o comprimento de onda da radiação incidente. Um feixe difratado será formado se a superfície desta contiver qualquer outro ponto da rede recíproca. A superfície esférica mostrada na figura contém um ponto ligado à extremidade de $\vec{k}$ pelo vetor $\vec{G}$ da rede recíproca. O feixe é difratado na direção $\vec{k}'=\vec{k}+\vec{G}$ . O ângulo $\theta$ é o ângulo de Bragg, proposta pela primeira vez por Ewald. ....	34
<b>Figura 2.5:</b> (a) Pontos de rede recíproca nas proximidades do ponto O, a origem da rede recíproca. O vetor da rede recíproca $\vec{G}_C$ liga o ponto O ao ponto C; o vetor $\vec{G}_D$ liga o ponto O ao ponto D. Os planos 1 e 2 são planos bissetores de $\vec{G}_C$ e $\vec{G}_D$ ,	

respectivamente. Qualquer vetor ligando a origem ao plano 1, como $\vec{k}_1$ , satisfaz a condição de difração $\vec{k}_1 \cdot \left(\frac{1}{2}\vec{G}_C\right) = \left(\frac{1}{2}\vec{G}_C\right)^2$ . Qualquer vetor ligado a origem ao plano 2, como $\vec{k}_2$ , satisfaz a condição de difração $\vec{k}_2 \cdot \left(\frac{1}{2}\vec{G}_D\right) = \left(\frac{1}{2}\vec{G}_D\right)^2$ .	(b) A Primeira Zona de Brillouin é o menor volume limitado por planos perpendiculares ao ponto médio de vetores da rede recíproca traçados a partir da origem. ....	35
<b>Figura 2.6:</b> Esquema como potencial eletrônico e sua correspondente função de onda para todos os elétrons (linha continua) e para os pseudoelétrons (linha tracejada). O valor do raio dos elétrons do cerne foi denominado de $r_c$ (raio de corte). ....	36	
<b>Figura 2.7:</b> Ponto crítico de ligação (BCP) entre dois átomos A e B, mostrando o comportamento da elipicidade. Orientação tridimensional (x, y, z) das elipicidades $\lambda_1$ , $\lambda_2$ , $\lambda_3$ .....	39	
<b>Figura 2.8:</b> Funções de localização de elétrons nas estruturas sólidas (a) do carbono em empacotamento do tipo diamante mostrando a alta localização de elétrons entre os átomos de carbono ligado (caráter covalente, $ELF \approx 0,9$ ) e (b) do NaCl mostrando a baixa localização de elétrons entre os íons sódio e cloreto (caráter iônico, $ELF \approx 0,05$ ). ....	41	
<b>Figura 2.9:</b> Relação da variação do gradiente de densidade reduzida e densidade nas (a) moléculas isoladas de metano e água e (b) dímeros de metano e água. Representação da <i>isosurface</i> das interações não covalentes nos dímeros (c) de metano e (d) de água. (e) Gradiente de densidade reduzida em função da densidade eletrônica multiplicada pelo sinal do segundo autovalor da Hessiana. ....	43	
<b>Figura 3.1.1:</b> (a) Célula unitária da covelita com destaque aos (b) arranjos tetraédricos (A) e trigonal plano (B), a temperatura de 298 K.....	49	
<b>Figura 3.1.2:</b> Estrutura de banda e densidade de estados da covelita, com uso do pseudopotencial US e funcional de troca-correlação PBE. Os pontos $\Gamma$ , M, K estão no plano central da célula de Wigner-Seitz ( $k_z=0$ ) e os pontos A, L e H estão no plano basal ( $k_z=\pi/c$ ). O nível de Fermi foi deslocado para 0 eV.....	55	
<b>Figura 3.1.3:</b> Estrutura de banda e densidade de estados projetado (PDOS) da covelita para os cálculos DFT+U, com os valores do parâmetro de Hubbard iguais a (a) 3, (b) 5, (c) 7 e (d) 9 eV. Os pontos $\Gamma$ , M, K estão no plano central da célula de Wigner-Seitz ( $k_z=0$ ) e os pontos A, L e H estão no plano basal ( $k_z=\pi/c$ ). O nível de Fermi foi deslocado para 0 eV.....	56	
<b>Figura 3.1.4:</b> (a) Densidade de estados projetada em cada orbital atômico da covelita. (b) Contribuição apenas dos orbitais <i>p</i> e <i>d</i> por átomo de enxofre e cobre, respectivamente. Nos orbitais <i>p</i> são mostrados os orbitais $p_x$ , $p_y$ e $p_z$ e para os orbitais <i>d</i> estão representados os orbitais $d_{xy}$ , $d_{xz}$ , $d_{yz}$ , $d_{z2}$ e $d_{x2-y2}$ .....	57	
<b>Figura 3.1.5:</b> Densidade de estados projetada nos orbitais atômicos $p_x$ , $p_y$ do átomo de enxofre para cada geometria e em cada átomo e os orbitais $d_{xy}$ e $d_{x2-y2}$ do átomo de cobre para cada geometria e em cada átomo. (a) Usando pseudopotencial US e funcional <i>xc</i> PBE. (b) O mesmo pseudopontencial/funcional supracitados incluindo a correção de Hubbard igual a 5 eV.....	58	
<b>Figura 3.1.6:</b> Funções de localização de elétrons (a) no plano (110) destacando a ligação dissulfeto por dois ângulos diferentes e (b) no plano (001) sendo mostradas as interações ao longo do arranjo trigonal plano da covelita. As esferas em azul e amarelo referem-se aos átomos de cobre e enxofre, respectivamente.....	58	

**Figura 3.1.7:** (a) Pontos críticos, CPs, da célula unitária da CuS. (b) Ampliação da unidade Cu(2)S(2) destacando o CPs desta região. (c) Destaque aos CPs da geometria trigonal plana, Cu<sub>tri</sub>S<sub>tri</sub>. Pontos críticos; NCP (*nuclear* - núcleo ou atração) mostrado pelas posições atômicas, BCP (*bond* – ligação) em verde, RCP (*ring* – anel) em azul claro e CCP (*cage* – gaiola) em rosa. ..... 61

**Figura 3.2.1:** (a) Estrutura do *bulk* CuS otimizada mostrando os três diferentes planos de clivagens que ocorrem ao longo da direção (001). (b) Cinco superfícies mostradas como supercélula (2x2x1): A-S(2), B-Cu(2), B-S(2) C-Cu(1) e C-Cu(2) (b), em que cada superfície tem 48 átomos (mesma estequiometria CuS) com 15 Å de vácuo. .... 71

**Figura 3.2.2:** (a) e (b) são as energias com as posições atômicas de apenas um dos lados relaxadas, respectivamente, E<sub>Sre-1</sub> e E<sub>Sre-2</sub>. (c) Energia do sistema não relaxado, E<sub>Snre</sub>, proveniente de um cálculo no ponto, com as posições iniciais fixas. .... 73

**Figura 3.2.3:** Estruturas cristalográficas das cinco supercélulas (2x2x1) das superfícies CuS investigadas no processo de clivagem: A-S(2), B-Cu(2), B-S(2) C-Cu(1) e C-Cu(2). .... 76

**Figura 3.2.4:** Estrutura cristalográfica da superfície otimizada A-S(2), em que os parâmetros estruturais de ligação em Å e ângulos são mostrados. (a) Visão ao longo do eixo cristalográfico *a*. (b) Estrutura *honeycomb* 1L-CuS. (c) Superfície após otimização. (d) Visão estrutural com os poliedros mostrando as geometrias dos sítios de coordenação. .... 78

**Figura 3.2.5:** Estrutura cristalográfica da superfície otimizada B-Cu(2) e B-S(2), (a,b,c) e (d,e), respectivamente, em que parâmetros estruturais de ligação em Å e ângulos são mostrados. (a) Visão ao longo do eixo cristalográfico *a* de B-Cu(2). (b) Formação de ligação metal-metal. (c) Visão ao longo do eixo cristalográfico *c*. (d) Visão ao longo do eixo cristalográfico *a* de B-S(2). (d) Formação de ligação dissulfeto. .... 79

**Figura 3.2.6:** Estrutura cristalográfica da superfície otimizada C-Cu(1) e C-Cu(2), (a,b) e (c,d) respectivamente, em que parâmetros estruturais de ligação em Å e ângulos são mostrados. (a,d) Estruturas relaxadas vistas ao longo do eixo *a*. (b,c) Superfícies relaxadas com geometria trigonal plana e os poliedros mostrando as geometrias dos sítios de coordenação. .... 80

**Figura 3.2.7:** (a) Estrutura de banda e (b) densidade de estados projetado do *bulk* e das superfícies CuS reconstruídas/relaxadas: A-S(2), B-Cu(2), B-S(2), C-Cu(1) and C-Cu(2), em que os estados estão distribuídos com variação de ±1 eV próximo ao nível de Fermi. Os pontos Γ, M e K estão no plano central (kz = 0). O nível de Fermi foi deslocado para o zero. .... 81

**Figura 3.2.8:** (a,b,c,d) ELF calculados da superfícies relaxada A-S(2) da covelita mostrando diferentes planos. .... 85

**Figura 3.2.9:** (a) Análise NCI, marcação de RDG *versus* sign( $\lambda_2$ ) $\rho$ . Visão (b) lateral e (c) superior do domínio NCI para RDG=0,5. Esferas amarelas e marrom são átomos de enxofre e cobre, respectivamente. .... 86

**Figura 3.2.10:** (a) Todos os pontos críticos na célula unitária de C-Cu(2). (b) As primeiras três camadas com os pontos críticos. (c) Estrutura trigonal plana na superfície inferior com ponto crítico (BCP) no plano trigonal Cu(2)-S(2). Pontos críticos: BCP (ligação) é verde, RCP (anel) é azul ciano e CCP (gaiola) é rosa. .... 88

**Figura 3.3.1:** Estruturas multicamadas baseadas em CuS. (a) 1L-CuS, (b) 2L-CuS e (c) 3L-CuS significa: um, dois e três camadas de 1L-CuS empilhadas, respectivamente... 97

**Figura 3.3.2:** Cálculos de dispersão de fônons de CuS baseado nas estruturas multicamadas: (a) 1L-CuS, (b) 2L-CuS e (c) 3L-CuS, significando uma, duas e três camadas de 1L-CuS empilhadas, respectivamente..... 98  
**Figura 3.3.3:** Camadas 1L-CuS e 2L-CuS não são dinamicamente estáveis, sendo a nanofolha 3L-CuS a de menor espessura a ser obtida com estequiometria CuS..... 104

**Figura 4.1:** (a) Célula unitária ortorrômbica otimizada ( $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ ), com os átomos de ferro nas posições Fe(4) e Fe(5) da unidade assimétrica. (b) Célula unitária cúbica otimizada ( $\text{Cu}_8\text{Fe}_4\text{S}_8$ ) proposta teórica de Ding *et al.*. Esferas azuis e amarelas são os átomos de cobre e enxofre respectivamente, e marrom claro e escuro são átomos de ferro com magnetização de spin opostas. .... 114

**Figura 4.2:** (a) Arranjos tetraédricos e piramidal trigonal dos sítios metálicos na estrutura  $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$  e (b) tetraédricos dos sítios metálicos em  $\text{Cu}_8\text{Fe}_4\text{S}_8$ . Esferas azuis e amarelas são os átomos de cobre e enxofre respectivamente, e marrom claro e escuro são átomos de ferro com magnetização de spin opostas. Todas as distâncias estão em Å. .... 115

**Figura 4.3:** Densidade de estados projetados (PDOS) sobre os átomos ordenados na estrutura (a)  $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$  e (b)  $\text{Cu}_8\text{Fe}_4\text{S}_8$ . UP e DN significam elétrons com spin alfa e spin beta, respectivamente..... 116

**Figura 4.4:** Pontos críticos da (a, b e c)  $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$  e (d, e, f e g)  $\text{Cu}_8\text{Fe}_4\text{S}_8$  nas suas respectivas células unitárias. Esferas azuis e amarelas são os átomos de cobre e enxofre respectivamente, e marrom claro e escuro são átomos de ferro com magnetização de spin opostas. Pontos críticos: verde é ligação (BCP), azul claro é anel (RCP) e rosa é gaiola (CCP). .... 117

**Figura 4.5:** (a) Dependência da energia de superfície e o número de camadas na clivagem (111) de  $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ . (b) Superfícies iniciais da bornita ( $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ ) com os seus respectivos índices de Miller, todas as visões das superfícies são laterais. Esferas azuis e amarelas são os átomos de cobre e enxofre respectivamente, e marrom claro e escuro são átomos de ferro com magnetização de spin opostas. .... 120

**Figura 4.6:** Superfícies da bornita otimizadas (a) (121)\_(3) e (b) (101). Esferas azuis e amarelas são os átomos de cobre e enxofre respectivamente, e marrom claro e escuro são átomos de ferro com magnetização de spin opostas. .... 122

**Figura 5.1:** Arranjo estrutural da  $\gamma$ - $\text{Cu}_2\text{S}$ : (a) célula unitária mostrando as geometrias tetraédricas e trigonal plana para os átomos de cobre e (b) figura adaptada da referência [6] mostrando a variação das distâncias das ligações Cu–S e S–S..... 129

**Figura 5.2:** Célula unitária da fase  $\beta$ - $\text{Cu}_2\text{S}$ . (a) Cinco átomos de cobre desordenados na célula unitária encontrada por Will e colaboradores, em que a percentagem de probabilidade de ocorrência dos átomos de cobre em cada posição estão correlacionados com a proporção de cor azul nas esferas. Visão ao longo do eixo *c* mostrando os sítios trigonais planos em torno do centro metálico. (b) Estrutura proposta por Chichagov *et al.* em resultados de difração de raios X de policristais, em que não há desordem nos sítios metálicos, com estrutura hexagonal dos metais e átomo de enxofre ao centro dos hexágonos em arranjos planos..... 130

**Figura 5.3:** Estruturas de bandas da estrutura otimizada e a densidade de estado projetada de  $\gamma$ - $\text{Cu}_2\text{S}$ : (a) sem correção de Hubbard e (b, c) aplicando a correção de Hubbard com  $U_{eff} = 3$  e 7 eV, respectivamente..... 134

**Figura 5.4:** Arranjo estrutural da  $\gamma$ - $\text{Cu}_2\text{S}$  otimizada com o funcional PBE e pseudopotencial US. (a) Ligações Cu–S com distâncias menores que 2,55 Å, com quase

todos os átomos de cobre em geometria trigonal plana distorcida. (b) Ligações Cu–Cu com distâncias menores que 3,00 Å. Átomos de enxofre estão em amarelo, cobre em arranjo trigonal plano distorcido em azul e átomos de cobre que apresentam apenas duas ligações com átomos de enxofre estão em azul claro.....	136
<b>Figura 5.5:</b> (a) Alguns pontos críticos de ligação (BCP ou <i>b</i> ) e (b) função de localização de elétrons (ELF) em $\gamma\text{-Cu}_2\text{S}$ .....	137

## ***Lista de Tabelas***

<b>Tabela 1.1:</b> Solubilidades de minérios sulfetados de cobre puros em solução ácida de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ .....	5
<b>Tabela 1.2:</b> Sistemas cristalinos e parâmetros de rede das três fases da calcocita, em diferentes temperaturas.....	13
<b>Tabela 1.3:</b> Sistemas cristalinos e parâmetros de rede das três fases da calcocita, em diferentes temperaturas.....	15
<b>Tabela 3.1.1:</b> Parâmetros de rede estrutural da covelita e vibração térmica dos átomos, a temperatura de 298 K. <sup>[5]</sup> .....	49
<b>Tabela 3.1.2:</b> Configuração eletrônica de valência para os átomos de cobre e enxofre para dois diferentes tipos de potencial e dois funcionais de troca e correlação. ....	51
<b>Tabela 3.1.3:</b> Resultados dos desvios nos parâmetros de rede e das ligações químicas com o pseudopotencial US e funcionais PBE e correções de Hubbard ( $U_{eff} = 3, 5, 7$ e 9 eV). .....	53
<b>Tabela 3.1.4:</b> Propriedades atômicas da covelita obtidos por cálculos DFT (US+PBE). .....	59
<b>Tabela 3.1.5:</b> Posição cristalográfica e propriedades da covelita mostrada a partir da densidade eletrônica dos pontos críticos. ....	61
<b>Tabela 3.1.6:</b> Contribuição na compressibilidade e no módulo de elasticidade de cada bacia atômica ( $\Omega$ ), resultados obtidos pela análise QTAIM.....	64
<b>Tabela 3.2.1:</b> Energias envolvidas nos diferentes planos de clivagem ao longo da direção (001) da covelita. ....	75
<b>Tabela 3.2.2:</b> Valores das densidades eletrônicas ( $\rho_{BCP}$ ) e Laplacianos ( $\nabla^2\rho_{BCP}$ ) nos BCPs, carga de Bader (Q) e significado químico (CHM) da estrutura do <i>bulk</i> e das primeiras camadas nas cinco superfícies reconstruídas/relaxadas. ....	84
<b>Tabela 3.3.1:</b> Distância de ligação (d), valores das densidades e laplacianos em BCP, Carga de Bader (Q) e significado químico (CHM) da monocamada 3L-CuS e do bulk da covelita. ....	100

<b>Tabela 3.3.2:</b> Frequências mais altas no <i>bulk</i> e monocamda 3L-CuS obtidas por cálculos de dispersão de fônons no ponto gama com as respectivas associações das vibrações.....	103
<b>Tabela 4.1:</b> Parâmetros de referência estruturais das células unitárias Cu <sub>5</sub> FeS <sub>4</sub> e Cu <sub>8</sub> Fe <sub>4</sub> S <sub>8</sub> com os respectivos desvios usando o funcional de troca-correlação PBE e pseudopotencial <i>ultrasoft</i> . Todos os valores estão em Angstrom. ....	115
<b>Tabela 4.2:</b> Maiores e menores valores de densidade eletrônica $\rho(r_c)$ e Laplaciano ( $\nabla^2\rho(r_c)$ ) nos pontos críticos de ligação (BCP ou $b$ ) e seus respectivos significado químico (CHM). ....	118
<b>Tabela 4.3:</b> Resultados da análise QTAIM com a compressibilidade particionada em cada bacia atômica ( $\kappa_\Omega$ ), carga de Bader (Q) e volume das bacias nas estruturas Cu <sub>5</sub> FeS <sub>4</sub> e Cu <sub>8</sub> Fe <sub>4</sub> S <sub>8</sub> . $\chi$ é o valor de eletronegatividade de Pauling e $f_\Omega = V_\Omega / V$ é a fração de ocupação da célula unitária.....	119
<b>Tabela 4.4:</b> Energias de clivagem ( $\Delta E_{cl}$ ) e de superfície ( $\Delta E$ ) envolvidas nos diferentes planos de clivagem da Cu <sub>5</sub> FeS <sub>4</sub> e seus parâmetros estruturais.....	121
<b>Tabela 5.1:</b> Sistemas cristalinos e parâmetros de rede das três fases da calcocita, em diferentes temperaturas.....	128
<b>Tabela 5.2:</b> Parâmetros de rede e distâncias de ligações $\beta$ -Cu <sub>2</sub> S da estrutura encontrada por Chichagov <i>et al.</i> , com os seus respectivos desvios. Foi usado o xc-funcional PBE com pseudopotencial <i>ultrasoft</i> (US), com diferentes valores da correção de Hubbard (U).....	133
<b>Tabela 5.3:</b> Parâmetros de rede de $\gamma$ -Cu <sub>2</sub> S experimental e otimizados, com os seus respectivos desvios. Foi usado o funcional xc PBE com pseudopotencial <i>ultrasoft</i> (US), com diferentes valores da correção de Hubbard (U). ....	134
<b>Tabela 5.4:</b> Maiores e menores valores da densidade eletrônica ( $\rho(r_c)$ ) e laplaciano ( $\nabla^2\rho(r_c)$ ) nos pontos críticos de ligação (BCP or $b$ ) e seus significados químicos (CHM) na estrutura $\gamma$ -Cu <sub>2</sub> S. ....	135
<b>Tabela 5.5:</b> Resultados da análise QTAIM com partição da compressibilidade ( $\kappa_\Omega$ ) e módulo de elasticidade ( $B_\Omega$ ) nas respectivas bacias atômicas, carga de Bader (Q) e volume das bacias da estrutura $\gamma$ -Cu <sub>2</sub> S. $\chi$ é o valor da eletronegatividade de Pauling e $f_\Omega = V_\Omega / V$ é a fração de ocupação da célula. ....	138
<b>Tabela 6.1:</b> Resumo de algumas propriedades discutidas ao longo do texto dos três <i>bulks</i> de sulfetos minerais estudados nesta tese: covelita, bornita e calcocita e os sulfetos minerais calcopirita, pirita e arsenopirita. OS = estado de oxidação; gap = transição eletrônica; B = modulo de elasticidade; c = ionicidade do sólido.....	144
<b>Tabela 6.2:</b> Energia de superfície da covelita e bornita (investigadas nesta tese), pirita e arsenopirita (outros sulfetos minerais) reportadas no trabalho de Silva <i>et al.</i> .....	147

## ***Lista de Abreviaturas***

- AES – Espectroscopia por elétron Auger  
BCP – Ponto crítico de ligação  
CCP – Ponto crítico de gaiola  
CP – Ponto crítico  
CV – Voltametria cíclica  
DAR – Drenagem ácida de rochas  
DFT – Teoria do funcional de densidade  
EDS – Espectroscopia de raios X por dispersão de energia  
EIS – Espectroscopia de impedância eletroquímica  
ELF – Funções de localização de elétrons  
Funcional *xc* – funcional de troca-correlação  
GGA – Aproximação do Gradiente Generalizado  
HF – Método de Hartree-Fock  
HRTEM – Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução  
LDA – Aproximação da densidade local  
NCI – Interação não covalente  
OS – Estados de oxidação  
PAW – Pseudopotencial *projector-augmented wave*  
PBE – Funcional de troca-correlação GGA desenvolvido por Perdew-Burke-Erzenhof  
PW91 – Funcional de troca-correlação GGA desenvolvido por Perdew e Wang  
QE – Pacote computacional *QUANTUM ESPRESSO*  
QTAIM – Teoria quântica de átomos em moléculas  
RCP – Ponto crítico de anel  
RDG – Gradiente de densidade reduzida  
SEM – Microscopia eletrônica de varredura  
TRXRD – Espectroscopia de raios X resolvida no tempo  
US – Pseudopotencial *ultrasoft*  
XANES – Espectroscopia de estrutura próxima a borda de absorção de raios X  
XAS - Espectroscopia de absorção por raios X  
XES - Espectroscopia de emissão por raios X  
XPS – Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X  
zB – zona de Brillouin

# **Sumário**

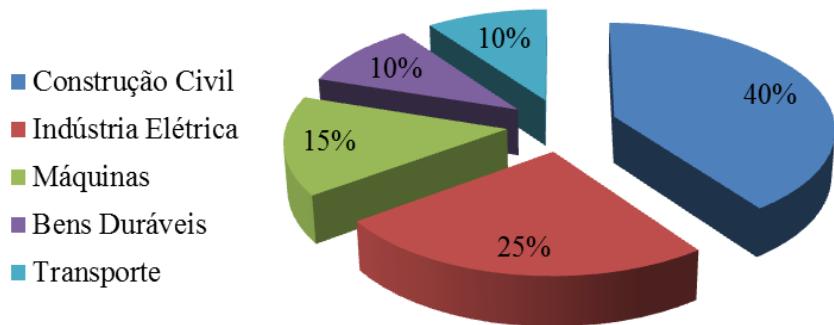
Resumo .....	iv
Abstract .....	v
Lista de Figuras .....	vi
Lista de Tabelas .....	x
Lista de Abreviaturas .....	xii
Capítulo I: Introdução.....	1
CALCOPIRITA.....	7
COVELITA .....	10
BORNITA .....	12
CALCOCITA .....	15
REFERÊNCIAS .....	19
Capítulo II: Metodologia.....	24
2.1. SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL.....	25
2.2. TEORIA DO FUNCIONAL DE DENSIDADE (DFT) .....	26
2.2.1. EQUAÇÕES DE KOHN-SHAM .....	28
2.2.2. FUNCIONAL DA DENSIDADE ELETRÔNICA PARA TROCA-CORRELAÇÃO .....	30
2.3. SISTEMAS PERIÓDICOS – FUNÇÕES DE BASE DE ONDAS PLANAS ....	31
2.4. ZONA DE BRILLOUIN .....	34
2.5. APROXIMAÇÃO DO PSEUDOPOTENCIAL .....	36
2.6. TEORIA QUÂNTICA DE ÁTOMOS EM MOLÉCULAS DE BADER .....	37
2.7. FUNÇÕES DE LOCALIZAÇÃO DE ELÉTRONS .....	40
2.8. INTERAÇÕES NÃO COVALENTES .....	41
2.9. CONSIDERAÇÕES FINAIS .....	43
REFERÊNCIAS .....	44
Capítulo III: Covelita – CuS.....	47
3.1. BULK .....	48
3.1.1. INTRODUÇÃO.....	48
3.1.2. METODOLOGIA.....	51
3.1.3. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	52
PROPRIEDADES ESTRUTURAIS .....	52
PROPRIEDADES ELETRÔNICAS .....	54
PROPRIEDADES DAS LIGAÇÕES QUÍMICAS .....	58
PROPRIEDADES LOCAIS .....	62
3.1.4. CONCLUSÕES .....	64
MATERIAL ASSOCIADO.....	65
REFERÊNCIAS .....	65
3.2. SUPERFÍCIES .....	69
3.2.1. INTRODUÇÃO.....	69
3.2.2. DETALHES COMPUTACIONAIS.....	70
MODELOS DAS SUPERFÍCIES .....	70
METODOLOGIA.....	72
CÁLCULOS DAS ENERGIAS DE SURFÍCIES .....	72
3.1.3. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	74
ESTABILIDADE DAS SUPERFÍCIES.....	74

PROPRIEDADES ESTRUTURAIS .....	77
PROPRIEDADES ELETRÔNICAS .....	81
PROPRIEDADES DAS LIGAÇÕES QUÍMICAS .....	83
3.2.4. CONCLUSÕES .....	88
MATERIAL ASSOCIADO.....	90
REFERÊNCIAS .....	90
3.3. CAMADAS .....	95
3.3.1. INTRODUÇÃO.....	95
3.3.2. METODOLOGIA.....	96
3.3.3. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	96
3.3.4. CONCLUSÕES .....	104
MATERIAL ASSOCIADO.....	104
REFERÊNCIAS .....	104
 Capítulo IV: Bornita – Cu <sub>5</sub> FeS <sub>4</sub> ou Cu <sub>8</sub> Fe <sub>4</sub> S <sub>8</sub> .....	109
BULK S E SUPERFÍCIES .....	110
4.1. INTRODUÇÃO.....	110
4.2. METODOLOGIA.....	112
4.3. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	113
4.3.1. BULK .....	113
4.3.2. SUPERFÍCIES .....	119
4.4. CONCLUSÕES .....	122
MATERIAL ASSOCIADO.....	123
REFERÊNCIAS .....	123
 Capítulo V: Calcocita – Cu <sub>2</sub> S.....	127
BULK S .....	128
5.1. INTRODUÇÃO.....	128
5.2. METODOLOGIA.....	131
5.3. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	132
5.4. CONCLUSÕES .....	139
MATERIAL ASSOCIADO.....	139
REFERÊNCIAS .....	139
 Capítulo VI: Considerações Finais e Perspectivas.....	142
REFERÊNCIAS .....	149
 ANEXOS DA TESE.....	A-i
Anexo I .....	A-1
ESTUDO DO BULK DA COVELITA (CuS) .....	A-1
Anexo II .....	A-11
ESTUDO DAS SUPERFÍCIES DA COVELITA (CuS) .....	A-11
Anexo III .....	A-37
ESTUDO DAS CAMADAS CuS .....	A-37
Anexo IV .....	A-49
ESTUDO DOS BULK S DA BORNITA (Cu <sub>5</sub> FeS <sub>4</sub> e Cu <sub>8</sub> Fe <sub>4</sub> S <sub>8</sub> ).....	A-49
Anexo V .....	A-68
ESTUDO DOS BULK S DA CALCOCITA (Cu <sub>2</sub> S).....	A-68

# *Capítulo I: Introdução.*

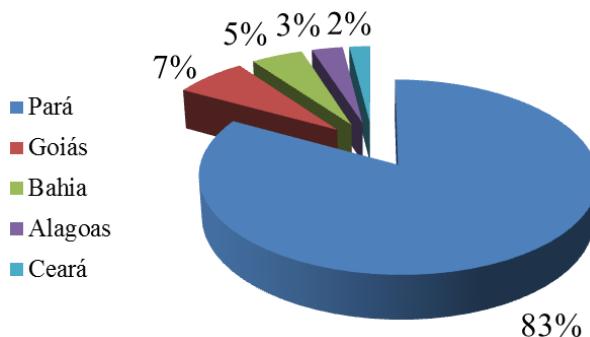
O período que antecedeu a invenção da escrita e, portanto, a história registrada, é definido como período *Pré-histórico*. A importância dos materiais metálicos nos primórdios da civilização humana levou a esse período ser chamado de Idade dos Metais, mais especificamente por volta de 5000 a.C. a 1000 a.C.<sup>[1]</sup> Esta ainda é dividida em: Idade do Cobre, Idade do Bronze (liga metálica de Cu e Sn) e Idade do Ferro.

Destacando-se o cobre na sociedade contemporânea, esse metal e suas ligas são utilizados para diferentes finalidades e setores da atividade humana, como mostrado na figura 1.1.<sup>[2, 3]</sup> O cobre é extraído a milhares de anos de minerais. No ano de 2015 foram produzidas mais de cinco milhões de toneladas,<sup>[4]</sup> sendo o Chile o maior extrator de minério de cobre (38 % do seguimento no ano de 2015).<sup>[5]</sup> O Brasil não aparece entre os dez maiores extractores de minério de cobre (230 mil toneladas, em 2010),<sup>[2]</sup> com maior produção na Província Mineral de Carajás (Pará), operada pela companhia VALE.<sup>[6]</sup> Outras regiões de produção são mostradas na figura 1.2.



**Figura 1.1:** Distribuição setorial de consumo de cobre. Figura adaptada da referência [2].

As fontes de cobre na sua forma nativa são escassas e, em escala mundial, a obtenção desse metal passa pela exploração dos minérios de cobre. Neste contexto, o homem teve e tem o desafio de sua extração em minérios com teores cada vez menores de cobre, sendo este fato preponderante para o surgimento e desenvolvimento da metalurgia.<sup>[1]</sup> A associação do cobre a outros elementos químicos conferem aos minerais diferentes combinações químicas, com distintas formas estruturais e estequiométricas. Cerca de 170 espécies destes minerais são conhecidas, e esses minerais são agrupados em dois grupos: sulfetados (denominados também de primários) e oxidados (denominados de secundários). Os óxidos de cobre ocorrem normalmente nas superfícies terrestres e têm menores teores de cobre, enquanto as espécies sulfetadas ocorrem em zonas mais profundas com quantidades maiores de cobre.<sup>[3, 7]</sup>

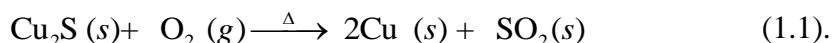


**Figura 1.2:** Reservas brasileiras de cobre por estado. Figura adaptada da referência [2].

Dentre os vários minerais de cobre, poucos são os que apresentam relevância econômica e são tidos como minérios de cobre. Nos minerais secundários os mais importantes são: cuprita ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ), tenorita ( $\text{CuO}$ ), malaquita ( $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ ) e crisocola ( $\text{CuSiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Entre os sulfetados, as fases que são tidas como minérios são: calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ), bornita ( $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ ), calcocita ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) e covelita ( $\text{CuS}$ ).<sup>[3]</sup>

Inicialmente a obtenção de cobre era realizada por tratamento de minérios oxidados nas fundições, em um processo eficaz. Mas os baixos teores de cobre nesses minérios, com o passar do tempo, tornaram os minerais primários alvos mais atrativos de exploração. Com teor variando 0,5 a 2% de Cu nas minas de sulfetados,<sup>[8]</sup> entender o processo de extração mais complexo e os inevitáveis problemas/desafios que surgem ainda é um caminho viável.

Em 1880, Pierre Manhès consegue obter cobre a partir de sulfetados em uma única etapa. Manhès adaptou um processo de forno usado na produção de aço na indústria de ferro para produção de cobre metálico. Nesse processo injetava-se no forno um jato de ar para oxidar  $\text{Cu}_2\text{S}$  a um material opaco, sendo este convertido em cobre metálico durante o processo. A equação 1.1 mostra a conversão ocorrida no processo.<sup>[8]</sup>



Processos pirometalúrgico são aqueles em que altas temperaturas em fornos são usadas (via fundição) como o processo representado pela equação 1.1. Normalmente, a pirometallurgia é empregada em minérios com altos teores de cobre e a mesma corresponde a mais de 70% da produção mundial de cobre.<sup>[9]</sup> O mesmo torna-se ineficiente quando os recursos minerais disponíveis são mais pobres do metal de interesse e o gasto energético para esta obtenção torna-se desfavorável. É ainda

acrescentado os sérios problemas ambientais trazidos, por exemplo, na emissão de SO<sub>2</sub>.<sup>[9, 10]</sup> Buscar novos processos para obtenção de metais de relevância econômica é necessário. Neste contexto, incessantes pesquisas são desenvolvidas para tornar os processos hidrometalúrgicos e bioidrometalúrgicos viáveis do ponto de vista econômico.<sup>[9]</sup>

Nos dias atuais, o processo hidrometalúrgico corresponde a mais de 20% da produção mundial de cobre,<sup>[11]</sup> sendo os minérios de baixos teores de cobre os mais apropriados. Nesse processo, o minério moído é lixiviado por uma solução alcalina ou ácida havendo assim a dissolução do mineral. A partir do lixiviado, o cobre é obtido através de processos eletroquímicos.<sup>[1]</sup>

As principais formas em que se dá a lixiviação são: em pilhas, em tanque e em sistemas sob agitação.<sup>[3]</sup> Ao material lixiviado aplica-se o processo de concentração obtendo o cobre cementado, sendo realizado por cementação com ferro. O mesmo é levado ao refino pirometalúrgico, assim é obtido um material com 99% de cobre. A operação conjunta de extração por solvente e eletrodeposição também são empregadas, denominada de SE/EW, e um material com 99,999% de cobre é adquirido (cobre de mais alta pureza produzido no mundo).<sup>[11, 12]</sup> Além da vantagem do tratamento de minérios com menores teores, supracitado, o processo hidrometalúrgico ainda tem a vantagem das reações se darem em condições mais brandas e com um melhor controle dos resíduos gerados, reduzindo assim o impacto ambiental.<sup>[13]</sup>

Ainda em relação à hidrometallurgia, soluções ácidas ou alcalinas juntamente com micro-organismos são empregados durante a lixiviação, processo bioidrometalúrgico ou simplesmente biolixiviação.<sup>[11, 14]</sup> Nesse processo os micro-organismos aceleram a oxidação do enxofre favorecendo a sua lixiviação e, consequentemente, a obtenção de cobre.<sup>[7, 15]</sup>

Uma das principais espécies utilizadas neste processo é o *Acidithiobacillus ferrooxidans*. Essa é uma bactéria quimiolitolítica, que obtém sua energia pela oxidação de substratos inorgânicos (basicamente íon ferroso e compostos reduzidos de enxofre, incluindo os sulfetos metálicos). A energia obtida pela oxidação dos substratos inorgânicos é utilizada pela espécie para a fixação do CO<sub>2</sub> atmosférico, sua fonte de carbono. O micro-organismo *A. ferrooxidans* apresenta condições ótimas de crescimento em temperatura de 30 °C e pH em torno de 2,0.<sup>[16]</sup> No entanto a tecnologia

da biolixiviação ainda não se encontra consolidada e competitiva em relação às rotas tradicionais.<sup>[15]</sup>

É esperado que a via hidrometalúrgica seja a majoritária na obtenção do metal cobre em um futuro próximo, onde a tecnologia irá competir tanto em relação ao custo de operação quanto ao custo de capital e recuperação do metal.<sup>[17]</sup> Um ponto crucial para o desenvolvimento de tecnologias no processo hidrometalúrgico passa pela compreensão dos fatores que afetam as taxas de lixiviação nos minérios sulfetados de cobre. A tabela 1.1 e a figura 1.3 ilustram o caminho árduo que pesquisadores e especialistas das áreas de metalurgia e afins têm enfrentado para se ter um rendimento apreciável do processo e torná-lo uma referência para obtenção do cobre.<sup>[12]</sup>

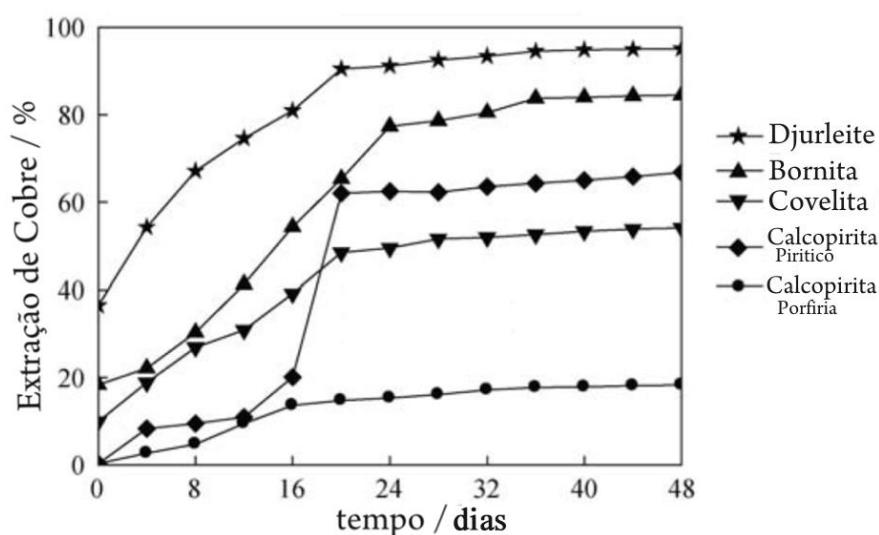
Na tabela 1.1, nota-se que o aumento da temperatura gera um aumento na solubilidade dos minérios de sulfetos analisados. No entanto, a percentagem de dissolução da calcopirita é consideravelmente inferior aos demais sulfetos. A taxa de lixiviação da covelita é menor que a da bornita sendo a calcocita a de mais fácil lixiviação, ou seja, o aumento da energia de ativação na drenagem ácida é dado pela sequência: calcocita < bornita < covelita < calcopirita.<sup>[18]</sup>

**Tabela 1.1:** Solubilidades de minérios sulfetados de cobre puros em solução ácida de  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ .\*

Mineral	Tamanho / μm	Tempo de lixiviação / dias	Temperatura / °C	Solubilidade / %
Calcocita $\text{Cu}_2\text{S}$	75 -150	1	35	50
	75 -150	8	23	50
	75 -150	8	50	95
Bornita	75 -150	5	23	45
$\text{Cu}_5\text{FeS}_4$	75 -150	3	50	85
Covelita	75 -150	11	35	35
CuS	75 -150	50	50	70
Calcopirita $\text{CuFeS}_2$	75 -150	43	20	2
	< 40	57	20	39
	< 40	14	50	44

\* Tabela retirada da referência 12.

A lixiviação dos minerais sulfetados de cobre, mostrado na figura 1.3, foi investigada em uma solução de ácido sulfúrico com uso de micro-organismo. A interpretação da figura reforçam as características dos resultados mostrados na tabela 1.1, mesmo com a variável *micro-organismo* fazendo parte do processo. A taxa de lixiviação da bornita e covelita se dá em maiores percentagens que a calcopirita. Outra informação da figura está relacionada à cinética da dissolução, a taxa de extração de cobre é acentuada nas primeiras horas, 20 h iniciais, e posteriormente é quase que inalterada a extração de cobre, mostrando uma diminuição na velocidade de reação do processo de lixiviação.<sup>[19-21]</sup>



**Figura 1.3:** Curva de biolixiviação de minerais sulfetados de cobre com sulfato de cobre na presença do micro-organismo *A. ferrooxidans* ATF6, a uma temperatura de 30°C. Figura adaptada das referências [9] e [21].

Um problema ambiental muito importante relacionado à extração mineral é o fenômeno da drenagem ácida de rocha (DAR), diretamente associado a exposição de sulfetos minerais ao ambiente.<sup>[22]</sup> Sulfetos minerais, na presença de ar e água, oxidam-se naturalmente para formas ácidas, que por sua vez contribuem para lixiviar metais pesados para o meio ambiente, contaminando e acidificando aquíferos.<sup>[15]</sup> Por isso, o entendimento dos processos de lixiviação de metais em sulfetos minerais contribui também para desenvolver processos de mitigação da DAR em regiões de extração mineral.

Muitas são as indagações e questionamentos feitos em torno da DAR e da lixiviação de sulfetos de cobre. Ao pensar em percentagem na extração do cobre, o que torna a lixiviação dos minerais tão distintas? Em contrapartida, quais são os motivos

cinéticos que traz um perfil similar durante a reação de dissolução? São formados diferentes minerais no processo de lixiviação? Qual a contribuição a ser dada para solucionar os entraves da hidrometalurgia do cobre? Relacionados aos diferentes minerais e desafios no processo de lixiviação, nos próximos parágrafos serão discutidos aspectos relevantes, avanços conseguidos e quais os conhecimentos que se tem até o momento sobre a hidrometalurgia do cobre.

## CALCOPIRITA

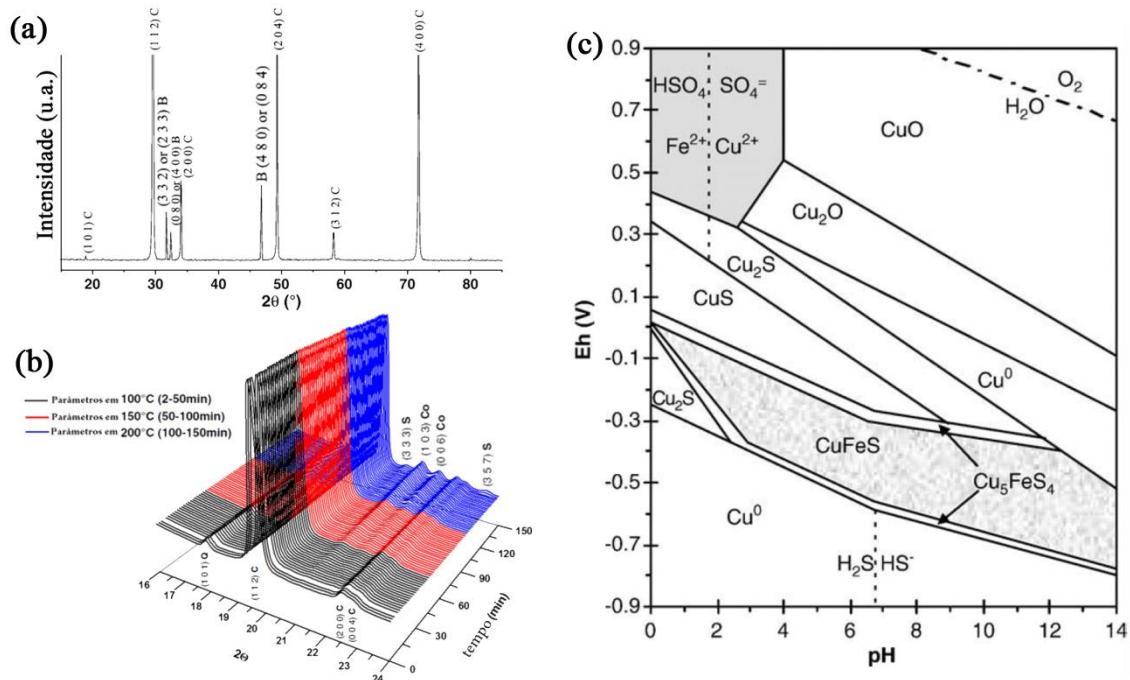
A calcopirita é a principal representante da classe dos sulfetos na extração de cobre, pois cerca de 80% de cobre produzido mundialmente é proveniente desse mineral.<sup>[23]</sup> Na literatura são encontrados diversos trabalhos sobre o mesmo.<sup>[14, 24-28]</sup> As baixas taxas de dissolução da calcopirita são atribuídas a uma dissolução impedida ou a uma camada de “*passivação*” na sua superfície.<sup>[10]</sup>

A dissolução impedida é observada quando são usadas soluções ácidas com ânions sulfato e cloreto, tendo com esse último ânion um processo mais eficiente. A presença dos íons cloreto durante a dissolução favorece a formação de enxofre elementar mais poroso, como mostrado por microscopia eletrônica de varredura (SEM - *Scanning Electron Microscopy*).<sup>[28]</sup> Quando em presença de  $\text{SO}_4^{2-}$ , o enxofre elementar liberado será mais denso e a sua deposição sobre a superfície lixiviada faz com que a solução ácida fique impedida de interagir com as próximas camadas da superfície, provocando uma menor extração de cobre.<sup>[27, 29]</sup>

Em trabalho recente, De Oliveira *et al.*<sup>[23, 30]</sup> mostram, por simulação computacional, que os íons  $\text{S}^{2-}$  expostos durante a clivagem tendem a interagir formando íons dissulfeto,  $\text{S}_2^{2-}$ . Além disso, há formação de ligação metal-metal durante a reconstrução da superfície da calcopirita.<sup>[23]</sup> Essa camada “*passivadora*” reforça os resultados de menor reatividade desse mineral na obtenção de cobre. Experimentalmente é complicado determinar a formação da ligação entre os metais, pois técnicas como espectroscopia por elétron Auger (AES - *Auger electron spectroscopy*) e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS - *X-ray Photoelectron Spectroscopy*) não darão respostas apenas da primeira camada de superfície. Essas técnicas mostram os resultados obtidos provenientes de até 15

camadas de átomos. Na literatura ainda são citados outros fatores que causam menores taxas na lixiviação, tais como: precipitação de jarosita,<sup>[27]</sup> formação de polissulfetos<sup>[31-33]</sup> e formação de fase sólida deficiente em metais.<sup>[31, 34, 35]</sup>

A formação de fase sólida deficiente em metais é confirmada por voltametria cíclica (CV – *Cyclic Voltammetry*),<sup>[36]</sup> SEM e XPS.<sup>[37]</sup> O ferro é lixiviado em uma proporção maior que o cobre. Acero *et al.*<sup>[37]</sup> citam uma taxa de 5:1. Em estudos recentes, Majuste *et al.*<sup>[34]</sup> conseguiram revelar por difração de raios X de baixo ângulo a formação da fase bornita durante a lixiviação, como indicado no difratograma da figura 1.4a. A bornita é citada como minério deficiente em ferro. No ano seguinte, por espectroscopia de raios X resolvida no tempo (TRXRD - *Time-Resolved X-Ray Diffraction*), esse mesmo grupo conseguiu mostrar o aparecimento de picos de difração pertinentes à fase covelita, mostrado na figura 1.4b.<sup>[35]</sup> Estudo baseado na técnica de XPS também cita a presença da fase calcocita no processo de dissolução da calcopirita.<sup>[38]</sup>



**Figura 1.4:** (a) Difratograma de raios X (DRX) de baixo ângulo da CuFeS<sub>2</sub> e (b) DRX resolvido no tempo. C (CuFeS<sub>2</sub>), B (Cu<sub>5</sub>FeS<sub>4</sub>), Co (CuS) e Q (SiO<sub>2</sub>). Figura adaptada das referências [34, 35] (c) Diagrama de Pourbaix para o sistema CuFeS<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O à 25 °C. O eixo vertical, Eh, corresponde ao potencial de oxidação em comparação ao eletrodo padrão de hidrogênio. Figura adaptada da referência [26].

No gráfico de estabilidade para o CuFeS<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O a 25 °C,<sup>[26]</sup> mostrado na figura 1.4c, também denominado por “Diagrama de Pourbaix”, são avaliadas as regiões de estabilidade dos diferentes sulfetos em relação ao potencial eletroquímico Eh e pH do meio. O gráfico é interpretado à luz da termodinâmica, em que o equilíbrio químico das espécies é considerado. A partir do diagrama é obtido as melhores condições das soluções na lixiviação da fase: quais fases são dissolvidas e quais são formadas no processo de lixiviação. A dissolução da calcopirita e obtenção de soluções de Cu<sup>2+</sup> deve se dar em potencial eletroquímico superior a 0,4 V e pH inferior a 4. Além disso, durante o processo de lixiviação as fases: bornita, covelita e calcocita, respectivamente, podem ser observadas até a obtenção da solução de cobre. O diagrama de CuFeS<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O reforça os resultados obtidos por técnicas e grupos distintos a respeito das diferentes fases obtidas na lixiviação da calcopirita.

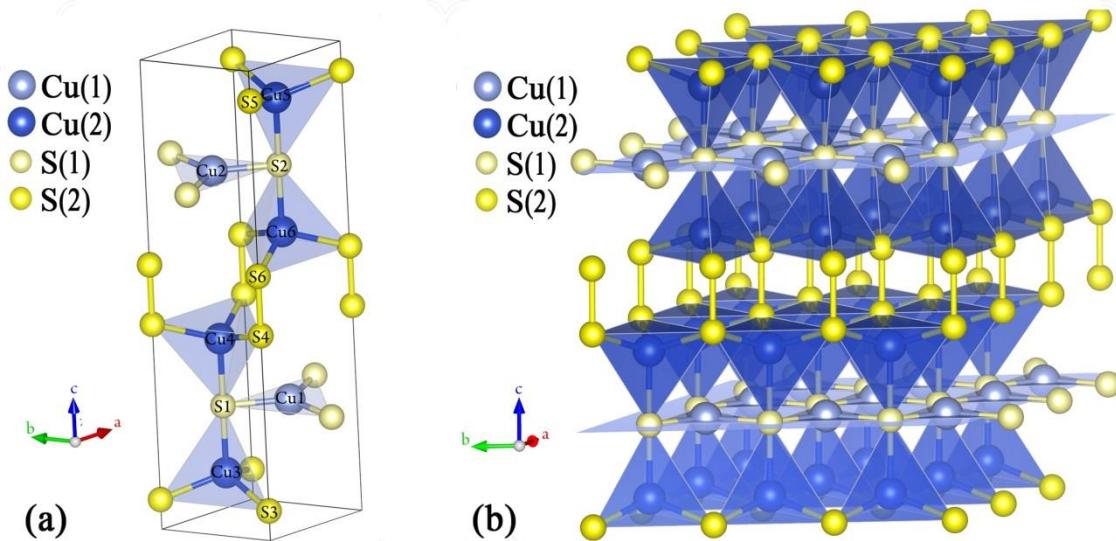
Na figura 1.5 são mostrados os minerais covelita (a – CuS) com uma cor cinza-metálico, calcocita (b - Cu<sub>2</sub>S) de cor preta-fosco e bornita (c - Cu<sub>5</sub>FeS<sub>4</sub>) com uma azul-metálico. Os três minerais apresentam a relação em massa majoritariamente constituída por cobre, CuS – 64,6%, Cu<sub>2</sub>S – 79,9% e Cu<sub>5</sub>FeS<sub>4</sub> – 63,3%. As diferentes cores, em um primeiro momento intuitivo, dão indícios de diferentes estados de oxidação do centro metálico na constituição do retículo cristalino dos três minerais.



**Figura 1.5:** Imagens dos minerais: (a) covelita – CuS, (b) Calcocita – Cu<sub>2</sub>S e (c) Bornita – Cu<sub>5</sub>FeS<sub>4</sub>. Figuras retiradas das referências [39], [40] e [41] , respectivamente.

## COVELITA

A covelita cristaliza-se em um sistema ortorrômbico em temperaturas inferior a 55 K, acima dessa temperatura o sistema é hexagonal. A célula unitária hexagonal tem o grupo espacial *P6<sub>3</sub>/mmc* (No. 194), com parâmetros de rede  $a = 3,7838 \text{ \AA}$  e  $c = 16,341 \text{ \AA}$ .<sup>[42]</sup> A unidade assimétrica é composta por quatro átomos, dois átomos de cobre e dois de enxofre, com um total de 12 átomos na célula unitária. A figura 1.6 é ilustrativa da célula unitária e da expansão da rede cristalina. Nota-se que existem dois ambientes químicos para os átomos de cobre cristograficamente independentes, um em arranjo trigonal plano ( $\text{Cu}(1)$ ) e o outro tetraédrico ( $\text{Cu}(2)$ ), respectivamente  $\text{Cu}(1)\text{S}_3$  e  $\text{Cu}(2)\text{S}_4$ . A estrutura se propaga em arranjos  $-\text{Cu}(2)\text{S}_4-\text{Cu}(1)\text{S}_3-\text{Cu}(2)\text{S}_4-\text{Cu}(2)\text{S}_4-$   $\text{Cu}(1)\text{S}_3-\text{Cu}(2)\text{S}_4-$ , em que a sequência de interação dos arranjos tetraédricos ocorrem por ligações entre dois átomos de enxofre, com distância de ligação de 2,07 Å.



**Figura 1.6:** Arranjo estrutural de CuS: (a) célula unitária e (b) extensão da rede cristalina.

Helmer *et al.*<sup>[43]</sup> fizeram o estudo estrutural da covelita em diferentes temperaturas e relataram que a mesma sofre uma transição de fase em 55 K. Os átomos de enxofre da unidade  $\text{Cu}(1)\text{S}_3$  de geometria bipiramidal trigonal perfeita adquirem geometria distorcida. A distorção faz o arranjo estrutural ser ortorrômbico, com grupo espacial *Cmcm* (No. 63). Na transição de fase é observada a aproximação dos átomos de cobre adjacentes Cu(1) e Cu(2) e uma diminuição da ligação S(2)-S(2) (2,03 Å). A fase em temperatura ambiente apresenta tamanhos de ligações maiores Cu-S ao longo

de (001) sugerindo ligações mais fracas, indicando a região de clivagem preferencial na superfície (001) da covelita.<sup>[44]</sup>

Uma das primeiras investigações sobre a dissolução da covelita foi reportada por Sullivan em 1930. Nesse estudo a lixiviação foi realizada em solução ácida com sulfato férrico, em que a concentração de  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  foi variada e monitorada durante a dissolução do mineral. A temperatura também é um parâmetro investigado no trabalho de Sullivan. Através dos seus resultados é percebido que a taxa de dissolução aumentava com o aumento da temperatura, mas era insensível a concentração do ácido.<sup>[19]</sup> O processo de dissolução do mineral ocorre como se segue na equação 1.2.



O comportamento observado por Sullivan é reportado em outros trabalhos.<sup>[45-47]</sup> Nos trabalhos são mostradas que as energias de ativação na dissolução da covelita são elevadas ( $77 - 92 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), sugerindo que o processo é controlado por taxa de reações químicas e/ou eletroquímicas na superfície da mesma. Durante a dissolução ácida do mineral, Thomas<sup>[45]</sup> e Dutrizac<sup>[29]</sup> com os seus respectivos colaboradores observaram que cerca de 4% do enxofre lixiviado é transformado em íons sulfato. A equação 1.3 propõe a reação de obtenção de  $\text{Cu}^{2+}$  com a produção do ânion  $\text{SO}_4^{2-}$ .<sup>[19]</sup>

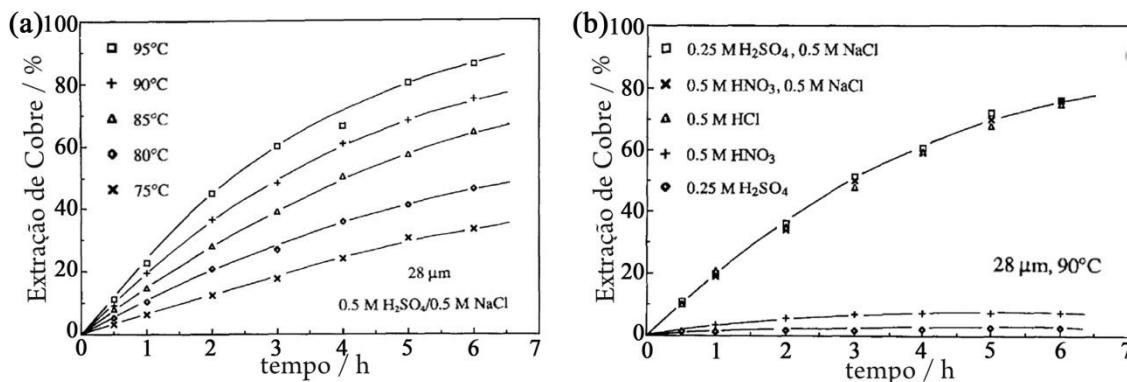


Ainda nos trabalhos de Thomas e Ingrahan,<sup>[45]</sup> em 1967, e Dutrizac e Macdonald,<sup>[47]</sup> em 1974, foi observado que a taxa de dissolução da covelita aumenta gradativamente durante o período inicial de lixiviação, no entanto torna-se linear após determinado tempo. Este resultado reforçam aqueles mostrados na figura 1.3. Tal observação é justificada pelos autores como sendo uma fina camada de passivação formada por estruturas de enxofre na superfície.<sup>[45-47]</sup>

Diferentes variáveis, tais como: concentração dos reagentes, tamanhos de partículas, temperatura, tipos de íons, entre outras foram testadas por Cheng *et al.*<sup>[18]</sup> a fim de encontrar a melhor maneira de lixiviar a covelita, além de ratificar informações publicadas. Como mostrado na figura 1.7a, a elevação da temperatura é realmente um dos fatores que mais contribuem para maiores taxas de extração de cobre. Outro fator que afeta consideravelmente o processo é o emprego de diferentes ânions no processo,

figura 1.7b, denominado de efeito do ânion. A presença dos íons cloreto promove a formação de grandes cristais de enxofre, mostrado por SEM, permitindo assim a penetração dos reagentes pelas camadas de enxofre, tornando a superfície do sulfeto mais acessível e consequentemente susceptível a reação.<sup>[18, 19]</sup>

A formação de fases intermediárias durante a obtenção do cobre é sugerido como uma das causas da lixiviação estagnar após um início de extração de aumento linear. Fu *et al.*<sup>[21]</sup> revelam com imagens de SEM superfícies rachadas e cheias de buracos nos resíduos, após a bioxidrolixiviação da CuS. Ao empregar a técnica de espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS – *Energy Dispersive Spectra*) obtém-se uma relação Cu/S dessas superfícies diferentes das iniciais do processo, sugerindo assim, formação de uma nova fase. Análise de XPS mostra que a relação Cu/S encontrada nos resíduos da drenagem é compatível à formação da espécie Cu<sub>4</sub>S<sub>11</sub>, sendo atribuída à mesma a responsabilidade da “passivação” da superfície e, consequentemente, impedimento na ação do agente lixiviante para dissolução desse mineral.<sup>[21]</sup>



**Figura 1.7:** (a) Dependência da temperatura e (b) efeito do ânion na extração de cobre durante a lixiviação da covelita. Figura adaptada da referência [18].

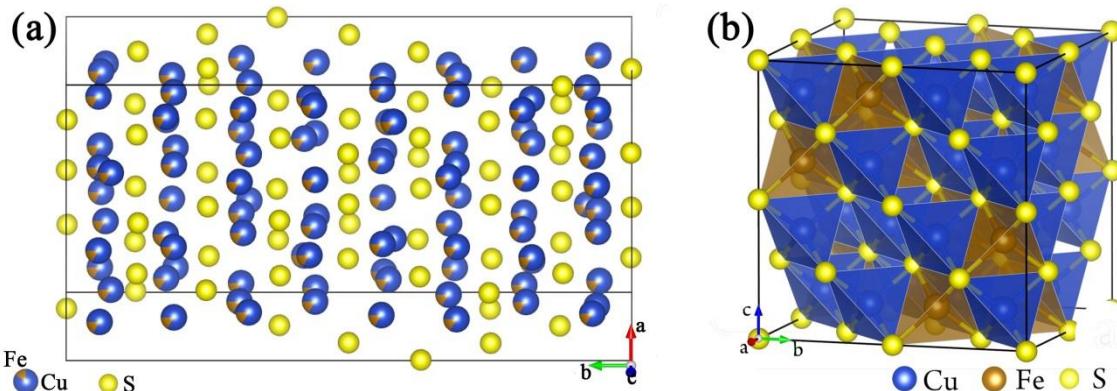
## BORNITA

Na literatura são conhecidos três estruturas da bornita, denominadas de *low*<sup>[48]</sup> (bornita natural), *intermediate* e *high*.<sup>[49]</sup> Algumas das características estruturais, de simetria e as temperaturas nas quais as estruturas se cristalizam estão resumidas na tabela 1.2. Em todas essas estruturas existem vacâncias nos sítios metálicos e os mesmos são distribuídos randomicamente entre átomos de Cu e Fe, respeitando a proporção de 5:1.<sup>[50]</sup>

**Tabela 1.2:** Sistemas cristalinos e parâmetros de rede das três fases da calcocita, em diferentes temperaturas.

Fase	Sistema Cristalino	Grupo Espacial	Temperatura (°C)	Parâmetros de rede		
				$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)
low	Ortorrombico	$Pbca$	$T < 200$	10,950	21,864	10,950
intermidiate	Cúbico	$Fm\bar{3}m$	$200 < T < 265$	5,50	5,50	5,50
high	Cúbico	$Fm\bar{3}m$	$T > 265$	10,940	10,940	10,940

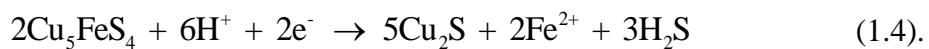
Em 1981, Jagadeesh *et al.*<sup>[51]</sup> mostraram que a estequiometria da bornita de ocorrência natural é  $Cu_{4,5}Fe_{1,2}S_{4,7}$ , sugerindo a forma estequiométrica mais tradicional da bornita como:  $Cu_5FeS_4$ , como a estrutura refinada por Koto e Morimoto<sup>[48]</sup> (Figura 1.8a). No entanto, imagens de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM - *High-resolution transmission electron microscopy*) mostram que há diferentes domínios na bornita e a média desses diferentes domínios faz que a desordem seja observada. Uma estrutura em que não haja desordem de Cu/Fe na estrutura cristalina e mantendo a mais alta simetria, mostrado em simulação computacional por Ding *et al.*,<sup>[50]</sup> tem a melhor relação estequiométrica dada pela fórmula molecular  $Cu_8Fe_4S_8$ . Essa forma ordenada é cúbica ( $a = 10,71 \text{ \AA}$ )<sup>[50]</sup> de grupo espacial  $F\bar{4}3m$ , mostrada na figura 1.8b.



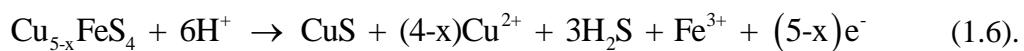
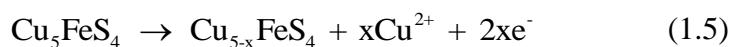
**Figura 1.8:** Células unitárias da *low* bornita. (a) Refinada por koto e Morimoto ( $Cu_5FeS_4$ ) e (b) a proposta teórica de Ding *et al.* ( $Cu_8Fe_4S_8$ ).

Durante a dissolução da bornita estudos mostram que há a formação de outros minerais. Em 1977, empregando a técnica CV (voltametria cíclica), Rand<sup>[52]</sup> detecta a formação de uma camada de calcocita durante o processo de redução. Durante o primeiro ciclo da CV um pico catódico bem definido é obtido como resposta no

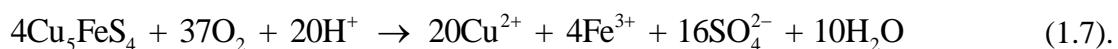
voltamograma, sendo esse atribuído a estrutura Cu<sub>2</sub>S.<sup>[52]</sup> Baseado em suas conclusões, Rand<sup>[52]</sup> propõe que a formação da calcocita é representada pela equação 1.4.



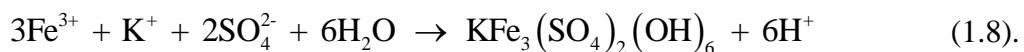
No mesmo trabalho em que estudaram a calcocita, também empregando técnicas eletroquímicas, Arce e Gonzalez<sup>[53]</sup> investigaram a dissolução da bornita. Os pesquisadores propõem que a oxidação inicial da bornita forma um arranjo não estequiométrica (Cu<sub>5-x</sub>FeS<sub>4</sub>), equação 1.5, posteriormente, gerando covelita com o aumento do potencial, equação 1.6.



Estudos mais recentes de Bevilaqua *et al.*<sup>[54]</sup> aplicando a biolixiviação à oxidação da bornita em soluções ácidas, confirmam a existência de diferentes minerais. Resumidamente, o processo é explicado em função de como o Cu na bornita é oxidado por Fe<sup>3+</sup> presente na solução assim como pelo O<sub>2</sub> dissolvido. As bactérias presentes no processo regeneram o ferro trivalente e produz ácido sulfúrico a partir do enxofre elementar gerado no decorrer da drenagem ácida. A equação 1.7 mostra a proposta dos autores para obtenção do Cu<sup>2+</sup>.



A formação de covelita e compostos não estequiométricos são sugeridos como produtos durante a lixiviação, tais arranjos estruturais são detectados a partir de picos anódicos e catódicos de voltamogramas obtidos por CV. Usualmente, nas soluções salinas usadas para cultivar micro-organismos estão presentes os cátions K<sup>+</sup> e NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, a presença do íon férrico e o meio ácido com valores de pH maiores que 1,5 proporcionam a condição ideal para formação de jarosita (equação 1.8). A formação de jarosita é citada como um possível fator da diminuição na taxa de extração de cobre.<sup>[54]</sup>



## CALCOCITA

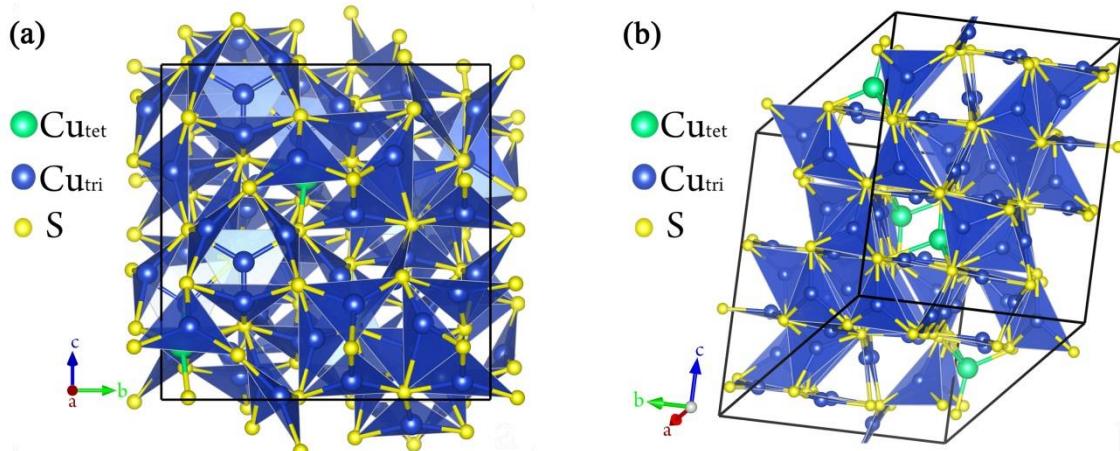
Assim como a bornita, na literatura são relatadas três fases da calcocita: monoclínica ( $\gamma\text{-Cu}_2\text{S}$ ), hexagonal ( $\beta\text{-Cu}_2\text{S}$ ) e cúbica ( $\alpha\text{-Cu}_2\text{S}$ ).<sup>[55]</sup> Na tabela 1.3 são encontrados os parâmetros de rede das mesmas e a faixa de temperatura que cada um dos sistemas cristalinos são encontrados.

**Tabela 1.3:** Sistemas cristalinos e parâmetros de rede das três fases da calcocita, em diferentes temperaturas.

Fase	Sistema Cristalino	Temperatura (°C)	Parâmetros de rede				
			$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	$\alpha$ (°)	$\beta$ (°)
$\gamma$	Monoclínico	$T < 104$	15,29	11,93	13,58	90	112,3
$\beta$	Hexagonal	$105 < T < 436$	4,03	4,03	6,74	90	90
$\alpha$	Cúbico	$T > 436$	5,76	5,76	5,76	90	90

Denominada na literatura como *low chalcocite*, a forma  $\gamma\text{-Cu}_2\text{S}$  pertence ao grupo espacial  $P2_1/c$  (No. 14).<sup>[56]</sup> Na célula unitária têm 144 átomos, ilustrado na figura 1.9a. A maior parte dos átomos de cobre encontra-se em uma geometria trigonal plana ( $\text{Cu}_{\text{tri}}$ ) com uma distância média de 2,32 Å da interação Cu–S. Alguns poucos átomos de cobre têm arranjos tetraédricos distorcidos ( $\text{Cu}_{\text{tet}}$ ) em que a distância média de ligação é de 2,48 Å, mas os valores variam de 2,22 a 2,91 Å.

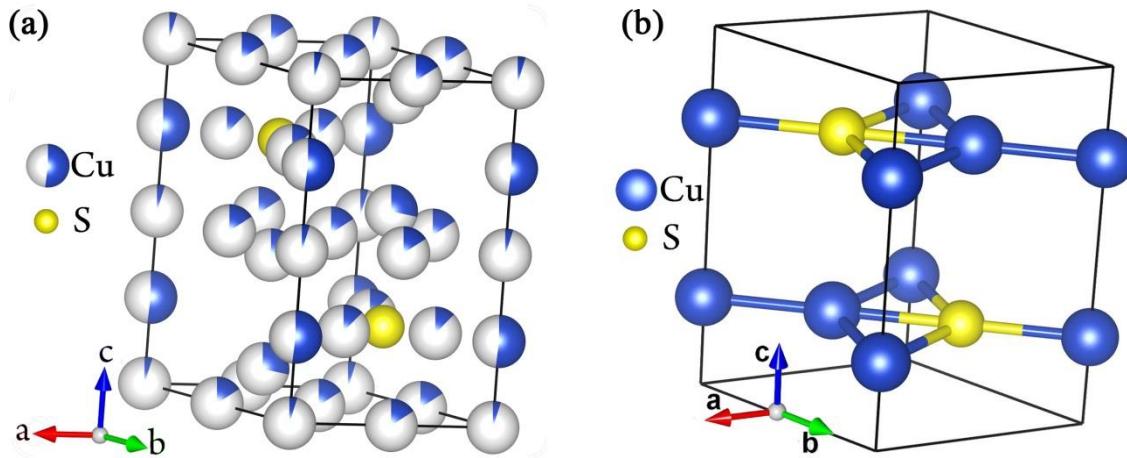
Na figura 1.9b nota-se que os átomos de enxofre estão organizados em camadas e entre as mesmas são encontrados os átomos de cobre, na proporção de 2:1 cobre/enxofre (fórmula molecular  $\text{Cu}_2\text{S}$ ). Cada átomo de cobre pode ter de 2 a 8 outros átomos de cobre em sua vizinhança com distância de até 3,0 Å. As ligações Cu–Cu são importantes, mas não são completamente entendidas.<sup>[56]</sup> Uma relevante importância dos sítios cristalográficos ocupados pelos átomos de cobre está na classificação elétrica da calcocita como condutor misto. Há uma condução com uma larga predominância de condução eletrônica dada pela movimentação dos elétrons (semicondutor do tipo p) e de condução iônica proveniente da mobilidade dos centros metálicos explicada pela movimentação dos íons  $\text{Cu}^{1+}$ .<sup>[57]</sup>



**Figura 1.9:** Arranjo estrutural da calcocita, Cu<sub>2</sub>S: (a) célula unitária mostrando as geometrias tetraédricas e trigonal plano para os átomos de cobre e (b) disposição alternada entre átomos de cobre e átomos de enxofre.

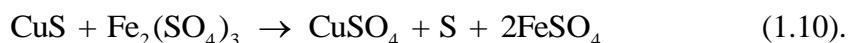
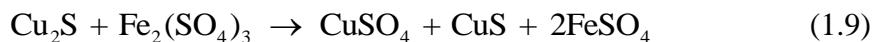
A célula unitária hexagonal da  $\beta$ -calcocita seria uma fase interessante para estudos em simulação computacional, pois essa tem menores dimensões (tabela 1.3) e menor quantidade de átomos na célula unitária (seis átomos), consequentemente, o tempo de simulação seria menor. No entanto, a célula unitária encontrada por Will *et al.*<sup>[55]</sup> tem os átomos de cobre completamente desordenados, mostrado na figura 1.10a. Nesta figura, as esferas representativas dos átomos de cobre não estão completamente preenchidas. A percentagem preenchida de cada esfera representa a probabilidade dos átomos serem encontrados naquelas posições, representando a desordem do sistema. Na metodologia aqui investigada é exigida a ocupação inteira dos sítios atômicos, o que levaria a uma célula unitária maior que a  $\gamma$ -CuS inviabilizando a investigação desta proposta.

Na figura 1.10b é mostrada a célula unitária baseada em difração de raios X de policristais determinada por Chichagov.<sup>[58]</sup> Esse empacotamento hexagonal não tem desordem e é investigada no capítulo da calcolcita. No entanto, vale ressaltar que são observadas estruturas planas e que a característica de mobilidade dos íons de cobre relatadas experimentalmente, aparentemente são perdidas.



**Figura 1.10:** Células unitárias da fase  $\beta$ -Cu<sub>2</sub>S. (a) com os átomos desordenados na célula unitária encontrada por Will *et al.* e (b) estrutura proposta por Chichagov baseado em difração de raios X de policristais.

Em um dos estudos iniciais da dissolução da calcocita, em 1967, Thomas *et al.*<sup>[46]</sup> fizeram a dissolução desse mineral em solução de ácido sulfúrico (1 mol L<sup>-1</sup>) e utilizaram diferentes concentrações de sulfato ferroso para avaliar o quanto essas concentrações influenciariam na dissolução. Utilizando análise colorimétrica pesquisadores contabilizavam o percentual de extração de cobre, mostrando que o aumento da temperatura contribui para uma maior taxa de dissolução (também observado nas outras fases), assim como o aumento da concentração de íons férricos. Além disso, propõem que a dissolução do mineral passa por um primeiro estágio, em que há produção de Cu<sup>2+</sup> juntamente com a formação da covelita (equação 1.9) e na segunda etapa a covelita seria levado a Cu<sup>2+</sup> e haveria a formação de enxofre elementar (equação 1.10):<sup>[46]</sup>

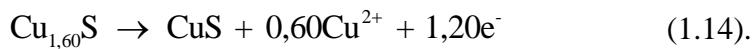
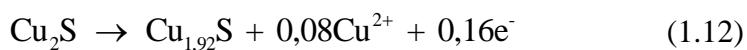


Velásquez *et al.*<sup>[57]</sup> mostraram por XPS e SEM, CV e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS – *Electrochemical Impedance Spectroscopy*) que após o tratamento eletroquímico, em solução básica de tetraborato de sódio, existem modificações na morfologia e na composição química da superfície. As modificações dão origem a uma superfície heterogênea com saliências e elevados teores de átomos de oxigênio, sendo distribuídos irregularmente sobre a superfície dos eletrodos aplicados na CV. A resistência à lixiviação do filme aumenta acentuadamente, mostrado após o

pico principal anódico, sugerindo à formação dos compostos CuO, Cu(OH)<sub>2</sub> e Cu<sub>3</sub>(SO<sub>4</sub>)(OH)<sub>4</sub>. A formação da primeira espécie é mostrado pela equação 1.11.<sup>[57]</sup>



Arce e Gonzalez também através de estudos eletroquímicos, agora em meio ácido, identificaram nos voltamogramas cíclicos obtidos a partir da calcocita que a oxidação inicial forma primeiramente a fase dijurleita (Cu<sub>1,92</sub>S), passando ainda pelas fases digenita (Cu<sub>1,60</sub>S) e covelita com o aumento do potencial. Essa relação é mostrada pelas equações 1.12, 1.13 e 1.14, respectivamente.<sup>[53]</sup>



Em relação aos três minerais em estudo (covelita, bornita e calcocita), independente dos seus arranjos estruturais, os problemas da baixa extração de cobre na dissolução por drenagem ácida estão ancorados em explicações e justificativas, como: formação de outros sulfetos minerais, de enxofre elementar e polissulfetos, assim como a de jarosita (K<sub>2</sub>Fe<sub>6</sub>(OH)<sub>12</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>) e de cuprita (Cu<sub>2</sub>O). A utilização de técnicas experimentais não tem se mostrado eficiente e conclusivo ao responder às perguntas levantadas, visto que os problemas ainda persistem. É sob esse aspecto que a química teórica surge como uma ferramenta de extrema importância na busca por informações estruturais, eletrônicas, mecânicas e de ligações em *bulks*, superfícies, camadas e moléculas para diferentes sistemas. A utilização de métodos teóricos permitirá uma melhor compreensão ao nível atômico desses minerais, assim possibilitando uma interpretação inequívoca de dados experimentais. Consequentemente, as propostas irão ajudar na busca de rotas hidrometalúrgicas mais rentáveis para obtenção de Cu.

Dada a grande demanda de cobre pela sociedade, a redução do teor de metais nas fontes naturais, e o problema da drenagem ácida de rocha (DAR)<sup>[22]</sup>, é estratégico o maior conhecimento sobre os diferentes minerais objetivando gerar tecnologias capazes de minimizar os problemas da lixiviação de sulfetos de cobre. Neste panorama, o objetivo principal desse trabalho é realizar estudos de sulfetos minerais formados no

processo de lixiviação da calcopirita para obtenção do cobre. Ênfases serão dadas aos conhecimentos químicos sob o ponto de vista estrutural, eletrônico, mecânico e das ligações químicas dos *bulks* e superfícies dos minerais covelita, bornita e calcocita. Conhecimento este de fundamental importância, pois preenche a lacuna de informação sobre estes minerais, fornece *insights* sobre os arranjos estruturais, as propriedades químicas e mecânicas do bulk e das superfícies destes materiais, assim como de suas reatividades. Desta forma, um primeiro passo para desvendar as reações que ocorrem na interface sólido/água foi alcançado com os resultados desta tese. Estas informações contribuem para mitigar o impacto ambiental da drenagem ácida de mina e no desenvolvimento de novas rotas hidrometalúrgicas para a extração do cobre de minérios de sulfeto.

Entre os objetivos específicos pode-se ressaltar:

- Conhecimento do comportamento geral do *bulk* dos minerais covelita, bornita e calcocita.
- Descrição da estrutura de superfície da covelita e bornita.
- Investigação das desordens e o seu efeito na estrutura da bornita.
- Investigação das estruturas em camadas da covelita.

A tese está dividida em seis capítulos e anexos. Neste primeiro capítulo foi discutido o processo de lixiviação dos sulfetos minerais covelita, bornita e calcocita. No segundo capítulo são abordados aspectos gerais das diversas metodologias teóricas empregadas durante o desenvolvimento deste trabalho. No terceiro, quarto e quinto capítulos são apresentados os resultados e as discussões obtidos por simulação computacional dos sulfetos covelita, bornita e calcocita, respectivamente. As considerações finais e perspectivas são apresentadas no sexto capítulo. As referências bibliográficas serão apresentadas no final de cada capítulo.

## REFERÊNCIAS

- [1] Reardon, A. C., **Discovering Metals — A Historical Overview**. In **Metallurgy for the Non-Metallurgist**. Ohio: ASM International® - Technical Book Committee, pp 73-84, 2011.
- [2] Coura, J. F. IBRAM Informações e Análises da Economia Mineral Brasileira, Intituto Brasileiro de Mineração. Disponível em: <http://www.ibram.org.br/sites/1300/1382/00002806.pdf>. Acesso em 12 de Jan de 2014.

- [3] Ribeiro, J. A. S. **COBRE**. Disponível em: <http://www.simineral.org.br/arquivos/CobreJosAdmrioSantosRibeiro.pdf>. Acesso em 31 de maio de 2016.
- [4] Lionel S. Johns, **World Copper Resources - Chapter 5**. In Copper: Technology and Competitiveness. Washington DC, 1988.
- [5] Matich, T., **10 Top Copper-producing Countries**. Copper Investing News. 22 de Fev de 2016.
- [6] Braz, E., **Análise-síntese da mineração brasileira - Relatório Técnico 78** : Análise-síntese da mineração brasileira. Ministério de Minas e Energia - Secretaria de Geologia, 2009.
- [7] Toovey, L. M., **Copper Ore Types: Sulfides versus Oxides**. Copper Investing News. 21 de Abril de 2011.
- [8] Habashi, F. Copper metallurgy: past, present, and future. **Hydrocopper**, p. 1-16, 2009.
- [9] Dong, Y.; Lin, H.; Xu, X.; Zhou, S. Bioleaching of different copper sulfides by Acidithiobacillus ferrooxidans and its adsorption on minerals. **Hydrometallurgy**, v. 140, n. 0, p. 42-47, 2013.
- [10] Lima, G. F.. **Reatividade Química da Superfície da Calcopirita e Mecanismo de Separação da Mistura Etanol-Água em Metal-Organic-Frameworks**. 2013. Tese – Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2013.
- [11] Watling, H. R. The bioleaching of sulphide minerals with emphasis on copper sulphides - A review. **Hydrometallurgy**, v. 84, n. 1-2, p. 81-108, 2006.
- [12] Peacey, J.; Guo, X. J.; Robles, E. Copper hydrometallurgy - current status, preliminary economics, future direction and positioning versus smelting. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 14, n. 3, p. 560-568, 2004.
- [13] Davenport, W. G. K., M.; Schlesinger, M.; Biswas, A. K.; . **Extractive Metallurgy of copper**. Oxford: 2002
- [14] Wang, S. J. Copper leaching from chalcopyrite concentrates. **Jom**, v. 57, n. 7, p. 48-51, 2005.
- [15] Fernandes, F. R. C.; Souza, V. L. E. S.; Freitas, T. P. R. **TENDÊNCIAS TECNOLÓGICAS BRASIL 2015: Geociências e Tecnologia**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2007.
- [16] Francisco, W. E., Jr.; Beviláqua, D.; Garcia, O., Jr. Microbiological oxidative dissolution of a complex mineral sample containing pyrite ( $FeS_2$ ), pyrrhotite ( $Fe_{(1-x)}S$ ) and molybdenite ( $MoS_2$ ). **Quimica Nova**, v. 30, n. 5, p. 1095-1099, 2007.
- [17] Dreisinger, D. Copper leaching from primary sulfides: Options for biological and chemical extraction of copper. **Hydrometallurgy**, v. 83, n. 1-4, p. 10-20, 2006.
- [18] Cheng, C. Y.; Lawson, F. The kinetics of leaching covellite in acidic oxygenated sulfate-chloride solutions. **Hydrometallurgy**, v. 27, n. 3, p. 269-284, 1991.
- [19] Miki, H.; Nicol, M.; Velasquez-Yevenes, L. The kinetics of dissolution of synthetic covellite, chalcocite and digenite in dilute chloride solutions at ambient temperatures. **Hydrometallurgy**, v. 105, n. 3-4, p. 321-327, 2011.

- [20] Ehrlich, H. L. Past, present and future of biohydrometallurgy. **Hydrometallurgy**, v. 59, n. 2-3, p. 127-134, 2001.
- [21] Fu, K.-b.; Lin, H.; Mo, X.-l.; Wang, H.; Wen, H.-w.; Wen, Z.-l. Comparative study on the passivation layers of copper sulphide minerals during bioleaching. **International Journal of Minerals Metallurgy and Materials**, v. 19, n. 10, p. 886-892, 2012.
- [22] Akcil, A.; Koldas, S. Acid Mine Drainage (AMD): causes, treatment and case studies. **Journal of Cleaner Production**, v. 14, n. 12-13, p. 1139-1145, 2006.
- [23] de Oliveira, C.; de Lima, G. F.; de Abreu, H. A.; Duarte, H. A. Reconstruction of the Chalcopyrite Surfaces-A DFT Study. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, n. 10, p. 6357-6366, 2012.
- [24] Hackl, R. P.; Dreisinger, D. B.; Peters, E.; King, J. A. Passivation of chalcopyrite during oxidative leaching in sulfate media. **Hydrometallurgy**, v. 39, n. 1-3, p. 25-48, 1995.
- [25] Todd, E. C.; Sherman, D. M.; Purton, J. A. Surface oxidation of chalcopyrite ( $\text{CuFeS}_2$ ) under ambient atmospheric and aqueous (pH 2-10) conditions: Cu, Fe L- and OK-edge X-ray spectroscopy. **Geochimica Et Cosmochimica Acta**, v. 67, n. 12, p. 2137-2146, 2003.
- [26] Cordoba, E. M.; Munoz, J. A.; Blazquez, M. L.; Gonzalez, F.; Ballester, A. Leaching of chalcopyrite with ferric ion. Part I: General aspects. **Hydrometallurgy**, v. 93, n. 3-4, p. 81-87, 2008.
- [27] Klauber, C. A critical review of the surface chemistry of acidic ferric sulphate dissolution of chalcopyrite with regards to hindered dissolution. **International Journal of Mineral Processing**, v. 86, n. 1-4, p. 1-17, 2008.
- [28] Velasquez-Yevenes, L.; Nicol, M.; Miki, H. The dissolution of chalcopyrite in chloride solutions Part 1. The effect of solution potential. **Hydrometallurgy**, v. 103, n. 1-4, p. 108-113, 2010.
- [29] Dutrizac, J. E. Elemental sulfur formation during the ferric sulfate leaching of chalcopyrite. **Canadian Metallurgical Quarterly**, v. 28, n. 4, p. 337-344, 1989.
- [30] de Oliveira, C.; Duarte, H. A. Disulphide and metal sulphide formation on the reconstructed (0 0 1) surface of chalcopyrite: A DFT study. **Applied Surface Science**, v. 257, n. 4, p. 1319-1324, 2010.
- [31] Miklin, Y. L.; Tomashevich, Y. V.; Asanov, I. P.; Okotrub, A. V.; Varnek, V. A.; Vyalikh, D. V. Spectroscopic and electrochemical characterization of the surface layers of chalcopyrite ( $\text{CuFeS}_2$ ) reacted in acidic solutions. **Applied Surface Science**, v. 225, n. 1-4, p. 395-409, 2004.
- [32] Harmer, S. L.; Pratt, A. R.; Nesbitt, W. H.; Fleet, M. E. Sulfur species at chalcopyrite ( $\text{CuFeS}_2$ ) fracture surfaces. **American Mineralogist**, v. 89, n. 7, p. 1026-1032, 2004.
- [33] Harmer, S. L.; Thomas, J. E.; Fornasiero, D.; Gerson, A. R. The evolution of surface layers formed during chalcopyrite leaching. **Geochimica Et Cosmochimica Acta**, v. 70, n. 17, p. 4392-4402, 2006.
- [34] Majuste, D.; Ciminelli, V. S. T.; Osseo-Asare, K.; Dantas, M. S. S.; Magalhaes-Paniago, R. Electrochemical dissolution of chalcopyrite: Detection of bornite by synchrotron small angle X-ray diffraction and its correlation with the hindered dissolution process. **Hydrometallurgy**, v. 111, p. 114-123, 2012.

- [35] Majuste, D.; Ciminelli, V. S. T.; Eng, P. J.; Osseo-Asare, K. Applications of in situ synchrotron XRD in hydrometallurgy: Literature review and investigation of chalcopyrite dissolution. **Hydrometallurgy**, v. 131, p. 54-66, 2013.
- [36] Holliday, R. I.; Richmond, W. R. An electrochemical study of the oxidation of chalcopyrite in acidic solution. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 288, n. 1-2, p. 83-98, 1990.
- [37] Acero, P.; Cama, J.; Ayora, C. Kinetics of chalcopyrite dissolution at pH 3. **European Journal of Mineralogy**, v. 19, n. 2, p. 173-182, 2007.
- [38] Yin, Q.; Kelsall, G. H.; Vaughan, D. J.; England, K. E. R. Atmospheric and electrochemical oxidation of the surface of chalcopyrite ( $\text{CuFeS}_2$ ). **Geochimica Et Cosmochimica Acta**, v. 59, n. 6, p. 1091-1100, 1995.
- [39] Fabre Minerals. Covellite Mineralogy Database. Disponível em: <http://webmineral.com/data/Covellite.shtml#.V04DVvkrJdg>. Acesso em 31 de maio de 2016.
- [40] John Veevaert. Chalcocite Mineralogy Database. Disponível em: <http://webmineral.com/data/Chalcocite.shtml#.V04EFvkrJdg>. Acesso em 31 de maio de 2016.
- [41] Lou Perloff. Bornite Mineralogy Database. Disponível em: <http://webmineral.com/data/Bornite.shtml#.V04EfPkrJdg>. Acesso em 31 de maio de 2016.
- [42] Evans, H. T.; Konnert, J. A. Crystal-structure refinement of covellite. **American Mineralogist**, v. 61, n. 9-10, p. 996-1000, 1976.
- [43] Fjellvag, H.; Gronvold, F.; Stolen, S.; Andresen, A. F.; Mullerkafer, R.; Simon, A. Low-temperature structural distortion in CuS. **Zeitschrift Fur Kristallographie**, v. 184, n. 1-2, p. 111-121, 1988.
- [44] Rosso, K. M.; Hochella, M. F. A UHV STM/STS and ab initio investigation of covellite {001} surfaces. **Surface Science**, v. 423, n. 2-3, p. 364-374, 1999.
- [45] Thomas, G.; Ingraham, T. R. Kinetics of dissolution of synthetic covellite in aqueous acidic ferric sulphate solutions. **Canadian Metallurgical Quarterly**, v. 6, n. 2, p. 153-&, 1967.
- [46] Thomas, G.; Ingraham, T. R.; Macdonal, R. J. Kinetics of dissolution of synthetic digenite and chalcocite in aqueous acidic ferric sulphate solutions. **Canadian Metallurgical Quarterly**, v. 6, n. 3, p. 281-&, 1967.
- [47] Dutrizac, J. E.; Macdonald, R. J. Kinetics of dissolution of covellite in acidified ferric sulfate solutions. **Canadian Metallurgical Quarterly**, v. 13, n. 3, p. 423-433, 1974.
- [48] Koto, K.; Morimoto, N. Superstructure investigation of bornite,  $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ , by modified partial patterson function. **Acta Crystallographica Section B-Structural Science**, v. 31, n. SEP15, p. 2268-2273, 1975.
- [49] Borgheresi, M.; Bernardini, G. P.; Cipriani, C.; Di Benedetto, F.; Romanelli, M. Electron paramagnetic resonance and electron spin echo spectroscopy study of natural bornite. **Mineralogy and Petrology**, v. 85, n. 1-2, p. 3-18, 2005.
- [50] Ding, Y.; Veblen, D. R.; Prewitt, C. T. Possible Fe/Cu ordering schemes in the 2a superstructure of bornite ( $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ ). **American Mineralogist**, v. 90, n. 8-9, p. 1265-1269, 2005.
- [51] Jagadeesh, M. S.; Nagarathna, H. M.; Montano, P. A.; Seehra, M. S. Magnetic and mossbauer studies of phase-transitions and mixed valences in bornite ( $\text{Cu}_{4.5}\text{Fe}_{1.2}\text{S}_{4.7}$ ). **Physical Review B**, v. 23, n. 5, p. 2350-2356, 1981.

- [52] Rand, D. A. J. Oxygen reduction on sulfide minerals .3. Comparison of activities of various copper, iron, lead and nickel mineral electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 83, n. 1, p. 19-32, 1977.
- [53] Arce, E. A.; Gonzalez, I. A comparative study of electrochemical behavior of chalcopyrite, chalcocite and bornite in sulfuric acid solution. **International Journal of Mineral Processing**, v. 67, n. 1-4, p. 17-28, 2002.
- [54] Bevilaqua, D.; Garcia, O., Jr.; Tuovinen, O. H. Oxidative dissolution of bornite by Acidithiobacillus ferrooxidans. **Process Biochemistry**, v. 45, n. 1, p. 101-106, 2010.
- [55] Will, G.; Hinze, E.; Abdelrahman, A. R. M. Crystal structure analysis and refinement of digenite, Cu<sub>1.8</sub>S, in the temperature range 20 to 500 degrees C under controlled sulfur partial pressure. **European Journal of Mineralogy**, v. 14, n. 3, p. 591-598, 2002.
- [56] Evans, H. T. Crystal-structures of low chalcocite and djurleite. **Zeitschrift Fur Kristallographie**, v. 150, n. 1-4, p. 299-320, 1979.
- [57] Velasquez, P.; Leinen, D.; Pascual, J.; Ramos-Barrado, J. R.; Cordova, R.; Gomez, H.; Schrebler, R. XPS, SEM, EDX and EIS study of an electrochemically modified electrode surface of natural chalcocite (Cu<sub>2</sub>S). **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 510, n. 1-2, p. 20-28, 2001.
- [58] Chichagov, A. V.; Varlamov, D. A.; Ershov, E. V.; Dokina, T. N.; Drozhzhina, N. A.; Samokhvalova, O. L. Information computing system from structural data on minerals (MINCRYST). **Kristallografiya**, v. 35, n. 3, p. 610-616, 1990.

## *Capítulo II: Metodología.*

Neste capítulo serão abordados aspectos da metodologia da teoria do funcional de densidade (DFT), assim como outros detalhes teóricos que fundamentaram o desenvolvimento do trabalho e auxiliaram nas interpretações das simulações realizadas.

## 2.1. SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL

A mecânica quântica está baseada em postulados que permitiram a descrição de sistemas eletrônicos e sua interação com a radiação eletromagnética. A concordância com dados experimentais e a sua capacidade de predição é tamanha que, apesar de alguns dos postulados não terem um análogo para a mecânica clássica, atualmente, eles são plenamente aceitos.<sup>[1]</sup> No entanto, embora a teoria para descrever sistemas eletrônicos moleculares esteja completa, a sua solução na forma exata é inviável devido a complexidade das equações matemáticas. A química quântica utiliza diferentes modelos e aproximações para chegar a um conjunto de equações que sejam apropriadas para um cálculo computacional.

Solução analítica exata somente é obtida para sistemas de apenas um elétron. A equação de Schrödinger deve ser resolvida de forma aproximada seja no hamiltoniano utilizado ou na forma de descrever a função de onda complexa de muitos elétrons. Um dos métodos mais conhecidos e populares é o *Método de Hartree-Fock* (HF).<sup>[1-5]</sup> O método HF utiliza a expansão da função de onda em um conjunto antissimetrizado de funções de 1-elétron. A implementação desse método em programas computacionais eficientes e sua capacidade de descrever a geometria e as propriedades eletrônicas de moléculas orgânicas explica a sua popularidade. No entanto, esse método falha na descrição da correlação eletrônica, importante na descrição de metais de transição. A inclusão da correlação eletrônica no cálculo da energia total é realizada utilizando-se os métodos Pós-Hartree-Fock (Pós-HF), tais como: interação de configuração (CI), métodos perturbativos (MP2, MP4), *coupled cluster*.<sup>[2]</sup>

Os métodos supracitados, no âmbito da química quântica, usam a função de onda de muitos elétrons como variável básica para prever propriedades quantitativas e/ou tendências qualitativas de natureza eletrônica do sistema em estudo.<sup>[6]</sup>

A utilização da densidade eletrônica como variável básica e observável foi empregada nos modelos de Thomas-Fermi-Dirac, baseada na aproximação do gás homogêneo de elétrons.<sup>[7-9]</sup> No entanto, esta variável foi legitimada como variável

básica em cálculos de estrutura eletrônica com os teoremas de Hohenberg e Kohn.<sup>[10]</sup> A teoria do funcional de densidade (DFT) trata a correlação eletrônica intrinsecamente no seu formalismo e permite que programas computacionalmente eficientes sejam escritos. Os cálculos DFT, utilizando funcionais de troca-correlação (funcionais *xc*) desenvolvidos até o momento fornecem resultados em melhor acordo com os dados experimentais disponíveis.<sup>[11]</sup> Esse método é uma alternativa importante quando a correlação eletrônica tem papel relevante na descrição do sistema e métodos pós-Hartree-Fock são demasiadamente caros para serem empregados.

Parte do atrativo da DFT está no fato de que sistemas com tamanho moderado a grande tornam-se factíveis de serem estudados. Os resultados têm precisões próximas aos erros experimentais a um custo computacional que, algumas vezes, corresponde a uma fração daquele obtido utilizando-se métodos correlacionados tradicionais, como teoria de perturbação e *coupled cluster*. Além disso, a densidade eletrônica  $\rho(\mathbf{r})$ , a partir de seu formalismo, fornece definições precisas de conceitos químicos que são usados rotineiramente.<sup>[6, 11]</sup>

## 2.2. TEORIA DO FUNCIONAL DE DENSIDADE (DFT)

Após três anos da descoberta do elétron por Thompson, em 1900, Drude aplicou a teoria cinética dos gases para descrever elétrons de metais como um gás de elétrons livres de densidade eletrônica uniforme.<sup>[12]</sup> Assim como na teoria cinética dos gases, as interações elétron-elétron e elétron-íon foram desprezadas.<sup>[13]</sup> Ainda no início do século XX, outros cientistas tentaram utilizar a densidade eletrônica como variável básica na descrição de um sistema eletrônico. Em 1927, através de argumentos estatísticos, Thomas e Fermi partiram do pressuposto de que os elétrons estavam dispostos uniformemente no espaço (modelo de gás homogêneo) e desenvolveram o funcional da densidade eletrônica para a energia. O funcional ficou conhecido como Funcional da Densidade Eletrônica de Thomas-Fermi (TF). Posteriormente, ao funcional TF foi incorporado o termo de troca, proposto e desenvolvido por Dirac, ficando o modelo conhecido de Funcional de Densidade Eletrônica de Thomas-Fermi-Dirac (TFD).<sup>[3, 5, 13]</sup>

No entanto, esses modelos de funcionais clássicos (TF e TFD) não podem competir em precisão com métodos auto-consistentes como, por exemplo, o método de

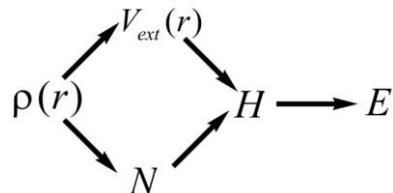
Hartree-Fock.<sup>[13]</sup> Assim, o uso da função de onda na descrição eletrônica dos sistemas torna-se unanimidade entre os pesquisadores.

Em 1964, com a publicação do trabalho de Hohenberg e Kohn,<sup>[10]</sup> os conceitos modernos da teoria do funcional de densidade são estabelecidos através de dois teoremas. No ano seguinte, 1965, Kohn e Sham<sup>[14]</sup> mostram o formalismo da metodologia, em que propuseram uma forma de contornar o problema de encontrar o funcional de densidade eletrônica exato para a energia cinética. Desta forma, os cálculos teóricos utilizando a densidade eletrônica como variável básica de sistemas eletrônicos moleculares tornaram-se práticos. Os dois trabalhos supracitados foram cruciais nos fundamentos da DFT.<sup>[15]</sup>

Os dois teoremas básicos da DFT publicados em 1964 por Hohenberg e Kohn são apresentados a seguir:<sup>[3, 6, 11, 16]</sup>

**Teorema 1:** *O potencial externo  $V_{ext}(r)$  sentido pelos elétrons é um funcional único da densidade eletrônica  $\rho(\mathbf{r})$ .*<sup>[16]</sup>

Ou seja, a densidade eletrônica de um sistema determina o potencial externo e o número de elétrons, N, e consequentemente, o hamiltoniano do sistema, figura 2.1.<sup>[11]</sup>



**Figura 2.1:** Interdependência das variáveis básicas da DFT. Figura adaptada da referência [11].

**Teorema 2:** *A energia do estado fundamental  $E_0[\rho]$  é mínima para a densidade  $\rho(\mathbf{r})$  exata.*

Havendo qualquer aproximação da densidade eletrônica,  $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$ , de modo que  $\tilde{\rho}(\mathbf{r}) \geq 0$  e  $\int \tilde{\rho}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N$ , a energia total do sistema será sempre maior ou igual à energia exata,<sup>[11]</sup> equação 2.1.<sup>[16]</sup>

$$\langle \tilde{\Psi} | \hat{H} | \tilde{\Psi} \rangle = T[\tilde{\rho}] + V_{ee}[\tilde{\rho}] + \int \tilde{\rho}(\mathbf{r}) V_{ext} d\mathbf{r} = E[\tilde{\rho}] \geq E_0[\rho_0] = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle \quad (2.1).$$

Com esses dois teoremas a DFT é uma teoria exata. No entanto, a forma exata do funcional universal ( $F[\rho]$ ) é ainda desconhecida. Kohn e Sham propõe o formalismo de maneira a contornar a ausência desse funcional universal. Nessa proposta, Kohn e Sham sugerem que toda a parte desconhecida resultante no formalismo do cálculo eletrônico seja contabilizada no funcional definido como troca-correlação ( $E_{xc}$ ).<sup>[11, 16]</sup>

### 2.2.1. EQUAÇÕES DE KOHN-SHAM

As equações de Kohn-Sham propostas em 1965 fazem parte do formalismo matemático da DFT.<sup>[14]</sup> A energia do estado fundamental pode ser representada pela equação 2.2.<sup>[16]</sup>

$$E_0 = \min_{\rho \rightarrow N} \left( F[\rho] + \int \rho(\vec{r}) V_{\text{ext}} d\vec{r} \right) \quad (2.2).$$

A integral  $\int \rho(\vec{r}) V_{\text{ext}} d\vec{r}$  é assumida como a contribuição da energia em que os elétrons estão sendo submetidos, definido pelo potencial externo, normalmente relacionado ao potencial atração elétron-núcleo.  $F[\rho(\vec{r})]$  é o funcional universal, em que estão presentes as contribuições energéticas: cinética ( $T[\rho(\vec{r})]$ ), interação eletrônica clássica de Coulomb ( $J[\rho(\vec{r})]$ ) e contribuição não clássica dos elétrons ( $E_{\text{ncl}}[\rho(\vec{r})]$ ), mostrado na equação 2.3.

$$F[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + J[\rho(\vec{r})] + E_{\text{ncl}}[\rho(\vec{r})] \quad (2.3).$$

A energia cinética exata ( $T_s$ ) de um sistema de elétrons não-interagentes com a mesma densidade de um sistema interagente é dada por:

$$T_s = -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \phi_i^{\text{KS}} | \nabla^2 | \phi_i^{\text{KS}} \rangle \quad (2.4).$$

É importante observar que a energia cinética não-interagente é diferente da energia cinética verdadeira de um sistema interagente,  $T_s \neq T$ . O funcional universal agora é escrito como,

$$F[\rho(\vec{r})] = T_s[\rho(\vec{r})] + J[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (2.5),$$

em que o  $E_{xc}$  é a energia de troca-correlação (*exchange-correlation, xc*). Essa é definida como sendo a parte residual da energia cinética ( $T_c = T - T_s$ ) e a contribuição eletrostática não clássica ( $E_{ncl}$ ). Ou seja, tudo que se desconhece da teoria está resumido ao potencial de troca e correlação, equação 2.6.

$$E_{xc}[\rho] \equiv (T[\rho] - T_s[\rho]) + (E_{ee}[\rho] - J[\rho]) = T_c[\rho] - E_{ncl}[\rho] \quad (2.6).$$

Quando se substitui a equação 2.5 na equação 2.2 e os termos conhecidos são escritos de maneira explícita, chega-se à equação 2.7.

$$\begin{aligned} E[\rho] &= T_s[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] + E_{Ne}[\rho] \\ &= T_s[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{xc}[\rho] + \int \rho(\vec{r}) V_{Ne} d\vec{r} \\ &= -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \varphi_i | \nabla^2 | \varphi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N \int \int |\varphi_i(\vec{r}_1)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\varphi_j(\vec{r}_2)|^2 d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \\ &\quad + E_{xc}[\rho] - \sum_i^N \int \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{1A}} |\varphi_i(\vec{r}_1)|^2 d\vec{r} \end{aligned} \quad (2.7).$$

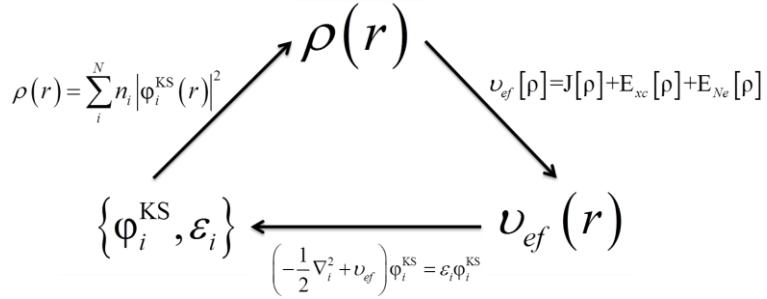
Os orbitais Kohn-Sham ( $\varphi_i^{KS}$ ) são obtidos a partir da equação de Schrödinger de um elétron (equação 2.8),

$$\left( -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_{ef} \right) \varphi_i^{KS} = \varepsilon_i \varphi_i^{KS} \quad (2.8),$$

em que o operador energia cinética é definido na equação 2.4. O segundo termo do operador é o termo potencial efetivo (equação 2.9),

$$\begin{aligned} v_{ef}[\rho] &= J[\rho] + E_{xc}[\rho] + E_{Ne}[\rho] \\ &= \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{xc}[\rho] + \int \rho(\vec{r}) V_{Ne} d\vec{r} \end{aligned} \quad (2.9),$$

em que é obtido minimizando a expressão da energia, com a restrição de que as funções de um elétron sejam ortornormais ( $\langle \varphi_i^{KS} | \varphi_j^{KS} \rangle = \delta_{ij}$ ). Como o potencial efetivo depende da densidade eletrônica as equações de Kohn-Sham (KS) são resolvidas por meio de procedimento autoconsistente (figura 2.2)



**Figura 2.2:** Procedimento autoconsistente. Figura adaptada da referência [11].

Resolvendo as equações de KS obtém-se a densidade eletrônica de um sistema de elétrons que não interagem, definido para fornecer a mesma densidade do estado fundamental do sistema interagente.<sup>[11]</sup> Em princípio, as equações KS são exatas uma vez que incorpora totalmente os termo de troca-correlação. No entanto, a ausência de uma fórmula explícita para esse termo, torna-o a grande limitação da DFT no cálculos da energia do sistema eletrônico. A obtenção da energia mais próxima da exata requer

um excelente potencial de troca-correlação,  $V_{xc} \equiv \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho}$ .<sup>[16]</sup> Há diferentes aproximações para o funcional  $xc$  e serão abordados, resumidamente, alguns desses na próxima seção.

### 2.2.2. FUNCIONAL DA DENSIDADE ELETRÔNICA PARA TROCA-CORRELAÇÃO

O processo de resolver a equação de *Kohn-Sham* exige a escolha, *a priori*, do funcional  $E_{xc}[\rho]$ . Existem várias aproximações para esse termo, entre as mais difundidas estão a Aproximação da Densidade Local (*LDA* – *Local Density Approximation*) e a Aproximação do Gradiente Generalizado (*GGA* – *Generalized Gradient Approximation*).

Na aproximação LDA, a energia de troca-correlação é aproximada pela energia de  $xc$  de um gás de elétrons homogêneo de densidade equivalente ao valor de  $\rho(\mathbf{r})$  no ponto  $r$ . Supõe-se, ainda, que  $\rho(\mathbf{r})$  varie suavemente nas proximidades de  $r$ . Sendo o funcional  $E_{xc}[\rho]$  escrito como:

$$E_{xc}^{LDA} = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^h(\rho(\vec{r})) d^3r \quad (2.10),$$

em que  $\varepsilon_{xc}^h$  é o operador energia de troca-correlação por elétron de um gás de elétrons homogêneo de densidade  $\rho(\mathbf{r})$ . Esse termo pode ser escrito como único ou separadamente  $\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho)$ .<sup>[16]</sup>

A utilização do funcional  $xc$  LDA teve grande sucesso para descrever moléculas orgânicas e sistemas metálicos, onde o método Hartree-Fock falha completamente. Esse sucesso levou ao desenvolvimento de códigos voltados para a descrição de problemas químicos. No entanto, a aproximação local do método é um aspecto que impede uma melhor descrição dos sistemas químicos pela DFT e a incorporação do gradiente da densidade passou a ser considerada. Assim, tentativas para melhorar a aproximação LDA são realizadas introduzindo informações em torno do ponto  $r$  da vizinhança. A aproximação do gradiente generalizado (GGA) foi a forma encontrada de incluir essa informação no funcional  $xc$ , equação 2.11.

$$E_{xc}^{GGA} = \int f(\rho(\vec{r}), \nabla \rho(\vec{r})) d^3r \quad (2.11).$$

As diferentes formas de incluir o gradiente da densidade através da aproximação GGA formam os diferentes funcionais de  $xc$ . Alguns dos funcionais de  $xc$  mais populares são o BLYP,<sup>[16]</sup> PW86, PW91<sup>[17]</sup> e PBE<sup>[18]</sup>. Os funcionais de  $xc$  PW91 e PBE foram desenvolvidos sem incluir nenhum tipo de parametrização semi-empírica, sendo, portanto, um método *ab-initio*.

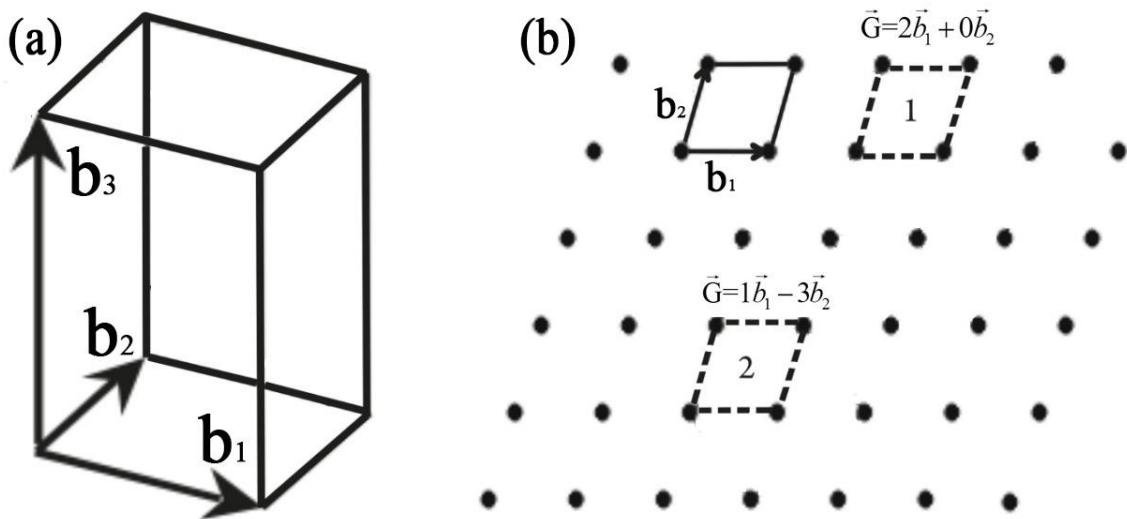
### 2.3. SISTEMAS PERIÓDICOS – FUNÇÕES DE BASE DE ONDAS PLANAS

Em 1912, Max von Laue mostrou que os cristais são sistemas periódicos, pois, ao interagirem com um cristal, os raios X produziam um padrão de difração. Esses pontos de difração formam a imagem de difração no espaço recíproco. A partir dos raios difratados obtém-se os parâmetros de rede  $\mathbf{b}_1$ ,  $\mathbf{b}_2$  e  $\mathbf{b}_3$  (vetores da célula unitária no espaço recíproco) com um volume que se repete no espaço, mostrado na figura 2.3a.

Todos os pontos da rede podem ser localizados por um vetor translação  $\vec{G}$ , tal que:

$$\vec{G} = v_1 \vec{b}_1 + v_2 \vec{b}_2 + v_3 \vec{b}_3 \quad (2.12),$$

em que  $v_1$ ,  $v_2$  e  $v_3$  são números inteiros e  $\vec{b}_1$ ,  $\vec{b}_2$  e  $\vec{b}_3$  são os vetores não-coplanares no espaço recíproco. Os vetores de rede não são escolhidos aleatoriamente, as escolhas dos mesmos dão origem aos sete sistemas cristalinos. Na figura 2.3b são mostradas três células unitárias, representadas em apenas duas dimensões ( $\vec{b}_1$  e  $\vec{b}_2$ ). A primeira definida pelos vetores  $\vec{b}_1$  e  $\vec{b}_2$  e duas outras geradas a partir dessa célula original por um vetor de translação, a primeira (1) foi gerada pelo vetor de translação  $\vec{G}=2\vec{b}_1+0\vec{b}_2$  e a segunda (2) pelo vetor  $\vec{G}=1\vec{b}_1-3\vec{b}_2$ .



**Figura 2.3:** (a) Célula unitária hipotética sendo descrita pelos vetores de rede no espaço recíproco e (b) célula unitária em duas dimensões escolhida a partir dos pontos de difração no espaço recíproco com a representação de duas outras células unitárias geradas por vetores de translação  $\vec{G}$  a partir da célula original, célula 1 é descrita pelo vetor de translação  $\vec{G}=2\vec{b}_1+0\vec{b}_2$  e a segunda (2) pelo vetor  $\vec{G}=1\vec{b}_1-3\vec{b}_2$ .

Baseado na característica periódica de materiais cristalinos, em que pode ser descrito a partir de vetores de translação, o físico suíço Felix Bloch escreve:

*Através de uma análise de Fourier elementar, descobri, para a minha satisfação, que a onda diferia de uma onda plana dos elétrons livres em um metal apenas por uma modulação periódica.<sup>[19]</sup>*

Bloch demonstrou que as soluções das equações de Schrödinger em um potencial periódico devem ser da forma especial,

$$\psi_k(\vec{r}) = u_k(\vec{r}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \quad (2.13),$$

em que  $u_k(\vec{r})$  é uma função que tem a periodicidade da rede cristalina, com  $u_k(\vec{r}) = u_k(\vec{r} + \vec{G})$ ,  $\vec{G}$  é o vetor de translação de rede. A equação 2.13 é a expressão matemática do **teorema de Bloch**.

**Teorema de Bloch:** As autofunções da equação de onda para uma partícula submetida a um potencial periódico são o produto de uma onda plana  $e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$  por uma função com a periodicidade da rede cristalina.<sup>[19]</sup>

A função  $u_k(\vec{r})$  é expandida usando um conjunto de base discreta de ondas planas, cujos vetores de onda são vetores da rede recíproca (equação 2.14).

$$u_k(\vec{r}) = \sum_G c_G e^{-i\vec{G} \cdot \vec{r}} \quad (2.14).$$

Consequentemente a equação da função de onda para um potencial periódico, (equação 2.13) é escrita na forma:

$$\psi_k(\vec{r}) = \sum_G c_{k-G} e^{i(\vec{k}-\vec{G}) \cdot \vec{r}} \quad (2.15).$$

$c_{k-G}$  são os coeficientes de expansão variacional,  $\vec{r}$  é um vetor do espaço real enquanto que  $\vec{k}$  e  $\vec{G}$  são vetores no espaço recíproco.<sup>[19, 20]</sup>

A melhor descrição eletrônica dos sistemas seria alcançada com a expansão da função de onda em um conjunto infinito de ondas planas, sugerido pela equação 2.15. No entanto, tal procedimento não é factível na simulação, devido ao custo de cálculo e tempo nas simulações.

Na prática, os coeficientes  $c_{k-G}$  dos autovetores com energia cinética menores são mais relevantes do que aqueles com energia cinética maiores.<sup>[21]</sup> Então, pode-se truncar o conjunto de base de ondas planas para se obter energias cinéticas menores ou iguais a energia em particular,  $\frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k} + \vec{G}|^2$ .<sup>[21]</sup> Essa energia é conhecida como *energia*

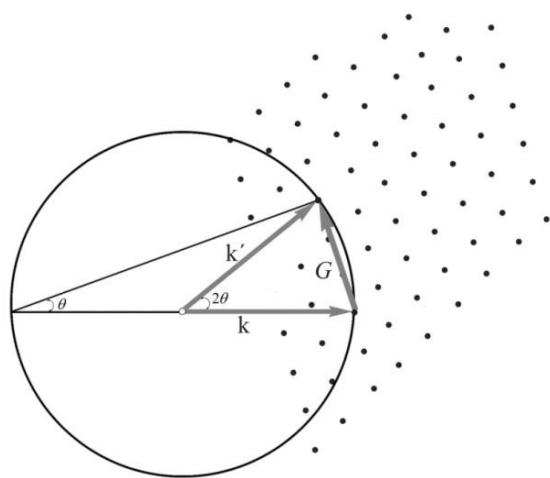
de corte. Ou seja, com a *energia de corte* tem-se um conjunto das funções base finito e discreto.<sup>[20]</sup>

## 2.4. ZONA DE BRILLOUIN

Uma zona de Brillouin (zB) é definida como uma célula primitiva de menor volume (denominada de célula de Wigner-Seitz) na rede recíproca, esse nome é em homenagem a Léon Brillouin. Brillouin formulou a condição de difração mais usada na física do estado sólido, descrição da teoria das bandas de energia dos elétrons e de outros tipos de excitações elementares. A zB permite uma interpretação geométrica imediata da condição de difração  $2\vec{k} \cdot \vec{G} = G^2$  (equação 2.16),<sup>[12, 19]</sup>

$$\vec{k} \cdot \left(\frac{1}{2}\vec{G}\right) = \left(\frac{1}{2}G\right)^2 \quad (2.16),$$

em que  $\vec{k}$  e  $\vec{G}$  são os vetores na rede recíproca, mostrado na Figura 2.3.



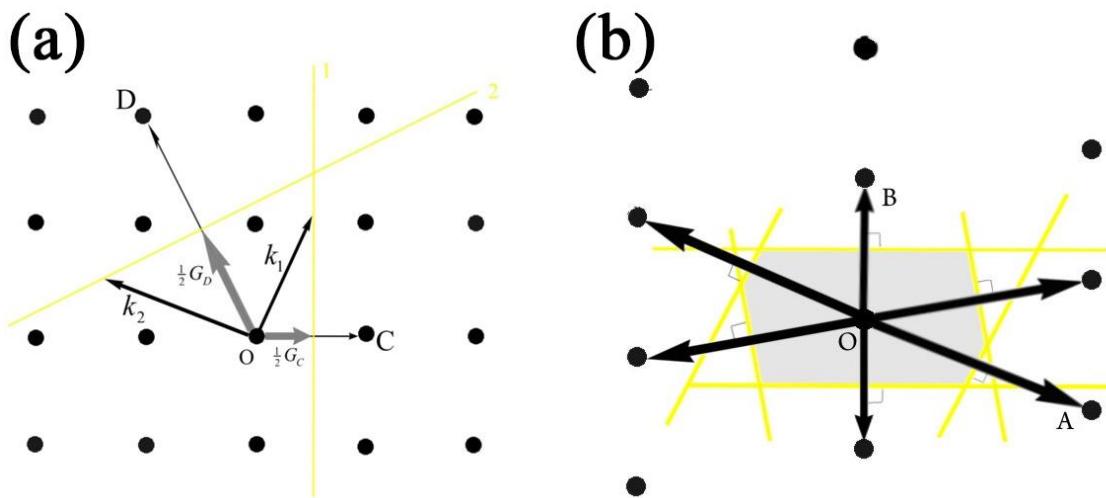
superfície esférica mostrada na figura contém um ponto ligado à extremidade de  $\vec{k}$  pelo vetor  $\vec{G}$  da rede recíproca. O feixe é difratado na direção  $\vec{k}' = \vec{k} + \vec{G}$ . O ângulo  $\theta$  é o ângulo de Bragg, proposta pela primeira vez por Ewald. Figura adaptada da referência [19].

Na construção da primeira zB, escolhe-se um ponto de difração no espaço recíproco para ser a origem. Posteriormente é traçado um vetor  $\vec{G}$  que ligue a origem a um ponto da rede. Traça-se um plano perpendicular ao vetor  $\vec{G}$ , passando pelo seu ponto médio. Esse plano pertence à superfície de uma zB, como pode ser observado na figura 2.5a. O feixe de raios X incidente será difratado se o seu vetor de onda  $\vec{k}$

**Figura 2.4:** Os pontos do lado direito da figura são pontos da rede recíproca do cristal. O vetor  $\vec{k}$  é traçado na direção do feixe incidente e a origem é escolhida para que o vetor  $\vec{k}$  termine em um ponto da rede recíproca. Desenha-se uma esfera de raio  $k = 2\pi/\lambda$  com o centro na origem, em que  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação incidente. Um feixe difratado será formado se a superfície desta contiver qualquer outro ponto da rede recíproca. A

apresentar um módulo e uma direção que satisfaçam a equação 2.16. Assim, a construção da primeira zB revela todos os vetores de onda  $\vec{k}$  que podem ser difratados pelo cristal.<sup>[19]</sup> No entanto, as funções de onda para pontos  $\vec{k}$  muito próximos são quase idênticas, o que permite usar uma representação com número finito desses pontos  $\vec{k}$  para calcular o potencial eletrônico e, assim, determinar a energia total do sólido.<sup>[20]</sup>

A construção da primeira zona de Brillouin para uma rede obliqua pode ser vista na figura 2.5b. Primeiro, desenha-se os vetores que ligam a origem  $O$  aos pontos próximos da rede recíproca, em seguida traça-se retas perpendiculares (ou planos, no caso tridimensional) passando pelo ponto médio dos vetores. A superfície (ou volume, no caso tridimensional) definida dessa forma é a célula primitiva de Wigner-Seitz, correspondente à primeira zB.<sup>[19]</sup> Essa célula unitária contém todas as propriedades de simetria da rede.<sup>[3]</sup>

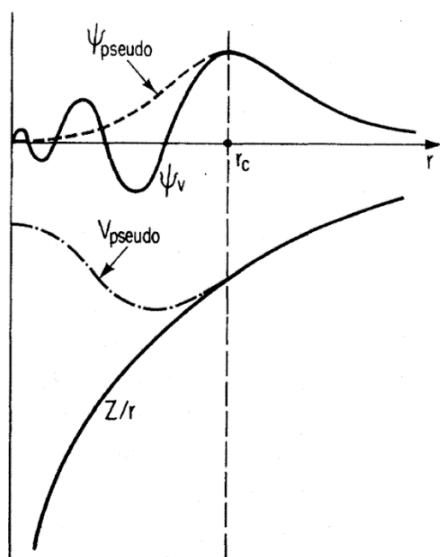


**Figura 2.5:** (a) Pontos de rede recíproca nas proximidades do ponto  $O$ , a origem da rede recíproca. O vetor da rede recíproca  $\vec{G}_c$  liga o ponto  $O$  ao ponto  $C$ ; o vetor  $\vec{G}_d$  liga o ponto  $O$  ao ponto  $D$ . Os planos 1 e 2 são planos bissetores de  $\vec{G}_c$  e  $\vec{G}_d$ , respectivamente. Qualquer vetor ligando a origem ao plano 1, como  $\vec{k}_1$ , satisfaz a condição de difração  $\vec{k}_1 \cdot \left(\frac{1}{2} \vec{G}_c\right) = \left(\frac{1}{2} \vec{G}_c\right)^2$ . Qualquer vetor ligado a origem ao plano 2, como  $\vec{k}_2$ , satisfaz a condição de difração  $\vec{k}_2 \cdot \left(\frac{1}{2} \vec{G}_d\right) = \left(\frac{1}{2} \vec{G}_d\right)^2$ . (b) A Primeira Zona de Brillouin é o menor volume limitado por planos perpendiculares ao ponto médio de vetores da rede recíproca traçados a partir da origem. Figura adaptada da referência [19].

## 2.5. APROXIMAÇÃO DO PSEUDOPOTENCIAL

O teorema de Bloch mostra que as funções de onda dos estados eletrônicos podem ser expandidas em um discreto conjunto de funções de base de ondas planas. No entanto, as ondas planas não são adequadas para descrever estados localizados. Ou seja, seria necessário um número elevado de funções de ondas para tratar as regiões em que se encontra o cerne dos átomos, assim agregando um elevado tempo computacional para se calcular todas as funções de onda.<sup>[21]</sup> Com a aproximação do pseudopotencial, a função de onda eletrônica que descreve a valência é expandida usando um número menor de funções de bases.

A aproximação baseia-se no fato da maioria das propriedades físicas e químicas serem dependentes dos elétrons de valência e não dos elétrons do caroço.<sup>[21]</sup> Os elétrons de valência estão diretamente relacionados com a formação das ligações químicas. Desta forma, uma boa aproximação é substituir o potencial dos elétrons do caroço por um pseudopotencial, figura 2.6, e utilizar as ondas planas na descrição apenas da camada mais externa que contém os elétrons de valência.<sup>[21]</sup> Ou seja, o ponto principal do método do pseudopotencial é que esse suaviza as funções de onda de modo a serem bem descritas por uma expansão factível em ondas planas.<sup>[3, 12, 21]</sup>



**Figura 2.6:** Esquema como potencial eletrônico e sua correspondente função de onda para todos os elétrons (linha continua) e para os pseudoelétrons (linha tracejada). O valor do raio dos elétrons do cerne foi denominado de  $r_c$  (raio de corte). Figura adaptada da referência [21].

Na literatura existem vários métodos para construção dos pseudopotenciais. Os mesmos são divididos em dois grandes grupos, (1) pseudopotenciais empíricos e (2) pseudopotenciais *ab initio*.<sup>[3, 12]</sup> Os pseudopotenciais *ab initio* têm sido mais utilizados e são construídos de maneira que se obtenha a solução da equação de Schrödinger para o

caso atômico. Os mais conhecidos são os desenvolvidos por Bachelet, Hamann e Shlüter (BHS)<sup>[22]</sup>, de Troullier-Martins (TM)<sup>[23]</sup> e Vanderbilt.<sup>[24]</sup>

O método de pseudopotenciais *ultrasoft* (US) utilizado nas resoluções das equações de Kohn-Sham (KS) é um método de caroço congelado; isto é, os elétrons de caroço são pré-calculados em um ambiente atômico e mantidos congelados durante o processo autoconsistente. Além disso, uma base de ondas planas é utilizada para a descrição das funções KS dos elétrons de valência.

A proposta do método US foi de Vanderbilt,<sup>[24]</sup> em 1990, sendo o pseudopotencial desenvolvido em etapas. A primeira etapa começa com o átomo de referência, em que é realizado um cálculo atômico e obtido um potencial relativo a todos os elétrons. A partir deste potencial é construído um potencial suave, potencial local, satisfazendo a condição de que os dois potenciais sejam idênticos para  $r > r_c$ , em que  $r_c$  é o raio de corte ( $r < r_c$  é a região do caroço e  $r > r_c$  valência). Na região abaixo do raio de corte, caroço, existe uma falta de carga que deve ser corrigida de alguma forma. Com a participação do próprio pseudopotencial durante os cálculos autoconsistentes da construção, produzirá uma melhora na sua transferência de carga através das mudanças na densidade do sistema em estudo, assim minimiza o problema da falta de carga no caroço.

## 2.6. TEORIA QUÂNTICA DE ÁTOMOS EM MOLÉCULAS DE BADER.

A natureza da ligação química é explicada por diferentes cientistas no intuito de entender as diferentes conformações de espécies químicas no espaço, os caracteres energéticos, entre outras características. Uma das explicações mais aceitas e difundidas acerca da estrutura molecular é a proposta por Pauling.<sup>[25]</sup> Segundo Pauling, caso a distância entre dois átomos interagentes ocorra com valor menor ou pelo menos igual à soma dos raios atômicos de van der Waals, afirma-se que esses átomos estão ligados quimicamente.<sup>[26]</sup>

A Teoria Quântica de Átomos em Moléculas<sup>[27, 28]</sup> (QTAIM – *Quantum Theory of Atoms in Molecules*), desenvolvida por Richard Bader, é considerada inovadora no

estudo de ligações químicas, assim como eficiente na caracterização de interações intra e/ou intermoleculares.<sup>[26]</sup>

Na QTAIM investigações das propriedades estruturais e eletrônicas e das ligações químicas ocorrem à luz da análise topológica da densidade eletrônica.<sup>[29]</sup> O vetor gradiente da densidade eletrônica ( $\nabla\rho$ ) é a condição básica para se determinar a topologia molecular.<sup>[26]</sup> A partir de uma sequência de vetores gradiente  $\nabla\rho$ , são obtidas todas as trajetórias ou linhas de contorno da densidade eletrônica. Essas linhas darão a divisão do espaço real levando às regiões dos átomos, denominadas de bacias atômicas.<sup>[26, 29]</sup>

A análise da topologia começa pela determinação dos pontos críticos (*critical points* - CPs) da densidade eletrônica. As trajetórias de  $\nabla\rho$  são definidos por um ponto específico no espaço, denominado de ponto crítico atrator, máxima ou nuclear (NCP ou  $n$ ), onde são encontrados os átomos, sendo definido nessa região o núcleo atômico. O conjunto de trajetórias do gradiente forma a base atômica do sistema em estudo.<sup>[26, 27]</sup>

O ponto crítico referente a formação da ligação química é denominado de ponto crítico de ligação (BCP ou  $b$ ), localizado entre dois pontos atratores. A localização dos BCP é feita através do Laplaciano da densidade eletrônica ( $\nabla^2\rho$ ), equação 2.17. Em que os três valores característicos ( $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$  e  $\lambda_3$ ) possuem dois valores negativos ( $\lambda_1$  e  $\lambda_2$ ) e um positivo ( $\lambda_3$ ), ou seja, trata-se de um ponto de cela.

$$\nabla^2\rho = \frac{\partial^2\rho}{\partial^2x} + \frac{\partial^2\rho}{\partial^2y} + \frac{\partial^2\rho}{\partial^2z} = \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 \quad (2.17).$$

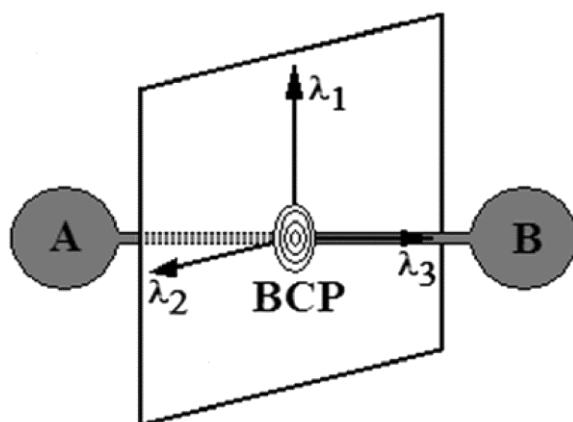
Os três valores característicos são os autovalores da matriz Hessiana simétrica (3x3). O somatório dos três autovalores de  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$  e  $\lambda_3$  fornece o resultado  $(-1) + (-1) + (+1) = -1$ , que dá origem a representação do BCP como (3,-1).<sup>[27, 28]</sup>

No ponto crítico de núcleo as três derivadas são negativas e a representação deste ficaria (3,-3). Outros dois pontos críticos são conhecidos na QTAIM, são estes: ponto crítico de anel (RCP ou  $r$  – *ring critical points*) e ponto crítico de gaiola (CCP ou  $c$  – *cage critical points*), os quais são definidos como (3,+1) e (3,+3) respectivamente.<sup>[26]</sup>

Acerca do BCP, dois pontos merecem destaque em relação a ligação química: (1) o sinal do Laplaciano ( $\nabla^2\rho$ ) e (2) a elipicidade ( $\varepsilon$ ).<sup>[26]</sup> O sinal do Laplaciano tem a propriedade de descrever a concentração de densidade eletrônica em uma determinada zona de ligação. Por exemplo, há um acúmulo de carga nos BCP das ligações químicas se  $\nabla^2\rho < 0$  ( $\lambda_1 \leq |\lambda_2 + \lambda_3|$ ), sugere-se, assim, um compartilhamento de elétrons na região entre os átomos. Tal fato justificaria um caráter mais covalente dessa ligação química. Caso contrário, em que o  $\nabla^2\rho > 0$  ( $\lambda_1 \geq |\lambda_2 + \lambda_3|$ ), indica que os átomos suportam toda a concentração de carga, para esse tipo de ligação atribui-se um caráter mais iônico dos corpos interagentes.

A elipicidade ( $\varepsilon$ ) é definida como  $\varepsilon = \frac{\lambda_1}{\lambda_2} - 1$ , tendo um valor positivo sempre que  $\lambda_1 < \lambda_2 < 0$  e  $\lambda_3 > 0$ . Este parâmetro é usado para descrever o caráter da ligação, seja covalente ou insaturada (ligação dupla, tripla). Na figura 2.7, observa-se que os  $\lambda_1$  e  $\lambda_2$  estão orientados em um plano perpendicular ao eixo internuclear dos átomos A e B. Considerando que o valor de  $\lambda_1$  é muito alto, tem-se um caráter de ligação  $\pi$ . Caso  $\lambda_1 = \lambda_2$ , indica um formato cilíndrico, simbolizando uma ligação  $\sigma$ .<sup>[26]</sup>

A QTAIM proporciona uma descrição de teoria clássica de ligação, mas, assim como outros modelos de ligação, tem suas limitações. Nos trabalhos de Poater<sup>[30]</sup> e Haaland<sup>[31]</sup>, juntamente com seus colaboradores, mostram pontos de deficiências na teoria de Bader.



**Figura 2.7:** Ponto crítico de ligação (BCP) entre dois átomos A e B, mostrando o comportamento da elipicidade. Orientação tridimensional (x, y, z) das elipicidades  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$ ,  $\lambda_3$ . Figura adaptada da referência [26].

## 2.7. FUNÇÕES DE LOCALIZAÇÃO DE ELÉTRONS

Funções de localização de elétrons (ELF) são obtidas considerando o excesso de energia cinética local devido ao *princípio de exclusão de Pauli*.<sup>[32]</sup> A densidade de energia cinética do estado fundamental em um sistema fermiônico não é menor que de um sistema de bósons de mesma densidade.<sup>[33]</sup> O excesso da energia cinética local devido ao *princípio de Pauli* é justamente a diferença entre os dois sistemas. Em sistemas que os elétrons (férmions) estão isolados ou formando pares de *spins* opostos, o *princípio de Pauli* terá pouca influência no comportamento deles e eles comportarão quase como bósons.<sup>[32]</sup> Proposta por Becke e Edgecombe, a fórmula explícita no ELF é mostrada na equação 2.18,<sup>[32-35]</sup>

$$\text{ELF} = \frac{1}{1 + \left[ \frac{K(\mathbf{r})}{K_h(\mathbf{r})} \right]^2} \quad (2.18),$$

em que  $K(\mathbf{r})$  é o excesso da densidade de energia cinética, definido como a diferença entre a densidade de energia cinética e energia cinética de von Weizsäcker (equação 2.19).

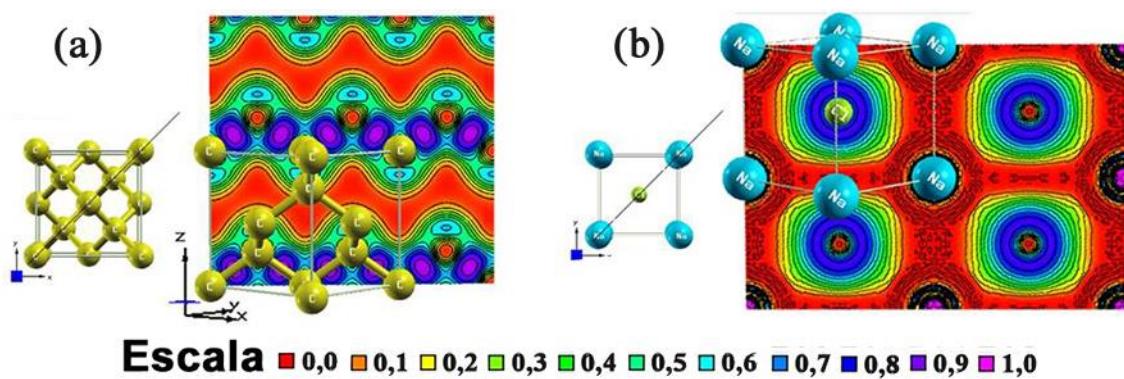
$$K(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \nabla_{\mathbf{r}} \nabla_{\mathbf{r}'} \rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \Big|_{\mathbf{r}=\mathbf{r}'} - \frac{1}{8} \frac{|\nabla \rho(\mathbf{r})|^2}{\rho(\mathbf{r})} \quad (2.19),$$

em que  $\rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  corresponde à matriz de densidade. O outro termo da equação 2.18,  $K_h(\mathbf{r})$ , define a densidade de energia cinética de uma gás homogêneo de elétrons (equação 2.20).

$$K_h(\mathbf{r}) = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \rho(\mathbf{r})^{\frac{5}{3}} \quad (2.20).$$

Existem, basicamente, dois tipos de interações entre os elétrons: os compartilhados e os de camada fechada (elétrons não compartilhados). Ligações covalentes, coordenadas e ligações metálicas são subclasses de um interação de compartilhamento de elétrons, enquanto que as ligações iônicas, ligações de hidrogênio e interações de van der Waals pertencem à classe de camada fechada.<sup>[32]</sup> Por definição o valor do ELF tem uma escala que está entre zero e um. Valores próximos de 1 são

observados quando na vizinhança de um elétron não é encontrado nenhum outro com o mesmo spin, ou seja, o elétron terá uma baixa energia cinética. Com essa região localizada entre dois centros ligados química sugere um compartilhamento de par de elétrons com spin opostos deixando evidente o caráter covalente desta ligação (Figura 2.8a). Valores pequenos na escala ELF são típicos de regiões de interação intramolecular em que a densidade de energia cinética é elevada, com menor localização de elétrons entre os centros que estão interagindo. Desta forma, as cargas se concentram sobre os centros ligados sugerindo uma interações eletrostáticas (Figura 2.8b, caráter iônico da ligação). Com o  $\text{ELF} = 0,5$  tem-se um gás homogêneo de elétrons.



**Figura 2.8:** Funções de localização de elétrons (ELF) nas estruturas sólidas (a) do carbono em empacotamento do tipo diamante mostrando a alta localização de elétrons entre os átomos de carbono ligado (caráter covalente,  $\text{ELF} \approx 0,9$ ) e (b) do NaCl mostrando a baixa localização de elétrons entre os íons sódio e cloreto (caráter iônico,  $\text{ELF} \approx 0,05$ ).

## 2.8. INTERAÇÕES NÃO COVALENTES

Embora não tenham a mesma magnitude das ligações covalentes convencionais, as interações por ligações de hidrogênio, repulsão estérica, dispersão de London, e interação eletrostática são de suma importância na estabilização de diferentes sistemas, tais como: interações entre proteínas e droga, superfície catalíticas e substratos e estrutura do DNA. Essas interações são denominadas de interações não covalentes (NCI). Recentemente, foi proposta uma forma de localizar e descrever as NCI através da análise do gradiente de densidade reduzida (*RDG*) em regiões de baixa densidade,<sup>[36, 37]</sup>

$$RDG = \frac{1}{c_F} \frac{|\nabla \rho|}{\rho^{\frac{4}{3}}} \quad (2.21),$$

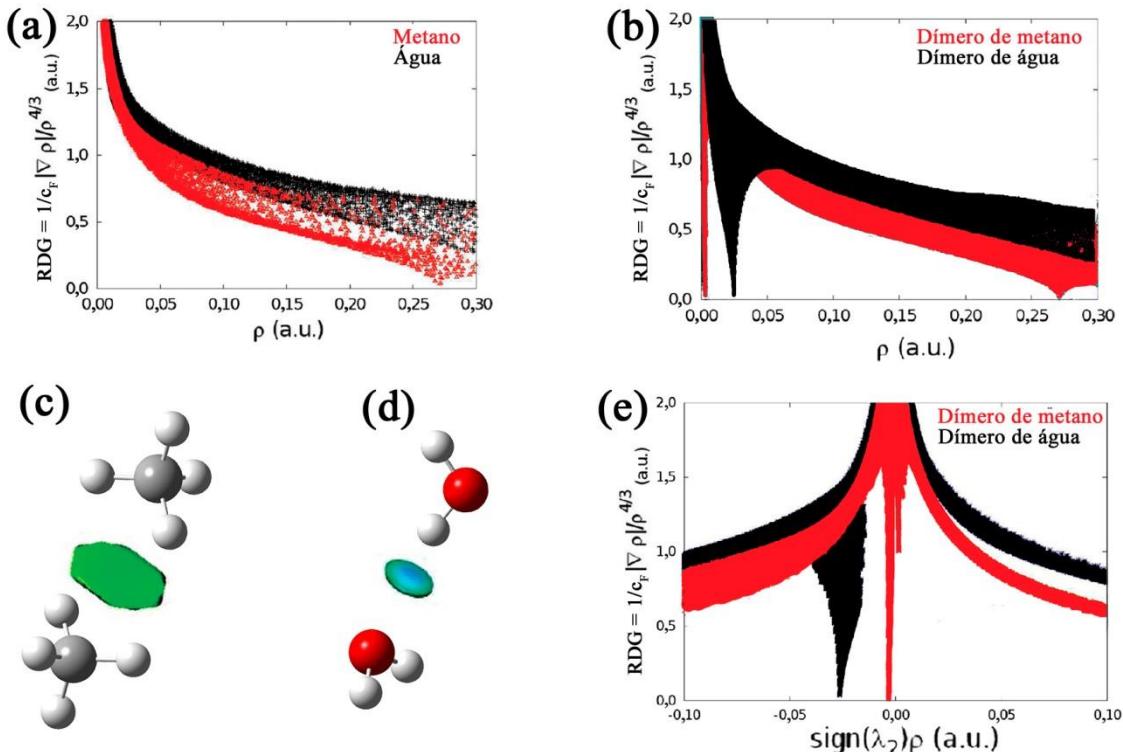
em que  $c_F = 2(3\pi^2)^{1/3}$  é a constante de Fermi e o expoente 4/3 na densidade garante que  $RDG$  seja uma quantidade adimensional. O  $RDG$  é usado para descrever o desvio proveniente da distribuição homogênea de elétrons.

Na figura 2.9a é mostrada a variação de  $RDG$  em função de  $\rho$  para moléculas isoladas de metano e água. Os perfis das curvas revelam o comportamento usual de interações intramoleculares, pois em regiões de baixas densidades (regiões distantes dos núcleos) há um aumento exponencial do gradiente de densidade reduzida. Note que em  $\rho \approx 2,7$  a.u. o valor de  $RDG = 0$ , corresponde ao ponto de sela da densidade eletrônica na ligação covalente C-H do metano. A descrição da molécula de água segue o mesmo perfil, mas a ligação covalente O-H na molécula de água tem valores de densidade acima da região mostrada no gráfico.

Na figura 2.9b é mostrado  $RDG$  em função da distribuição eletrônica de dois diferentes dímeros (de metano e de água) e as curvas apresentam uma nova característica. Existem pontas na região de baixa densidade, região de baixo gradiente, que indicam NCI entre as duas moléculas na formação do dímero. Nas figuras 2.9c e 2.9d são mostradas as *isosurfaces* das interações não covalentes do dímero de metano e de água, respectivamente. Normalmente, os valores de densidade na região de baixo gradiente dos diferentes tipos NCI (*ex.*, ligação de hidrogênio, repulsão estérica, força de London) aparecem na mesma região de densidade/gradiente reduzido de espaço. Distinção entre essas interações são feitas considerando a derivada segunda da densidade (equação 2.17).

Interações ligadas são identificadas pelo sinal negativo de  $\lambda_2$  ( $\lambda_2 < 0$ ), como as ligações de hidrogênio no dímero de água. Com  $\lambda_2 > 0$  na região de interação ( $\lambda_3 > 0$  e  $\lambda_1$  pode ser positivo ou negativo) representa contato não ligado, como no caso do biciclo[2,2,2]octeno, em que vários átomos interagem, mas não estão ligados.<sup>[36]</sup> Na figura 2.9e é mostrada a interação de dispersão caracterizada pela variação do  $RDG$  em função da densidade multiplicada pelo sinal de  $\lambda_2$ , para os dímeros de metano e água. Neste caso, ambos as interações não covalentes apresentaram sinal negativo em  $\lambda_2$ , com a ligação de hidrogênio no dímero da água apresentando valor de  $\text{sign}(\lambda_2)\rho \approx 0,025$  e a

interação de dispersão do metano com valor  $\text{sign}(\lambda_2)\rho$  próximo de zero, indicando a fraca atração.



**Figura 2.9:** Relação da variação do gradiente de densidade reduzida e densidade nas (a) moléculas isoladas de metano e água e (b) dímeros de metano e água. Representação da *isosurface* das interações não covalentes nos dímeros (c) de metano e (d) de água. (e) Gradiente de densidade reduzida em função da densidade eletrônica multiplicada pelo sinal do segundo autovalor da Hessiana. Figura adaptada das referências [36] e [37].

## 2.9. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Aspectos teóricos fundamentais e metodológicos foram descritos neste capítulo. Detalhes computacionais e protocolo de cálculos são discutidos nos capítulos e anexos para cada um dos minerais. Maiores detalhes de teoria e metodologia podem ser encontrados em livros textos. Kittel,<sup>[19]</sup> Ashcroft e Mernin<sup>[12]</sup> em seus livros descrevem aspectos eletrônicos e cristalográficos de sólidos. Detalhes de implementação e metodologia DFT são encontrados nos livros de Parr e Yang,<sup>[37]</sup> Vianna *et al.*,<sup>[3]</sup> Kaxiras,<sup>[36]</sup> e Morgan *et al.*<sup>[5]</sup> Os trabalhos de Bader<sup>[27, 28, 38]</sup> e o livro de Matta<sup>[39]</sup> são boas referências para Teoria Quântica de Átomos em Moléculas e interessantes tópicos de química computacional são encontrados no livro do editor emérito Donald Boyd.<sup>[40]</sup>

## **REFERÊNCIAS**

- [1] Ball, D. W., **Fisico-Química**: Vol. 1. São Paulo: Thomson, 2005.
- [2] Szabo, A.; Ostlund, N. S. **Modern Quantum Chemistry**. New York: Dover Publicatinos, 1989.
- [3] Vianna, J. D. M.; Fazzio, A.; Canuto, S. **Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos**. São Paulo: Livraria da Física, 2004.
- [4] Castro, M. A.; Canuto, S., **O método de Hartree-Fock**. In Morgan, N. H.; Coutinho, K. **Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular**. São Paulo: Livraria da Física, 2007.
- [5] Morgan, N. H.; Coutinho, K. **Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular**. São Paulo: Livraria da Física, 2007.
- [6] Morgan, N. H.; Custodio, R. The density-functional theory. **Quimica Nova**, v. 18, n. 1, p. 44-55, 1995.
- [7] Fermi, E. Statistical method to determine some properties of atoms. **Rend. Accad. Naz. Lincei**, v. 6, p. 602–607, 1927.
- [8] Thomas, L. H. The calculation of atomic fields. **Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society**, v. 23, n. 05, p. 542-548, 1927.
- [9] Dirac, P. A. M. Note on Exchange Phenomena in the Thomas Atom. **Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society**, v. 26, n. 03, p. 376-385, 1930.
- [10] Hohenberg, P.; Kohn, W. Inhomogeneous electron gas. **Physical Review B**, v. 136, n. 3B, p. B864-&, 1964.
- [11] Duarte, H. A.; Rocha, W. R., **Teoria do Funcional de Densidade**. In Morgan, N. H.; Coutinho, K. **Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular**. São Paulo: Livraria da Física, 2007.
- [12] Ashcroft, N. W.; Mermin, N. D. **Física do Estado sólido**. São Paulo:CENGAGE, 2011.
- [13] Duarte, H. A. Chemical reactivity indexes from density functional theory: Formalism and perspectives. **Quimica Nova**, v. 24, n. 4, p. 501-508, 2001.
- [14] Kohn, W.; Sham, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. **Physical Review**, v. 140, n. 4A, p. 1133, 1965.
- [15] Kohn, W. Nobel Lecture: Electronic structure of matter-wave functions and density functionals. **Reviews of Modern Physics**, v. 71, n. 5, p. 1253-1266, 1999.
- [16] Koch, W; Hothausen, M. **A Chemist's Guide to Density Functional Theory**. Weinheim: Wiley-VCH, 2001.

- [17] Perdew, J. P.; Wang, Y. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. **Physical Review B**, v. 45, n. 23, p. 13244-13249, 1992.
- [18] Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. Generalized gradient approximation made simple. **Physical Review Letters**, v. 77, n. 18, p. 3865-3868, 1996.
- [19] Kittel, C. **Introdução a Física do Estado sólido**. 8<sup>a</sup> edição. Rio de Janeiro: LTC, 2006.
- [20] Vaiss, V. S. **Investigação dos mecanismos de reação de H<sub>2</sub>O, HF e sarin com hidróxido lamelares por cálculos ab initio**. 2011. Tese – Departamento de Química, Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, 2011.
- [21] Payne, M. C.; Teter, M. P.; Allan, D. C.; Arias, T. A.; Joannopoulos, J. D. Iterative minimization techniques for <i>ab initio</i> total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients. **Reviews of Modern Physics**, v. 64, n. 4, p. 1045-1097, 1992.
- [22] Bachelet, G. B.; Hamann, D. R.; Schluter, M. Pseudopotentials that work - from h to pu. **Physical Review B**, v. 26, n. 8, p. 4199-4228, 1982.
- [23] Troullier, N.; Martins, J. L. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. **Physical Review B**, v. 43, n. 3, p. 1993-2006, 1991.
- [24] Vanderbilt, D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. **Physical Review B**, v. 41, n. 11, p. 7892-7895, 1990.
- [25] Pauling, L. **Nature of the Chemical Bond and Structure of Molecules and Crystals: An Introduction to Modern Structure Chemistry** New York, 1939.
- [26] Oliveira, B. G.; Araujo, R. C. M. U.; Ramos, M. N. The QTAIM molecular topology and the quantum-mechanical description of hydrogen bonds and dihydrogen bonds. **Quimica Nova**, v. 33, n. 5, p. 1155-1162, 2010.
- [27] Bader, R. F. W. Atoms in molecules. **Accounts of Chemical Research**, v. 18, n. 1, p. 9-15, 1985.
- [28] Bader, R. F. W.; Hernández-Trujillo, J.; Cortés-Guzmán, F. Chemical bonding: From Lewis to atoms in molecules. **Journal of Computational Chemistry**, v. 28, n. 1, p. 4-14, 2007.
- [29] Morales-García, A.; Antonio Lenito Soares , J.; Santos, E. C. D.; Abreu, H. A. d.; Duarte, H. A. First-Principles Calculations and Electron Density Topological Analysis of Covellite (CuS). **The Journal of Physical Chemistry A**, 2014.
- [30] Poater, J.; Sola, M.; Bickelhaupt, F. M. A model of the chemical bond must be rooted in quantum mechanics, provide insight, and possess predictive power. **Chemistry - A European Journal**, v. 12, n. 10, p. 2902-2905, 2006.

- [31] Haaland, A.; Shorokhov, D. J.; Tverdova, N. V. Topological Analysis of Electron Densities: Is the Presence of an Atomic Interaction Line in an Equilibrium Geometry a Sufficient Condition for the Existence of a Chemical Bond? **Chemistry – A European Journal**, v. 10, n. 18, p. 4416-4421, 2004.
- [32] Silvi, B.; Savin, A. Classification of chemical-bonds based on topological analysis of electron localization functions. **Nature**, v. 371, n. 6499, p. 683-686, 1994.
- [33] De Santis, L.; Resta, R. Surface reconstructions and bonding via the electron localization function: the case of Si(001). **Solid State Communications**, v. 111, n. 10, p. 583-588, 1999.
- [34] Becke, A. D.; Edgecombe, K. E. A simple measure of electron localization in atomic and molecular-systems. **Journal of Chemical Physics**, v. 92, n. 9, p. 5397-5403, 1990.
- [35] Savin, A.; Jepsen, O.; Flad, J.; Andersen, O. K.; Preuss, H.; Vonschnering, H. G. Electron localization in solid-state structures of the elements - the diamond structure. **Angewandte Chemie-International Edition**, v. 31, n. 2, p. 187-188, 1992.
- [36] Johnson, E. R.; Keinan, S.; Mori-Sánchez, P.; Contreras-García, J.; Cohen, A. J.; Yang, W. Revealing Noncovalent Interactions. **Journal of the American Chemical Society**, v. 132, n. 18, p. 6498-6506, 2010.
- [37] Contreras-García, J.; Calatayud, M.; Piquemal, J.-P.; Recio, J. M. Ionic interactions: Comparative topological approach. **Computational and Theoretical Chemistry**, v. 998, p. 193-201, 2012.
- [38] Bader, R. F. W. **Atoms in Molecules: A Quantum Theory**. New York: Clarendon Press, 1994.
- [39] Matta, C. F., Boyd, R. J. **The Quantum Theory of Atoms in Molecules**. Weinheim: Wiley-VCH, 2007.
- [40] Lipkowitz, K. B., Larter, R, Cundari, T. R., **Reviews in Computational Chemistry - Volume 21**. In Boyd, D. B., Computational Chemistry, Weinheim: John Wiley-VCH, 2005.

## *Capítulo III: Covelita – CuS.*

## **3.1. BULK**

Nesta parte do trabalho serão mostrados os detalhes de como foram realizados os cálculos de *bulk*, com os resultados alcançados, discussões e conclusões. Os resultados obtidos e discutidos nessa parte do trabalho encontram-se publicados no *The Journal of Physical Chemistry A*,<sup>[1]</sup> em uma colaboração do nosso grupo de pesquisa com o então doutorando Morales-Garcia da *Universidad Complutense de Madrid* em estágio de doutorado em nosso laboratório.

### **3.1.1. INTRODUÇÃO**

A estrutura da covelita foi elucidada, em 1927, por Gossner e Mussgnung, sendo confirmada por diferentes pesquisadores em um curto espaço de tempo, Roberts e Ksanda, em 1929, e Oftedal, em 1932.<sup>[2-4]</sup> Os dados estruturais usados no início da presente investigação por simulação foram os obtidos por Evans e Konnert,<sup>[5]</sup> em 1976, através de medidas de difração de raios X de monocristais. Melhores precisões nas posições atômicas e nos parâmetros de rede foram cruciais para a escolha desse modelo como ponto de partida da investigação. Os dados cristalográficos da estrutura da covelita foram obtidos do banco de dados: *The American Mineralogist crystal structure database*.<sup>[6]</sup>

Em temperatura ambiente o mineral cristaliza-se no sistema hexagonal, com grupo espacial  $P6_3/mmc$  (No. 194). A unidade assimétrica é composta por quatro átomos, com um total de 12 átomos por célula unitária como visto na figura 3.1.1. Os parâmetros de rede e os dados estruturais experimentais estão listados na tabela 3.1.1. Na temperatura de 55 K, o mineral sofre uma transformação de fase assumindo um sistema cristalino ortorrômbico.<sup>[7]</sup> Essa alteração estrutural induz alterações em propriedades eletrônicas, sendo recentemente relatado em trabalho de Raveau *et al.*<sup>[8]</sup> que a covelita apresenta um comportamento de supercondutividade em temperaturas inferiores a 40 K. Resistência zero a essa temperatura ainda não havia sido exposto a partir de outros minerais.<sup>[8]</sup>

Na estrutura cristalina da CuS os dois sítios cristalograficamente independentes dos átomos de cobre apresentam geometrias: tetraédrica (Cu(2)) e trigonal plana (Cu(1)), respectivamente, denominados de arranjo A e B na figura 3.1.1b. O arranjo trigonal plano está situado entre os arranjos tetraédricos ligados por ligações Cu–S. Os arranjos tetraédricos estão quimicamente ligados entre si por ligação S(2)–S(2). Assim,

o arranjo -ABAABAABAABA- é observado na estrutura cristalina ao longo do eixo cristalográfico  $c$ .

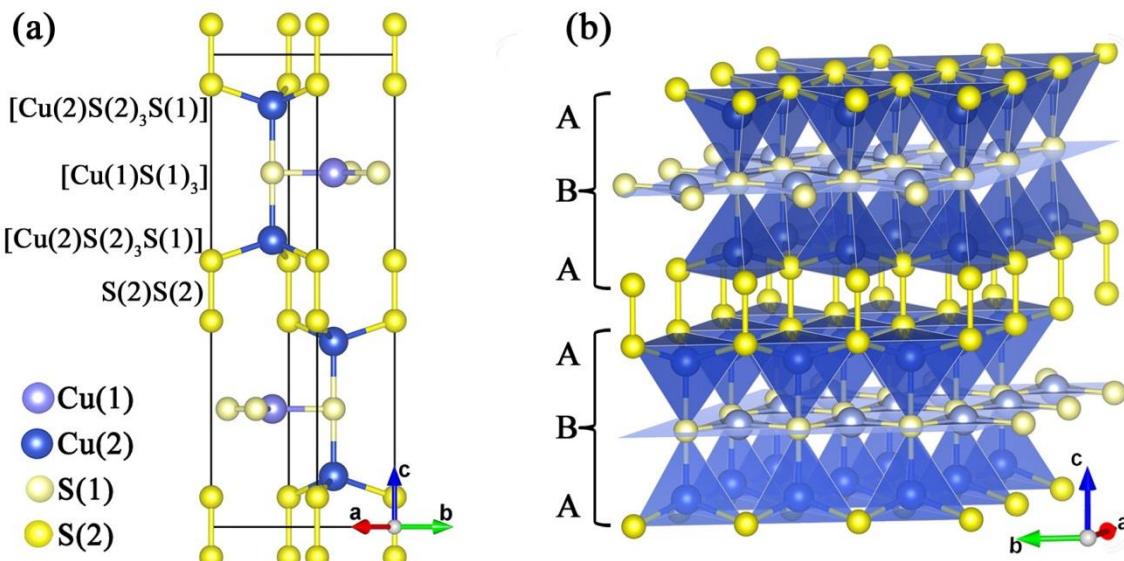
**Tabela 3.1.1:** Parâmetros de rede estrutural da covelita e vibração térmica dos átomos, a temperatura de 298 K.<sup>[5]</sup>

	Parâmetros de rede			Distância de ligação		
	a=b (Å)	3,7938 (5)	Cu(1)–S(1) (Å) x 3*	2,190(2)		
c (Å)	16,341 (1)		Cu(2)–S(1) (Å)	2,331(3)		
			Cu(2)–S(2) (Å) x 3*	2,305(1)		
V (Å <sup>3</sup> )	203,7		S(2)–S(2) (Å)	2,071(1)		

	Parâmetros de vibrações térmicos						
	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	
Cu(1)	0,016	0,015	0,560	S(1)	0,014	0,014	0,135
Cu(2)	0,008	0,008	0,183	S(2)	0,006	0,006	0,093

\*(x 3) indica três distâncias de ligação iguais.



**Figura 3.1.1:** (a) Célula unitária da covelita com destaque aos (b) arranjos tetraédricos (A) e trigonal plano (B), a temperatura de 298 K.

A distância de ligação dissulfeto no *bulk* é de 2,07 Å, sendo esse um valor intermediário, nas ligações de grupo  $\text{S}_2^{2-}$  observadas em outros minerais, tais como:

*Vilamaninite* ( $\text{CuS}_2$ ) com valor de 2,03 Å e na Piritita ( $\text{FeS}_2$ ) é encontrado o valor de 2,18 Å<sup>[9]</sup>. Na transição de fase, temperatura abaixo de 55 K, a ligação S–S se torna ainda mais efetiva uma vez que a distância entre os átomos de enxofre passam a ser de 2,03 Å.<sup>[8]</sup>

Nakai *et al.*<sup>[10]</sup> foram um dos primeiros a investigarem os estados químicos dos átomos na estrutura da covelita, para esse objetivo usaram a técnica XPS. Visto que o ambiente químico dos metais no retículo cristalino é diferente, geometria tetraédrica e

trigonal plana como já mencionado anteriormente, esperava-se que espectros de XPS revelassem a existência de dois estados de oxidação. No entanto, nos espectros não foram encontradas evidências do estado de oxidação +2 para o cobre. Estudos posteriores confirmam a evidência de apenas um estado de oxidação para o cobre, encontrado na forma monovalente, e diferentes estados de oxidação para os átomos de enxofre, levando a duas possíveis fórmulas,  $(\text{Cu}^{1+})_3(\text{S}_2^{2-})\text{S}^{1-}$ <sup>[7]</sup> e  $(\text{Cu}^{1+})_3(\text{S}_2^{1-})\text{S}^{2-}$ <sup>[11]</sup>. Distante de ser uma discussão terminada, em 2003, Todd<sup>[12]</sup> e Fu<sup>[13]</sup> e seus respectivos colaboradores mostraram em seus trabalhos evidências da existência dos estados de +1 e +2 para os átomos de cobre, em que nos espectros de XPS as bandas de absorção em 943,7 eV e 932,2 eV são atribuídas às espécies de Cu(I) e Cu(II), respectivamente.<sup>[12, 13]</sup>

Por espectroscopia de estrutura próxima a borda de absorção de raios X (XANES - *X-ray Absorption Near Edge Structure* ou NEXAFS - *Near Edge X-Ray Absorption Fine Structure*) Goh *et al.*<sup>[9]</sup> e cálculos *ab initio* realizados por Marzin<sup>[14]</sup> indicam fortemente que não é encontrado o estado de oxidação +2 para o átomo de cobre na covelita, apesar de evidências de uma menor densidade nos orbitais *d*. Essa menor densidade eletrônica nos orbitais *d* e considerando os diferentes sítios de enxofre, sulfeto e dissulfeto ( $\text{S}^{2-}$  e  $\text{S}_2^{2-}$ , respectivamente), levariam a uma carga média de +4/3 para os átomos de cobre para a neutralização de cargas no sólido,  $(\text{Cu}^{\frac{4}{3}+})_3(\text{S}_2^{2-})\text{S}^{2-}$ <sup>[9, 14]</sup>.

Em estudos recentes de espectroscopia de absorção (XAS - *X-ray Absorption Spectroscopy*) e emissão (XES - *X-ray Emission Spectroscopy*) por raios X, Kumar *et al.*<sup>[15]</sup> propõem que a estrutura eletrônica é descrita como,  $[\text{Cu}(2)]^+[\text{Cu}(1)]^+[\text{Cu}(2)]^{2+}[\text{S}(2)_2]^{2-}[\text{S}(1)]^{2-}$ . Contudo, as distâncias Cu–S em todos os sítios tetraédricos Cu(2) são equivalentes, então é considerado que haja deslocalização de carga entre esses sítios, levando os pesquisadores a proporem uma descrição mais adequada como:  $[\text{Cu}(2)_2]^{3+}[\text{Cu}(1)]^+[\text{S}(2)_2]^{2-}[\text{S}(1)]^{2-}$ . Essas diferenças nas cargas dos átomos de cobre, possivelmente, contribuem para a energia interna de transição requerida em propriedades fotoluminescentes.<sup>[15]</sup> Os estados de oxidação dos átomos da covelita não são completamente entendidos, ainda existindo uma discussão em aberto a respeito desse tema.

### 3.1.2. METODOLOGIA

Os resultados apresentados nesse trabalho são provenientes dos cálculos teóricos realizados com o código computacional *QUANTUM ESPRESSO* (QE).<sup>[16]</sup> Esse pacote computacional é um software livre, distribuído sob a licença pública geral GNU GPL (*General Public Licence*), em que se podem obter resultados de energia total, densidade de carga e estrutura eletrônica de moléculas e sólidos com condições de contorno periódicas. O código é baseado na Teoria do Funcional de Densidade (DFT), usando pseudopotenciais e bases de ondas planas.

Na otimização do sistema periódico foram testados dois diferentes funcionais *xc*, ambos baseados na aproximação do gradiente generalizado (GGA), PW91 proposto por Perdew e Wang<sup>[17]</sup> e PBE proposto por Perdew, Burke e Ernzerhof.<sup>[18]</sup> A fim de confirmar a transferibilidade dos pseudopotenciais, a descrição dos elétrons do caroço foi avaliada pelos pseudopotenciais *ultrasoft* (US), proposto por Vanderbilt,<sup>[19]</sup> e *Projector-Augmented Wave* (PAW), proposto por Blöchl.<sup>[20]</sup> As configurações eletrônicas dos estados de valência dos átomos de cobre e enxofre para os dois diferentes pseudopotenciais e funcionais *xc* aplicados estão dispostos na tabela 3.1.2.

**Tabela 3.1.2:** Configuração eletrônica de valência para os átomos de cobre e enxofre para dois diferentes tipos de potencial e dois funcionais de troca e correlação.

Átomos	US + PBE	US + PW91	PAW + PBE
Cobre	$3d^{9.5} 4s^{1.5} 4p^{0.0}$	$3d^{9.5} 4s^{1.5} 4p^{0.0}$	$3d^{10.0} 4s^{1.0} 4p^{0.0}$
Enxofre	$3s^{2.0} 3p^{4.0}$	$3s^{2.0} 3p^{4.0}$	$3s^{2.0} 3p^{4.0}$

A avaliação e descrição da transferibilidade de pseudopotenciais e funcionais *xc* e o processo de escolha desses é encontrado e discutido em maiores detalhes no anexo I. Na otimização da estrutura foi empregado o funcional *xc* GGA com o critério de tolerância na convergência de autoconsistência para diferenças na energia menores que  $10^{-9}$  Ry. Nos cálculos de propriedades eletrônicas e físicas do *bulk*, mostrados adiante, foi utilizado o funcional *xc* PBE e o pseudopotencial US (detalhes no anexo I). A função de onda expandida em bases de ondas planas com energia cinética máxima avaliada em 50 Ry e densidade eletrônica obtida em uma amostragem de pontos **k** igual a 4x4x2, segundo o esquema de Monkhorst-Pack,<sup>[21]</sup> na primeira *Zona de Brillouin*<sup>[22]</sup> foram utilizadas.

Cálculos DFT+U<sub>eff</sub> foram realizados na busca por melhores descrições estruturais, eletrônicas e de ligações químicas. O parâmetro U<sub>eff</sub> é um termo de correção para sistemas fortemente correlacionados eletronicamente, em que o funcional padrão DFT e a correção de Hubbard (U<sub>eff</sub>) são contabilizados. Os termos corretivos são: interação de Coulomb<sup>[23]</sup> (U) e a interação magnética<sup>[24]</sup> (J), respectivamente, termo de Coulomb e termo de troca. Os funcionais para correção de Coulomb e troca são provenientes da proposta de funcional simplificado de Dudarev *et al.*<sup>[25]</sup> No código computacional *QE*, os parâmetros de Hubbard podem ser aplicados separadamente. Quando apenas o termo U é contabilizado tem-se o U<sub>eff</sub>=U, quando ambos os termos da correção são aplicados durante os cálculos, U e J, a correção é contabilizada como U<sub>eff</sub>=U – J. Os parâmetros U<sub>eff</sub>=U = 3, 5, 7 e 9 eV e U<sub>eff</sub>=U – J = 3, 5, 7 e 9 eV, em que o termo J = 1, 2 e 3 eV e U = 4, 6, 8 e 10, foram avaliados. Os dados obtidos foram comparados aos dados experimentais objetivando encontrar parâmetros de simulação mais adequados e, assim, determinar o melhor parâmetro U<sub>eff</sub> no estudo do sistema.

A partir da estrutura otimizada no QE, cálculos no ponto foram realizados para a obtenção das propriedades desejadas e no tratamento de pós-processamento. A análise QTAIM foi realizada usando o código CRITIC2<sup>[26, 27]</sup> e o cálculo de ELF foi calculado usando pacote de programas QUANTUM ESPRESSO.<sup>[16]</sup> Os programas XCRYSDEN<sup>[28]</sup> e VESTA<sup>[29]</sup> foram usados na criação das imagens e visualização gráfica de resultados.

### 3.1.3. RESULTADOS E DISCUSSÕES.

#### PROPRIEDADES ESTRUTURAIS

Os parâmetros de rede e os estruturais (ligações químicas) calculados usando o QE com funcionais GGA e pseudopotenciais US e PAW estão superestimados (tabela S3.1.1). Embora superestimados, os resultados são considerados bons, pois os desvios são menores que 3%, sendo considerado uma boa concordância com os dados experimentais. A maior variação do arranjo cristalográfico é contabilizada ao conjunto PAW+PBE, com uma variação de 0,02 e 0,23 Å nos eixos cristalográficos *a* e *c*, respectivamente. Embora esses sejam os maiores desvios esses são numericamente iguais aos encontrados no pacote computacional *Vienna ab initio simulation package* (VASP) com o mesmo pseudopotencial/funcional *xc*.<sup>[1]</sup> Os cálculos no VASP foram

realizados por Morales-Garcia, então doutorando, em colaboração durante seu estágio sanduíche no GPQIT.

A inclusão da correção de Hubbard  $U$  mostra que o aumento da correção leva a desvios estruturais ainda maior na descrição do arranjo estrutural (com exceção da ligação S-S). Na tabela 3.1.3 são apresentados os dados US+PBE que mostra os maiores desvios dos parâmetros estruturais com o incremento de  $U$ . O mesmo comportamento é observado em US+PW91 e PAW+PBE, mostrados nas tabelas S3.1.2 e S3.1.3 (anexo I).

A divergência dos parâmetros experimentais com o incremento da correção de Hubbard observado no QE se opõe aos dados obtidos pelo pacote computacional VASP. Embora ambos os pacotes sejam desenvolvidos usando bases de ondas planas, a diferença observada é justificada pela diferente forma de implementação das equações nos dois pacotes. No pacote VASP, o parâmetro  $U_{eff} = 5$  eV é dado como valor ótimo para os parâmetros estruturais no estudo da covelita.<sup>[1]</sup> Outros cálculos de primeiros princípios de sistema com átomos de cobre também relatam o valor de 5 eV como um valor que minimiza os desvios estruturais e melhora a descrição eletrônica.<sup>[30]</sup>

**Tabela 3.1.3:** Resultados dos desvios nos parâmetros de rede e das ligações químicas com o pseudopotencial US e funcionais PBE e correções de Hubbard ( $U_{eff} = 3, 5, 7$  e 9 eV).

Exp.*	US + PBE Desvio (Å)	US + PBE	$U_{eff}=3$	$U_{eff}=5$	$U_{eff}=7$	$U_{eff}=9$
		Desvio (Å)	Desvio (Å)	Desvio (Å)	Desvio (Å)	Desvio (Å)
a=b (Å)	3,7938(5)	0,014	0,025	0,034	0,043	0,053
c (Å)	16,341(1)	0,182	0,179	0,185	0,203	0,220
V (Å <sup>3</sup> )	203,7	3,7	4,9	6,0	7,2	8,5
Cu(1)–S(1) (Å) x3	2,190(2)	0,008	0,015	0,020	0,025	0,031
Cu(2)–S(1) (Å)	2,331(3)	0,041	0,039	0,038	0,037	0,037
Cu(2)–S(2) (Å) x3	2,305(1)	0,003	0,013	0,020	0,028	0,037
S(2)–S(2) (Å)	2,071(1)	0,044	0,019	0,007	-0,003	-0,011

Dadas as controvérsias nos resultados, percebeu-se que na versão 5.0.1 do QE não está implementado a correção no termo de troca  $J$ , apenas a correção de Coulomb  $U$ . A implementação de  $J$  foi realizada recentemente, 2011, por Himmetoglu *et al.*<sup>[24]</sup> Os mesmos cálculos realizados anteriormente foram agora recalculados na versão 5.0.2, visto que a correção de troca poderia contabilizar a melhor descrição de rede e, consequentemente, uma estrutura de célula mais acurada. Resultados dessas simulações estão dispostos na tabela S3.1.4 e S3.1.5. Ao analisar essas tabelas percebe-se que

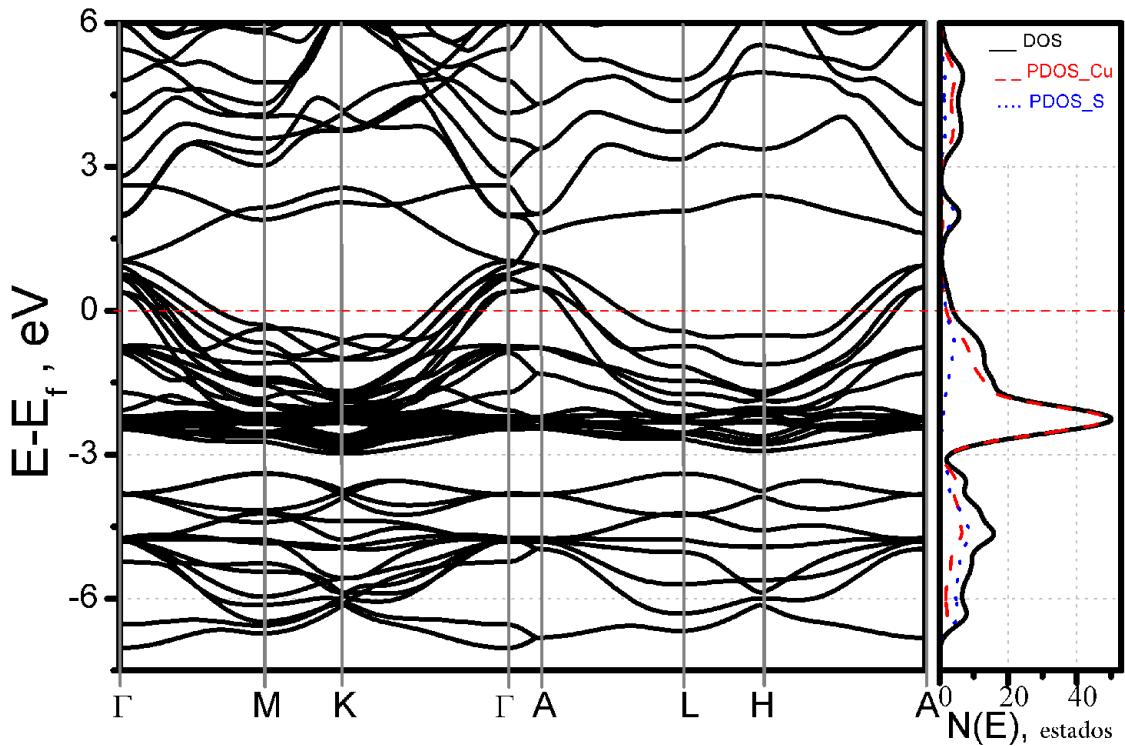
novamente os parâmetros de rede não convergem aos dados experimentais, mantendo apenas a melhora na descrição da ligação dissulfeto.

Ao longo do eixo  $c$ , as ligações S(2)–S(2) têm uma maior variação. No entanto, o aumento da correlação eletrônica dada pela correção de Hubbard mostra diminuição no desvio dessa ligação, o mesmo não ocorre em Cu(2)–S(1). Sugerindo que essa ligação é forte e que a falta de um melhor termo correlativo no PBE é responsável pelo maior desvio. Ainda comparando a outro sulfeto mineral, a pirita, a ligação dissulfeto da covelita é consideravelmente mais forte, pois, na pirita, esse mesmo tipo de ligação varia de 2,14 – 2,17 Å.<sup>[31]</sup> Em estudo de espectroscopia de espalhamento Raman da CuS, Ishuu *et al.*<sup>[32]</sup> atribuíram a banda intensa em 475 cm<sup>-1</sup> ao estiramento S–S da ligação dissulfeto, a maior energia de vibração confere elevado caráter covalente à ligação. Essas observações sugerem fortemente que essa não será a região de clivagem preferencial em (001).

Em estudo da superfície (001), Rosso e Hochella<sup>[33]</sup> concluem que a ligação S–S é mais forte que as ligações Cu–S, portanto as clivagens ocorreriam por estas ligações. Um dos indícios que a ligação dissulfeto é mais forte que Cu–S é mostrado na transição de fase, temperaturas inferiores a 55 K, em que há uma diminuição da ligação dissulfeto em 0,04 Å. Rosso e Hochel ainda mostram que dentre as ligações Cu–S<sup>[33]</sup>, as Cu(1)–S(1) (aqueles ao longo do plano trigonal) são as mais efetivas. Os maiores desvios são observados nas ligações Cu(2)–S(1), também ao longo do eixo cristalográfico  $c$ . Ou seja, baseados nos conjuntos de informações obtidos por diferentes estudos, é fortemente sugerida a clivagem preferencial na ligação Cu(2)–S(1) do plano (001) na covelita.<sup>[34]</sup> Informações essas discutidas e confirmadas no estudo das superfícies (Secção 3.2).

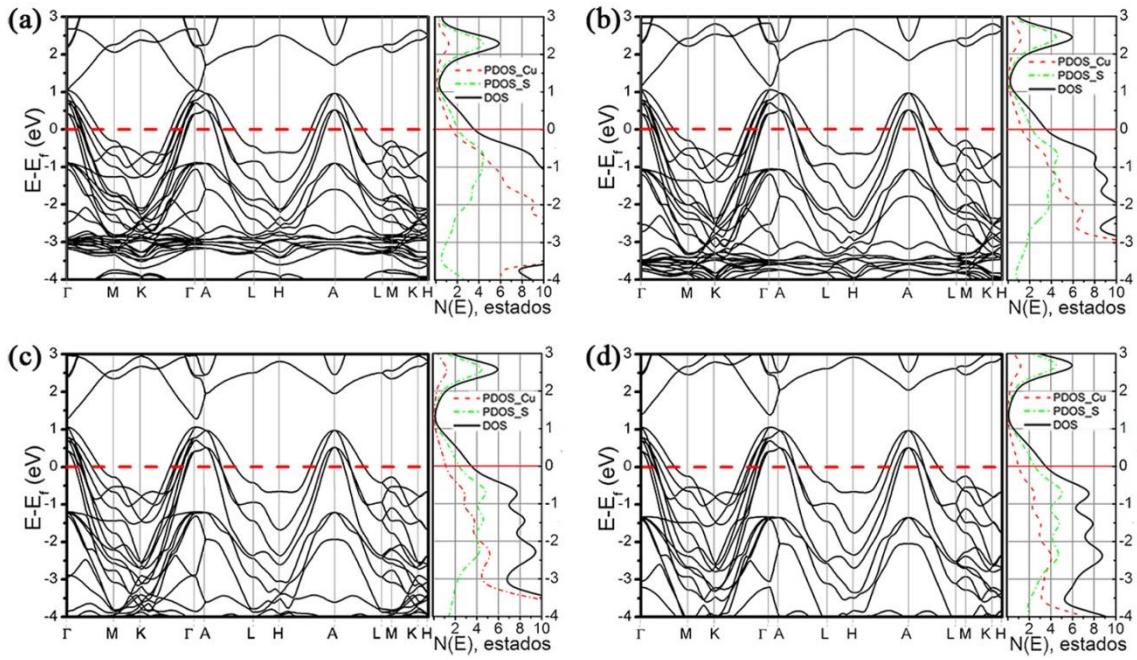
## PROPRIEDADES ELETRÔNICAS

Os cálculos de densidade de estados total e parcial (DOS e PDOS) e de estrutura de banda indicam comportamento metálico para covelita, figura 3.1.2. Esse comportamento é o mesmo encontrado nos resultados de cálculos teóricos a luz do formalismo DFT e com funcional  $xc$  LDA (*Local-density approximations*) realizados por Marzin.<sup>[14]</sup> Estudos experimentais confirmam a excelente condutividade elétrica da covelita e reiteram que a condutividade elétrica ocorre entre os orbitais  $d$  dos átomos de cobre e os orbitais  $p$  dos átomos de enxofre.<sup>[35]</sup>



**Figura 3.1.2:** Estrutura de banda e densidade de estados da covelita, com uso do pseudopotencial US e funcional de troca-correlação PBE. Os pontos  $\Gamma$ ,  $M$ ,  $K$  estão no plano central da célula de Wigner-Seitz ( $k_z=0$ ) e os pontos  $A$ ,  $L$  e  $H$  estão no plano basal ( $k_z=\pi/c$ ). O nível de Fermi foi deslocado para 0 eV.

Na estrutura de banda é observada ausência de estados na região de -3,0 à -3,4 eV, *gap* de energia interno. O nível de Fermi passando pela banda caracteriza o sistema como metálico. Com o incremento do parâmetro  $U$  há o desaparecimento do *gap* de energia da região mais interna e surge um *gap* acima do nível de Fermi, como ilustrado na figura 3.1.3. Com o parâmetro de Hubbard igual a 5 eV, o completo desaparecimento do *gap* na região de -3,5 eV ocorre e um valor de aproximadamente 0,2 eV é contabilizado na separação dos estados acima do nível de Fermi. Através da densidade de estados (DOS), figura S3.1.4, percebe-se que o incremento do parâmetro  $U$  acarreta uma dispersão nos estados próximos e superiores aos níveis de Fermi. Próximo ao nível de Fermi, os orbitais dos átomos de enxofre passam a ter uma contribuição mais significativa frente aos orbitais dos átomos de cobre (Figura 3.1.3). Esses resultados eletrônicos estão em bom acordo com os resultados obtidos com o pacote computacional VASP,<sup>[1]</sup> apesar da divergência dos dados estruturais.

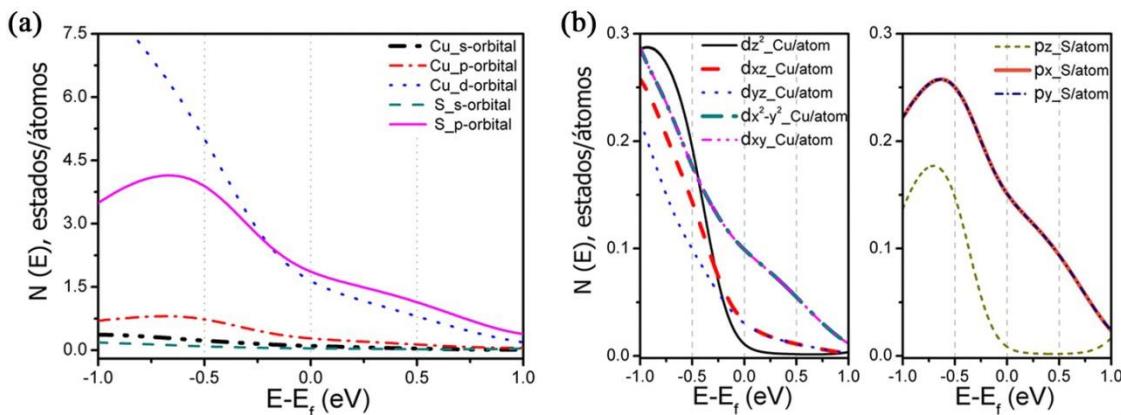


**Figura 3.1.3:** Estrutura de banda e densidade de estados projetado (PDOS) da covelita para os cálculos DFT+U, com os valores do parâmetro de Hubbard iguais a (a) 3, (b) 5, (c) 7 e (d) 9 eV. Os pontos  $\Gamma$ , M, K estão no plano central da célula de Wigner-Seitz ( $k_z=0$ ) e os pontos A, L e H estão no plano basal ( $k_z=\pi/c$ ). O nível de Fermi foi deslocado para 0 eV.

Baseados em cálculos de estrutura eletrônica de banda, *tight-binding* Hückel estendido, Liang e Whangbo<sup>[11]</sup> argumentam que os estados de maior energia são orbitais dos átomos S(2) e S(1). Os orbitais S(2) estão apenas parcialmente preenchidos enquanto os orbitais S(1) estão completamente preenchidos. Esse argumento implica que o nível de Fermi tem maiores contribuições dos orbitais 3p dos átomos de enxofre. Esses resultados são teoricamente confirmados a partir de nossos resultados, mostrado na figura 3.1.4a. Nessa figura percebe-se que os orbitais *d* dos átomos de cobre e os orbitais *p* dos átomos de enxofre contribuem mais significativamente próximos ao nível de Fermi. Esses resultados foram observados por Rosso e Hochella<sup>[33]</sup> em trabalho teórico-experimental, em que os dados de DOS apresentavam o mesmo comportamento obtido no espectro da covelita na região do ultravioleta.

Apesar dos orbitais *p* e *d* dos átomos de enxofre e cobre terem, respectivamente, maiores contribuições na condutividade elétrica na CuS, os orbitais que estão ao longo do plano *xy* fornecem considerável relevância à condutividade dos elétrons. Esse plano é coincidente ao plano cristalográfico *ab*. Na figura 3.1.4b os orbitais  $p_x$  e  $p_y$ , próximo a 0 eV, têm maiores números de estados por átomo que o orbital  $p_z$ . A mesma observação pode ser feita em relação aos orbitais *d* do átomo de cobre, em que os orbitais  $d_{xy}$  e  $d_{x^2-y^2}$

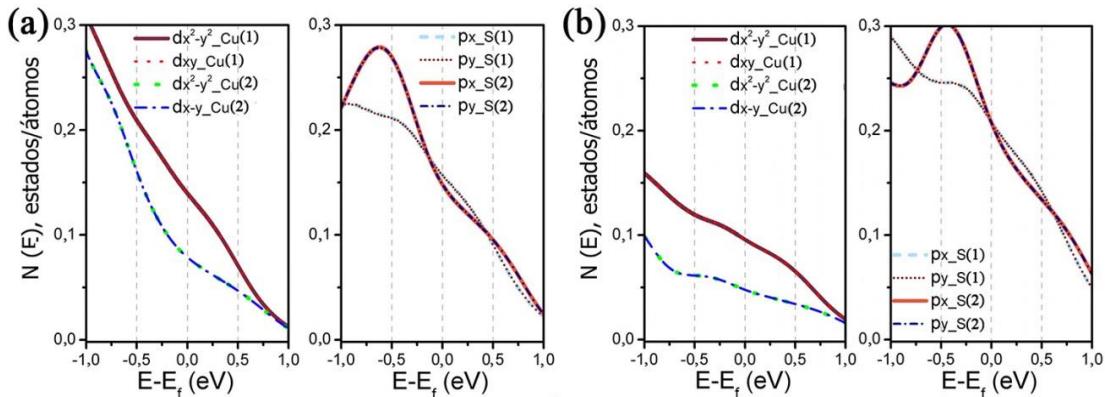
$y_2$ , no plano  $xy$ , possuem números maiores de estados por átomo que orbitais  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{z2}$ . Tal comportamento dos elétrons justifica a condutividade elétrica anisotrópica da covelita anunciada no trabalho de Liang e Whangbo.<sup>[11]</sup>



**Figura 3.1.4:** (a) Densidade de estados projetada em cada orbital atômico da covelita. (b) Contribuição apenas dos orbitais  $p$  e  $d$  por átomo de enxofre e cobre, respectivamente. Nos orbitais  $p$  são mostrados os orbitais  $p_x$ ,  $p_y$  e  $p_z$  e para os orbitais  $d$  estão representados os orbitais  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{z2}$  e  $d_{x^2-y^2}$ .

Em destaque na figura 3.1.5a, os orbitais  $d_{xy}$  e  $d_{x^2-y^2}$  para os diferentes sítios de cobre apresentam número de estados distintos próximos ao nível de Fermi. Os átomos de cobre com geometria tetraédrica apresentam número menor de orbitais preenchidos que os átomos de cobre em geometria trigonal plana nessa região. Esses resultados sugerem que a condutividade elétrica no material ocorre preferencialmente pelos planos trigonais planos. No entanto, como indicado na figura 3.1.5a com os orbitais  $p$  dos átomos de enxofre, os orbitais  $p_x$  e  $p_y$  dos diferentes arranjos ocupados pelos átomos de enxofre, no nível de Fermi, não apresentam diferenças significativas. A semelhança no número de orbitais dos átomos S(1) e S(2) próximo a 0 eV, é justificado por S(2) realizar ligações dissulfeto (ligação de caráter covalente, mostrado a seguir pelas análises QTAIM e ELF) aumentando do número de elétrons entre os S-S e assim o número de elétrons que ocupam esses orbitais. Dessa forma, a mobilidade dos elétrons ocorrerá, preferencialmente, ao longo do plano trigonal plano.

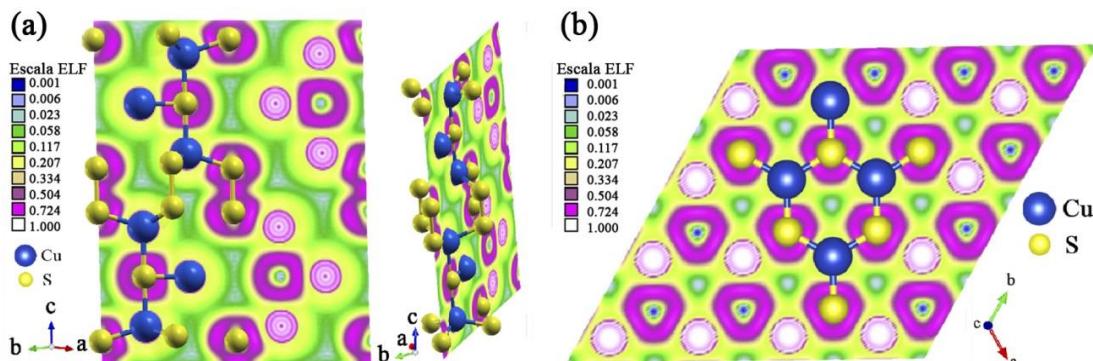
Na figura 3.1.5b são mostrados os resultados quando aplicada a correção de Hubbard (nesse caso,  $U_{eff} = U = 5$  eV), apresenta comportamento similar ao discutido no parágrafo anterior. É observado que os orbitais dos átomos de enxofre estão com maiores ocupações comparados aos orbitais dos átomos de cobre. Assim, é justificada a diminuição do tamanho da ligação S(2)–S(2), mostrado na tabela 3.1.2.



**Figura 3.1.5:** Densidade de estados projetada nos orbitais atômicos  $p_x$ ,  $p_y$  do átomo de enxofre para cada geometria e em cada átomo e os orbitais  $d_{xy}$  e  $d_{x^2-y^2}$  do átomo de cobre para cada geometria e em cada átomo. **(a)** Usando pseudopotencial US e funcional  $xc$  PBE. **(b)** O mesmo pseudopontencial/funcional supracitados incluindo a correção de Hubbard igual a 5 eV.

### PROPRIEDADES DAS LIGAÇÕES QUÍMICAS

É importante mencionar que os resultados dos cálculos das propriedades das ligações, apresentados a seguir, foram obtidos com funcional  $xc$  PBE e pseudopotencial US. A análise de ELF<sup>[36-39]</sup> foi utilizada na avaliação do caráter das ligações químicas no *bulk* CuS. Na figura 3.1.6a é mostrada a ELF projetada no plano que passa pelas ligações dissulfeto e algumas ligações entre átomos de Cu(2)–S(1) e Cu(2)–S(2) do *bulk*. A ligação S(2)–S(2) é caracterizada por ligação de caráter covalente, em que a região interatômica exibe uma elevada concentração eletrônica mostrada pela escala da figura com valores em torno de 0,7. Em contrapartida, a análise das ligações químicas entre Cu–S indica o seu caráter iônico, como também pode ser visto na ligação química Cu(1)–S(1) no plano trigonal plano (figura 3.1.6b), em que os valores mostrados estão por volta de 0,2.



**Figura 3.1.6:** Funções de localização de elétrons **(a)** no plano (110) destacando a ligação dissulfeto por dois ângulos diferentes e **(b)** no plano (001) sendo mostradas as interações ao longo do arranjo trigonal plano da covelita. As esferas em azul e amarelo referem-se aos átomos de cobre e enxofre, respectivamente.

A análise topológica QTAIM das ligações químicas foi realizada para mensurar o caráter das ligações químicas.<sup>[40-44]</sup> Na tabela 3.1.4 são encontrados os dados de carga e volume dos átomos de cobre e enxofre da covelita. Os volumes das bacias ocupadas pelos átomos de cobre são menores que os átomos de enxofre. Estes ocupam 60,2% do volume total da célula unitária, enquanto aqueles assumem os 39,8% do espaço restante. Os menores volumes dos átomos de cobre são justificados por esses serem centros doadores de elétrons. Baseado na escala de eletronegatividade proposta por Linus Pauling<sup>[45]</sup> ( $\chi$ ) e a tendência dos átomos eletropositivos fornecerem elétrons aos átomos eletronegativos, observa-se a transferência de carga dos átomos de cobre aos átomos de enxofre. Transferência essa mostrada pelos valores das cargas, em que os átomos de cobre e enxofre assumem valores positivos e negativos, respectivamente.

**Tabela 3.1.4:** Propriedades atômicas da covelita obtidos por cálculos DFT (US+PBE).

Átomo	Wyck*	$\chi^{**}$	Volume (V)		Carga (Q)
			Bohr <sup>3</sup>	Å <sup>3</sup>	
Cu(1)	2d	1,9	96,57	14,31	0,54
Cu(2)	4f		90,99	13,48	0,58
S(1)	2c	2,58	140,18	20,77	-0,85
S(2)	4e		140,57	20,83	-0,42
Total			1399,8	207,4	

\*Posição de Wyckoff de cada átomo; \*\*Valores de eletronegatividade segundo a proposta de Linus Pauling.

Existe ainda uma discussão em aberto sobre os estados de oxidação dos átomos. A fórmula molecular da covelita sugere os estados de oxidação Cu<sup>2+</sup>S<sup>2-</sup>. No entanto, entre os átomos de cobre são encontrados dois arranjos distintos (o mesmo ocorre para os átomos de enxofre). Por terem diferentes ambientes químicos acredita-se que a distribuição de carga sugerida pela fórmula molecular não ocorra.

Diferentes propostas de arranjos eletrônicos foram feitas, propostas essas fundamentadas em resultados experimentais e teóricos, como mencionado na introdução deste capítulo. Recentemente, Kumar *et al.*<sup>[15]</sup> usaram a espectroscopia de absorção e emissão de raios X (XAS e XES, respectivamente) e definiram que a distribuição de carga que melhor justifica seus dados é  $[\text{Cu}(2)_2]^{3+} [\text{Cu}(1)]^+ [\text{S}(2)_2]^{2-} [\text{S}(1)]^{2-}$ . Esses estados de oxidação estão de acordo os dados obtidos pela distribuição de carga mostrada na tabela 3.1.4. Apesar da carga topológica e estado de oxidação nominal não serem numericamente idênticos, a carga atribuída a cada sítio atômico observada é

diferente, justificado pelos ambientes químicos diferentes. De acordo com os resultados da análise de Bader, volume e a carga de cada bacia, a proposta de uma valência mista elucida por Kumar *et al.*<sup>[15]</sup> traz a proposta mais apropriada para covelita.

A determinação de um parâmetro único de transferência global de carga ( $c$ ), mostrado na equação 3.1.1, é dado pela taxa média entre a carga topológica ( $Q(\Omega)$ ), obtido por QTAIM e estado de oxidação nominal ( $OS(\Omega)$ ), em que  $\Omega$  corresponde a cada bacia:

$$c = \frac{1}{N} \sum_{\Omega=1}^N \frac{Q(\Omega)}{OS(\Omega)} \quad (3.1.1),$$

$c$  expressa o grau de ionicidade que o cristal assume,<sup>[46]</sup> sendo o termo  $1 - c$  o grau de covalência. A relação entre  $Q(\Omega)$  e  $OS(\Omega)$  mostra a medida no desvio de um modelo iônico ideal fornecido pelo conjunto de bacias que compõem o cristal. Vários cristais vêm sendo classificados segundo essa relação, indicando que compostos polares com parâmetro único de transferência global de carga entre 0,3 e 0,6 incluem cristais com elementos das famílias III-V e nitretos.<sup>[46]</sup> Ao considerar os sistema como  $Cu^{1+}S^{1-}$ , o cristal apresenta um caráter iônico de 59,8%, o grau de ionicidade do cristal é menor quando os estados de oxidação nominal são usados considerando a fórmula  $[Cu(2)_2]^{3+} [Cu(1)]^+ [S(2)_2]^{2-} [S(1)]^{2-}$  assumindo um valor de 49,7%.

As localizações e propriedades dos pontos críticos correspondentes à análise QTAIM são encontrados na tabela 3.1.5 e visualizados na figura 3.1.7. Resultados esses obtidos com pseudopotencial US e funcional  $xc$  PBE. Os resultados na tabela mostram que quatro pontos não equivalentes são obtidos para o tipo ligação (BCP) e anel (RCP) e dois do tipo gaiola (CCP), totalizando 74 CPs na célula unitária. Na primeira coluna são mostrados os tipos de CPs, nas demais colunas são: as posições de Wyckoff relacionadas à simetria de cada ponto, posição dos CPs, a densidade eletrônica, o Laplaciano dessa densidade e o tipo de ligação química envolvidas no BCP.

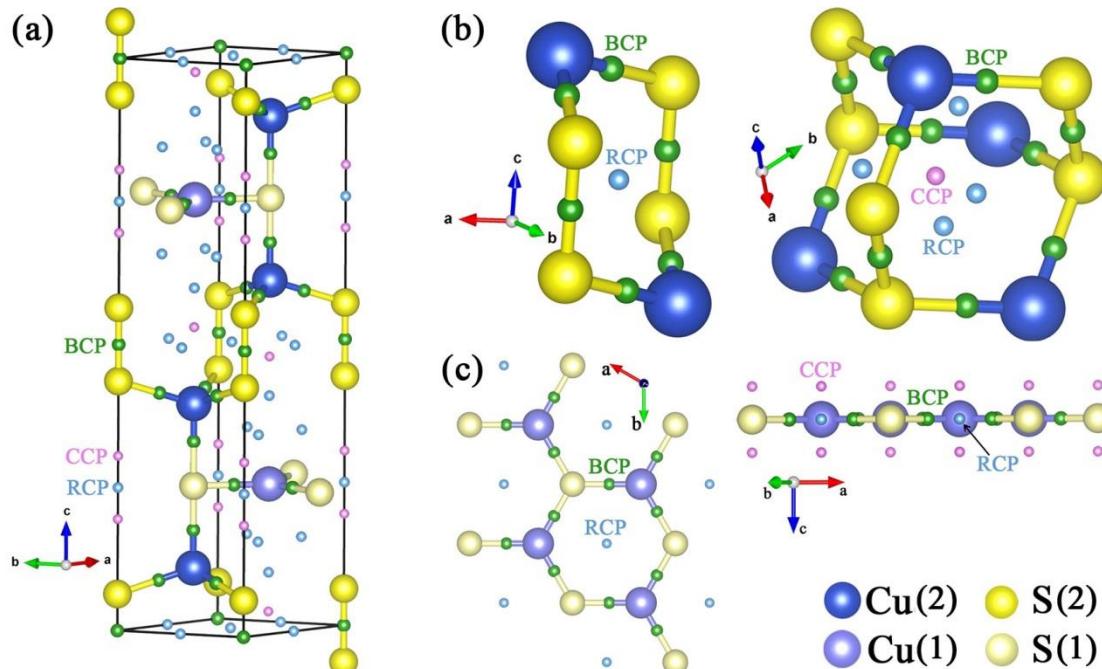
Nas análises das densidades eletrônicas dos pontos críticos de ligação (BCP) nota-se um valor mais expressivo entre os átomos de enxofre que compõem a ligação S(2)–S(2), mostrando um maior compartilhamento de elétrons nessa ligação,

característica das ligações de caráter covalente. Interpretação já inferida na análise do ELF.

**Tabela 3.1.5:** Posição cristalográfica e propriedades da covelita mostrada a partir da densidade eletrônica dos pontos críticos.

Tipo	Wyckoff	Posição	$\rho(\mathbf{r}_c)^*$	$\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c)^{**}$	CHM***
Cu(1)	2d	(0,6667;0;3333;0,2500)			
Cu(2)	4f	(0,3333;0,6666;0,1065)			
S(1)	2c	(0,3333;0,6666;0,2500)			
S(2)	4e	(0,0000;0,0000;0,0640)			
$b_1$	4f	(0,6667;0,3333;0,8275)	0,0628	0,132	Cu(2)-S(1)
$b_2$	12k	(0,6375;0,8187;0,0865)	0,0741	0,167	Cu(2)-S(2)
$b_3$	6h	(0,4881;0,5119;0,7500)	0,0912	0,198	Cu(1)-S(1)
$b_4$	2a	(0,0000;0,0000;0,0000)	0,135	-0,100	S(2)-S(2)
$r_1$	4f	(0,3333;0,6667;0,9043)	0,00445	0,0112	
$r_2$	2b	(0,0000;0,0000;0,7500)	0,00438	0,0130	
$r_3$	6g	(0,5000;0,0000;0,0000)	0,00525	0,0149	
$r_4$	12k	(0,1890;0,3781;0,6565)	0,00759	0,0162	
$c_1$	4f	(0,3333;0,6666;0,5271)	0,00306	0,00915	
$c_2$	4e	(0,0000;0,0000;0,1945)	0,00321	0,0103	

\*Densidade eletrônica; \*\*Laplaciano da densidade eletrônica; \*\*\*Significado químico.



**Figura 3.1.7:** (a) Pontos críticos, CPs, da célula unitária da CuS. (b) Ampliação da unidade Cu(2)S(2) destacando o CPs desta região. (c) Destaque aos CPs da geometria trigonal plana, Cu<sub>tri</sub>S<sub>tri</sub>. Pontos críticos; NCP (*nuclear* - núcleo ou atração) mostrado pelas posições atômicas, BCP (*bond* – ligação) em verde, RCP (*ring* – anel) em azul claro e CCP (*cage* – gaiola) em rosa.

Outro dado importante a respeito dos BCPs é a análise do Laplaciano. O Laplaciano no QTAIM é construído a partir da segunda derivada da densidade nas coordenadas cartesianas, sendo essencialmente a medida da curvatura da função nas três dimensões. O Laplaciano de qualquer campo escalar mostrará os locais da função em que há um ponto de máximo (campo concentrado) e de mínimo (campo depreciado). Quando valores negativos são encontrados há uma concentração máxima nessa região, como anotado ao ponto  $b_4$  (tabela 3.1.5). Caso contrário, em que valores positivos são contabilizados ocorrerá depreciação nessa região da entidade avaliada. Desta forma, o Laplaciano confirma que no ponto  $b_4$  existe uma região de alta densidade eletrônica mostrando o caráter covalente da ligação entre os átomos de enxofre. As demais ligações podem ser atribuídas como ligação de caráter iônico, baseado na menor densidade entre os átomos ligados e os valores positivos do Laplaciano.

A fim de melhor explicar a classificação das ligações segundo QTAIM, comparações serão feitas com as estruturas cristalográficas do carbono e do chumbo que têm o mesmo arranjo estrutural e topologia do diamante. Os valores da densidade eletrônica e do Laplaciano para os pontos críticos de ligação (BCP) são, respectivamente: C diamante 0,240 e -0,551 e para o Pb diamante 0,038 e +0,030.<sup>[47]</sup> Ou seja, o caráter mais covalente da estrutura C diamante é representado pela elevada densidade eletrônica entre os átomos de carbono interagentes e a negativa do Laplaciano, sendo a interação no Pb diamante de caráter mais iônico como indicado pelo Laplaciano positivo.

Aray *et al.*<sup>[48]</sup> estudaram propriedades topológicas de bissulfetos de metais de transição, RuS<sub>2</sub>, OsS<sub>2</sub>, IrS<sub>2</sub>, FeS<sub>2</sub> e NiS<sub>2</sub>. O ponto crítico de ligação associado às ligações S–S revelam que os átomos de enxofre interagem covalentemente. Os valores das densidades eletrônicas encontradas no BCP (S–S) na direção de ligação são 0,125, 0,117, 0,119, 0,132 e 0,147 para RuS<sub>2</sub>, OsS<sub>2</sub>, IrS<sub>2</sub>, FeS<sub>2</sub> e NiS<sub>2</sub>, respectivamente. Estes valores encontram-se na mesma ordem de magnitude quando comparados ao resultado da ligação dissulfeto mostrado em  $b_4$  (0,1351) da tabela 3.1.5, reforçando assim o caráter covalente da ligação na estrutura da CuS.

## PROPRIEDADES LOCAIS

A covelita tem clivagem preferencial na superfície (001).<sup>[33]</sup> Ao analisar a estrutura da covelita nota-se que as ligações: S(2)–S(2), Cu(2)–S(2) e Cu(2)–S(1) são as

passíveis de serem rompidas. Como sugerido pela análise do Laplaciano a interação S(2)–S(2) apresenta maior caráter covalente, sendo classificada como uma ligação mais forte que as ligações do tipo Cu–S, essas com caráter iônico. A densidade eletrônica apresentada no BCP (Cu(2)–S(2)) é maior que no BCP (Cu(2)–S(1)). Tal fato indica uma ligação menos efetiva em Cu(2)–S(1) e, portanto, uma clivagem majoritária nessa ligação. Outro fator que reforça sugestão de clivagem preferencial majoritária em Cu(2)–S(1) é mostrado pela distância de ligação entre os átomos Cu-S. Tanto no dado experimental, quanto em dados teóricos, essas ligações são maiores (tabela S3.1.1) sugerindo uma ligação mais fraca. Sendo assim, a energia de quebra de ligação será menor e, consequentemente, a região de clivagem majoritária tende a ser a Cu(2)–S(1).

As regiões ocupadas por cada um dos átomos (bacias ( $\Omega$ )) que compõem a célula unitária, proporcionará a contribuição de cada átomo na propriedade mecânica do sólido. As equações 3.1.2, 3.1.3 e 3.1.4 relacionam a compressibilidade de um material ( $\kappa$ ) e módulo de elasticidade de um cristal ( $B$  - *bulk modulus*). Baseado na divisão do volume da célula unitária ( $V$ ), no volume da bacia ( $V_\Omega$ ) de cada átomo, aplicado a uma pressão hidrostática ( $P$ ), a compressibilidade ( $\kappa$ ) e, consequentemente, o módulo de elasticidade ( $B$ ) é dado pela equação,

$$\kappa = \frac{1}{B} = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right) \quad (3.1.2),$$

considerando a partição do volume total da célula unitária nas contribuições de cada bacia,

$$\kappa = \sum_{\Omega} f_{\Omega} \kappa_{\Omega} \quad (3.1.3)$$

e

$$\frac{1}{B} = \sum_{\Omega} f_{\Omega} \frac{1}{B_{\Omega}} \quad (3.1.4)$$

em que  $f_{\Omega} = V_{\Omega}/V$  é a fração de ocupação da bacia  $\Omega$  no volume total da célula unitária, sendo a compressibilidade e o módulo de elasticidade de cada bacia  $\Omega$  descrito pela equação 3.1.5.

$$\kappa_{\Omega} = \frac{1}{B_{\Omega}} = -\frac{1}{V_{\Omega}} \left( \frac{\partial V_{\Omega}}{\partial P} \right) \quad (3.1.5),$$

O aspecto importante nessa partição da topologia, baseado nas bacias de cada átomo, é perceber a contribuição local de cada átomo na transferibilidade para a característica de todo material.

Cálculos obtidos usando o software GIBBS2<sup>[49]</sup> mostram o módulo de elasticidade igual a 77,98 GPa, valor este obtido a partir dos resultados que relacionam energia (E) em função do volume da célula unitária (V). Resultados de E x V são obtidos por cálculos no ponto com variação do volume de equilíbrio em 20% em compressão e relaxamento.

Ao contabilizar as contribuições de cada bacia, tabela 3.1.6, é percebida a maior compressibilidade dos S(1) resultado de sua maior densidade eletrônica. A elevada compressibilidade de S(1) da bacia em relação ao resto das bacias indica que essa é a bacia mais sensível da célula unitária quando a estrutura é submetida a pressão. Esta é a zona onde a transição de fase ocorre. Como mostrado na tabela 3.1.6, o valor obtido de 79,47 GPa é coerente com o valor de 77,98 GPa calculado a partir da célula unitária obtido no GIBBS2.

**Tabela 3.1.6:** Contribuição na compressibilidade e no módulo de elasticidade de cada bacia atômica ( $\Omega$ ), resultados obtidos pela análise QTAIM.

$\Omega$	$f_\Omega$	$\kappa_\Omega (\text{TPa}^{-1})$	$B_\Omega (\text{GPa})$
Cu(1)	0,2097	12,14	82,37
Cu(2)	0,1974	12,15	82,30
S(1)	0,2944	13,74	72,78
S(2)	0,2984	12,04	83,06
Total		12,58	79,47

### 3.1.4. CONCLUSÕES

Cálculos DFT e DFT+U foram realizados na busca por uma descrição acurada do *bulk* da covelita. Os dados indicam que a implementação da correção de Hubbard nos programas PWScf e VASP não são equivalentes e a inclusão deste parâmetro  $U$  leva a mudanças na estrutura em sentidos diferentes. Os cálculos DFT são precisos, com erros de no máximo 3%, mostrando que o sistema é condutor e que essa condução eletrônica é anisotrópica em acordo com dados experimentais.

Estudos das propriedades de ligação, pelas funções de localização de elétrons, mostram que a ligação S(2)–S(2) tem caráter covalente e as ligações de caráter iônico

ocorrem entre os átomos de cobre e enxofre. Essas características são confirmadas por QTAIM. Ainda com o uso da QTAIM, os pontos críticos mostram que a densidade eletrônica entre os átomos Cu(2)–S(1) apresenta-se diminuída, frente às demais ligações, sugerindo assim essa ligação como a mais propícia a clivagem. A bacia S(1) sofre a maior deformação com aplicação de um força externa, e o valor do módulo de elasticidade determinado para CuS é de 79,5 GPa.

## MATERIAL ASSOCIADO

**Anexo I** – São encontradas figuras e tabelas que complementam e fornecem algum grau de detalhamento de tópicos que foram discutidos ao longo deste capítulo.

## REFERÊNCIAS

- [1] Morales-García, A.; Antonio Lenito Soares , J.; Santos, E. C. D.; Abreu, H. A. d.; Duarte, H. A. First-Principles Calculations and Electron Density Topological Analysis of Covellite (CuS). **The Journal of Physical Chemistry A**, 2014.
- [2] Roberts, H. S.; Ksanda, C. I. The crystal structure of covellite. **American Journal of Science**, n. 17, p. 489-503, 1929.
- [3] Oftedal, I. Die Kristallstruktur des Covejlins (CuS). **Zeitschrift Fur Kristallographie**, v. 83, 1932.
- [4] Gossner, B.; Mussgnung, F. Über die Kristallstruktur von Zinnober und covellin **Cbl. Min**, v. Abt. A, p. 410-413, 1927.
- [5] Evans, H. T.; Konnert, J. A. Crystal-structure refinement of covellite. **American Mineralogist**, v. 61, n. 9-10, p. 996-1000, 1976.
- [6] Downs, R. T.; Hall-Wallace, M. The American mineralogist crystal structure database. **American Mineralogist**, v. 88, n. 1, p. 247-250, 2003.
- [7] Fjellvag, H.; Gronvold, F.; Stolen, S.; Andresen, A. F.; Mullerkafer, R.; Simon, A. Low-temperature structural distortion in CuS. **Zeitschrift Fur Kristallographie**, v. 184, n. 1-2, p. 111-121, 1988.
- [8] Raveau, B.; Sarkar, T. Superconducting-like behaviour of the layered Chalcogenides CuS and CuSe below 40 K. **Solid State Sciences**, v. 13, n. 10, p. 1874-1878, 2011.
- [9] Goh, S. W.; Buckley, A. N.; Lamb, R. N. Copper(II) sulfide? **Minerals Engineering**, v. 19, n. 2, p. 204-208, 2006.
- [10] Nakai, I.; Sugitani, Y.; Nagashima, K.; Niwa, Y. X-ray photoelectron spectroscopic study of copper minerals. **Journal of Inorganic & Nuclear Chemistry**, v. 40, n. 5, p. 789-791, 1978.

- [11] Liang, W.; Whangbo, M. H. Conductivity anisotropy and structural phase-transition in covellite CuS. **Solid State Communications**, v. 85, n. 5, p. 405-408, 1993.
- [12] Todd, E. C.; Sherman, D. M.; Purton, J. A. Surface oxidation of chalcopyrite (CuFeS<sub>2</sub>) under ambient atmospheric and aqueous (pH 2-10) conditions: Cu, Fe L- and K-edge X-ray spectroscopy. **Geochimica Et Cosmochimica Acta**, v. 67, n. 12, p. 2137-2146, 2003.
- [13] Fu, K.-b.; Lin, H.; Mo, X.-l.; Wang, H.; Wen, H.-w.; Wen, Z.-l. Comparative study on the passivation layers of copper sulphide minerals during bioleaching. **International Journal of Minerals Metallurgy and Materials**, v. 19, n. 10, p. 886-892, 2012.
- [14] Mazin, I. I. Structural and electronic properties of the two-dimensional superconductor CuS with 1 1/3-valent copper. **Physical Review B**, v. 85, n. 11, 2012.
- [15] Kumar, P.; Nagarajan, R.; Sarangi, R. Quantitative X-ray absorption and emission spectroscopies: electronic structure elucidation of Cu<sub>2</sub>S and CuS. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 1, n. 13, p. 2448-2454, 2013.
- [16] Giannozzi, P.; Baroni, S.; Bonini, N.; Calandra, M.; Car, R.; Cavazzoni, C.; Ceresoli, D.; Chiarotti, G. L.; Cococcioni, M.; Dabo, I.; Dal Corso, A.; de Gironcoli, S.; Fabris, S.; Fratesi, G.; Gebauer, R.; Gerstmann, U.; Gouguassis, C.; Kokalj, A.; Lazzeri, M.; Martin-Samos, L.; Marzari, N.; Mauri, F.; Mazzarello, R.; Paolini, S.; Pasquarello, A.; Paulatto, L.; Sbraccia, C.; Scandolo, S.; Sclauzero, G.; Seitsonen, A. P.; Smogunov, A.; Umari, P.; Wentzcovitch, R. M. QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. **Journal of Physics-Condensed Matter**, v. 21, n. 39, 2009.
- [17] Perdew, J. P.; Wang, Y. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation-energy. **Physical Review B**, v. 45, n. 23, p. 13244-13249, 1992.
- [18] Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. Generalized gradient approximation made simple. **Physical Review Letters**, v. 77, n. 18, p. 3865-3868, 1996.
- [19] Vanderbilt, D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. **Physical Review B**, v. 41, n. 11, p. 7892-7895, 1990.
- [20] Blochl, P. E. Projector augmented-wave method. **Physical Review B**, v. 50, n. 24, p. 17953-17979, 1994.
- [21] Monkhorst, H. J.; Pack, J. D. Special points for brillouin-zone integrations. **Physical Review B**, v. 13, n. 12, p. 5188-5192, 1976.
- [22] Kittel, C. **Introdução a Física do Estado sólido**. 8<sup>a</sup> edição. Rio de Janeiro: LTC, 2006.
- [23] Cococcioni, M.; de Gironcoli, S. Linear response approach to the calculation of the effective interaction parameters in the LDA+U method. **Physical Review B**, v. 71, n. 3, 2005.
- [24] Himmetoglu, B.; Wentzcovitch, R. M.; Cococcioni, M. First-principles study of electronic and structural properties of CuO. **Physical Review B**, v. 84, n. 11, 2011.
- [25] Dudarev, S. L.; Botton, G. A.; Savrasov, S. Y.; Humphreys, C. J.; Sutton, A. P. Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: An LSDA+U study. **Physical Review B**, v. 57, n. 3, p. 1505-1509, 1998.
- [26] Otero-de-la-Roza, A.; Blanco, M. A.; Pendas, A. M.; Luana, V. Critic: a new program for the topological analysis of solid-state electron densities. **Computer Physics Communications**, v. 180, n. 1, p. 157-166, 2009.

- [27] Otero-de-la-Roza, A.; Johnson, E. R.; Luña, V. Critic2: A program for real-space analysis of quantum chemical interactions in solids. **Computer Physics Communications**, v. 185, n. 3, p. 1007-1018, 2014.
- [28] Kokalj, A. XCrySDen—a new program for displaying crystalline structures and electron densities. **Journal of Molecular Graphics and Modelling**, v. 17, n. 3–4, p. 176-179, 1999.
- [29] Momma, K.; Izumi, F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. **Journal of Applied Crystallography**, v. 44, n. 6, p. 1272-1276, 2011.
- [30] Arroyo y de Dompablo, M. E.; Lee, Y.-L.; Morgan, D. First Principles Investigation of Oxygen Vacancies in Columbite MNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (NI = Mn, Fe, Co, Ni, Cu). **Chemistry of Materials**, v. 22, n. 3, p. 906-913, 2010.
- [31] Bayliss, P. Crystal-structure refinement of a weakly anisotropic pyrite. **American Mineralogist**, v. 62, n. 11-1, p. 1168-1172, 1977.
- [32] Ishii, M.; Shibata, K.; Nozaki, H. Anion distributions and phase-transitions in CuS<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub> (x = 0-1) studied by raman-spectroscopy. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 105, n. 2, p. 504-511, 1993.
- [33] Rosso, K. M.; Hochella, M. F. A UHV STM/STS and ab initio investigation of covellite {001} surfaces. **Surface Science**, v. 423, n. 2-3, p. 364-374, 1999.
- [34] Klein, C.; Cornelius S. Hurlbut, J. **Manual of Mineralogy**. 21st. 1999.
- [35] Nozaki, H.; Shibata, K.; Ohhashi, N. Metallic hole conduction in CuS. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 91, n. 2, p. 306-311, 1991.
- [36] Savin, A.; Jepsen, O.; Flad, J.; Andersen, O. K.; Preuss, H.; Vonschnering, H. G. Electron localization in solid-state structures of the elements - the diamond structure. **Angewandte Chemie-International Edition**, v. 31, n. 2, p. 187-188, 1992.
- [37] Becke, A. D.; Edgecombe, K. E. A simple measure of electron localization in atomic and molecular-systems. **Journal of Chemical Physics**, v. 92, n. 9, p. 5397-5403, 1990.
- [38] Silvi, B.; Savin, A. Classification of chemical-bonds based on topological analysis of electron localization functions. **Nature**, v. 371, n. 6499, p. 683-686, 1994.
- [39] De Santis, L.; Resta, R. Surface reconstructions and bonding via the electron localization function: the case of Si(001). **Solid State Communications**, v. 111, n. 10, p. 583-588, 1999.
- [40] Bader, R. F. W. **Atoms in Molecules: A Quantum Theory**. Oxford University Press: Oxford, U.K.: 1990.
- [41] Bader, R. F. W. Atoms in molecules. **Accounts of Chemical Research**, v. 18, n. 1, p. 9-15, 1985.
- [42] Bader, R. F. W. A quantum-theory of molecular-structure and its applications. **Chemical Reviews**, v. 91, n. 5, p. 893-928, 1991.
- [43] Koritsanszky, T. S.; Coppens, P. Chemical applications of X-ray charge-density analysis. **Chemical Reviews**, v. 101, n. 6, p. 1583-1627, 2001.
- [44] Merino, G.; Vela, A.; Heine, T. Description of electron delocalization via the analysis of molecular fields. **Chemical Reviews**, v. 105, n. 10, p. 3812-3841, 2005.

- [45] PAULING, L., The energy of single bonds and the relative electronegativity of atoms. in the nature of the chemical bond. **Journal of the American Chemical Society**: 1932; Vol. 54, pp 3570-3582.
- [46] Mori-Sanchez, P.; Pendas, A. M.; Luana, V. A classification of covalent, ionic, and metallic solids based on the electron density. **Journal of the American Chemical Society**, v. 124, n. 49, p. 14721-14723, 2002.
- [47] Otero-de-la-Roza, A.; Luana, V. Topological Characterization of the Electron Density Laplacian in Crystals. The Case of the Group IV Elements. **Journal of Chemical Theory and Computation**, v. 6, n. 12, p. 3761-3779, 2010.
- [48] Aray, Y.; Rodriguez, J.; Vega, D.; Rodriguez-Arias, E. N. Correlation of the topology of the electron density of pyrite-type transition metal sulfides with their catalytic activity in hydrodesulfurization. **Angewandte Chemie-International Edition**, v. 39, n. 21, p. 3810+, 2000.
- [49] Otero-de-la-Roza, A.; Luana, V. GIBBS2: A new version of the quasi-harmonic model code. I. Robust treatment of the static data. **Computer Physics Communications**, v. 182, n. 8, p. 1708-1720, 2011.

## 3.2. SUPERFÍCIES

### 3.2.1. INTRODUÇÃO

A covelita ( $\text{CuS}$ ) é um sulfeto de cobre binário de cor cinza preto (figura 1.5)<sup>[1, 2]</sup> com simetria hexagonal<sup>[3]</sup> em temperatura ambiente (Figure 3.2.1a). Existe um maior consenso que o estado de oxidação dos átomos de cobre e enxofre<sup>[4-7]</sup> é adequadamente descrito segundo a fórmula  $[\text{Cu}(1)]^+ [\text{Cu}(2)_2]^{3+} [\text{S}(1)]^{2-} [\text{S}(2)_2]^{2-}$ , o que é suportado por cálculos teóricos.<sup>[2, 8, 9]</sup> O mineral  $\text{CuS}$  tem uma baixa resistência elétrica ( $10^{-7} \Omega\text{m}$ )<sup>[10-12]</sup> por isso, seu comportamento é similar ao de um metal,<sup>[2, 8, 9]</sup> mas com condutividade elétrica anisotrópica.<sup>[5]</sup> O caráter iônico e covalente são encontrados para ligações Cu-S e S-S, respectivamente.<sup>[9, 12]</sup> A análise topológica de Bader indica que a ligação Cu(2)-S(1) é a mais fraca na estrutura do *bulk*.<sup>[9, 12]</sup> Análise por simulação computacional de estiramento mecânico indica que os átomos de cobre ditam as características de compressibilidade do sólido<sup>[9, 13]</sup> e que o valor do módulo de elasticidade é similar ao da calcopirita.<sup>[14, 15]</sup>

Na década de 1950, a descoberta dos efeitos fotovoltaicos na heterojunção de  $\text{CdS}-\text{CuS}$ <sup>[16]</sup> trouxe uma grande atenção à covelita, mas sua instabilidade estrutural reduziu a expectativa sob esse mineral.<sup>[17]</sup> Com o desenvolvimento da nanociências e o aprimoramento no controle da forma e tamanho na síntese das micro/nanoestruturas entrelaçados a características fisico-químicas peculiares, a covelita volta a chamar a atenção dos pesquisadores.<sup>[18-24]</sup> Diferentes metodologias de síntese são propostas na literatura,<sup>20-22, 26-29</sup> em que esses diferentes *designs* nas morfologias de nanomateriais e nanofilmes apresentam potencial de aplicações, tais como em células solares,<sup>[25, 26]</sup> biomedicina,<sup>[27]</sup> baterias de lítio,<sup>[28]</sup> sensores químicos<sup>[29]</sup> e catálise.<sup>[30]</sup> Por exemplo, o átomo de cobre em  $\text{CuS}$  é menos tóxico que outros átomos (por exemplo, Pb, Cd, As) usados em outros semicondutores.<sup>[17]</sup> É mostrado que  $\text{CuS}$  é um material mais interessante que o  $\text{TiO}_2$  como fotocatalisador na degradação de compostos orgânicos, pois  $\text{CuS}$  absorve radiação na região do infravermelho próximo em que a radiação solar tem maior concentração comparada a faixa ultravioleta requerida em  $\text{TiO}_2$ .<sup>[22, 31, 32]</sup>

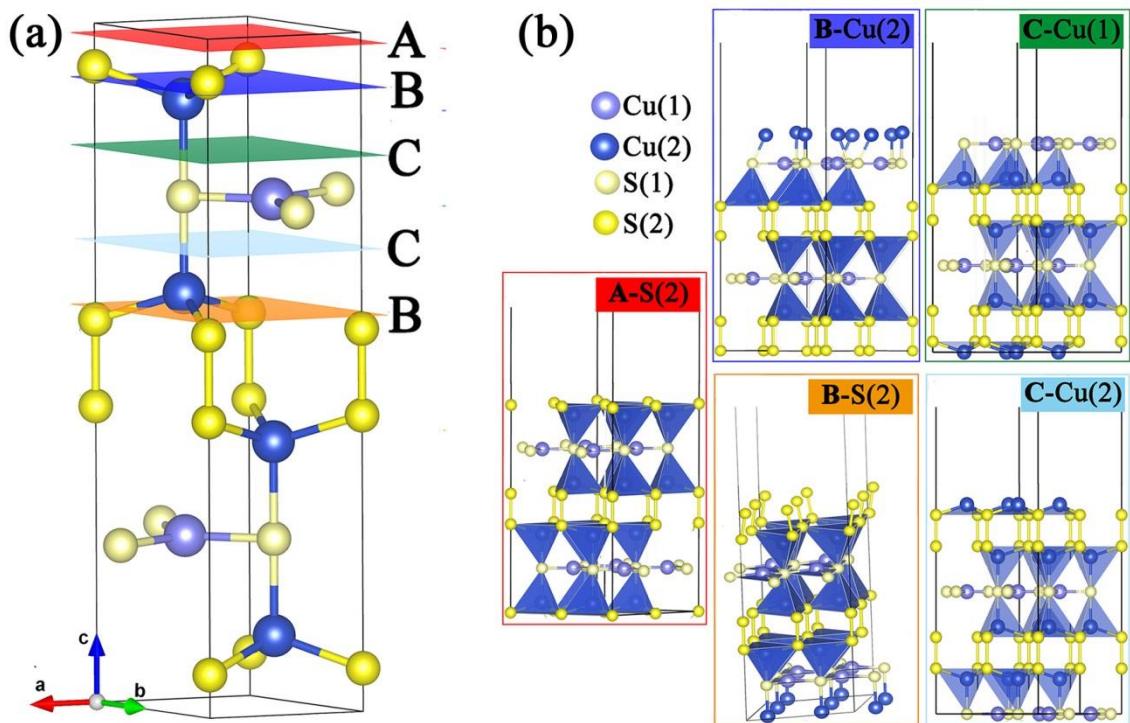
Na natureza, a covelita é comumente associada com outros sulfetos minerais, como: pírita ( $\text{FeS}_2$ ), arsenopírita ( $\text{FeAsS}$ ), calcopírita ( $\text{CuFeS}_2$ ), digenita ( $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ ), bornita ( $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ ) e calcocita ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ). Nos processos hidrometalúrgicos,  $\text{CuS}$  é um mineral usado para extração de cobre e a sua dissolução leva a formação de outros

sulfetos minerais similarmente ao observado na calcopirita, em que a sua baixa cinética de dissolução é atribuída a formação de outros sulfetos minerais.<sup>[33, 34]</sup>

### 3.2.2. DETALHES COMPUTACIONAIS

#### MODELOS DAS SUPERFÍCIES

Várias superfícies são investigadas considerando o plano de clivagem preferencial (001).<sup>[12, 35]</sup> O *bulk* da covelita foi otimizado conforme descrito no início deste capítulo (seção 3.2), levando aos parâmetros de rede  $a = 3,8073 \text{ \AA}$  e  $C = 16,523 \text{ \AA}$  (Figura 1a). Esses parâmetros de rede e coordenadas internas foram usadas como estimativa inicial para a construção de todas as superfícies CuS. Foram usadas as letras **A**, **B** e **C** como notação para nomear os três possíveis planos de clivagem, seguida pela terminação atômica (Cu ou S). De acordo com a notação, há cinco superfícies diferentes e são rotuladas como: em **A-S(2)**, **B-Cu(2)**, **B-S(2)**, **C-Cu(1)** e **C-Cu(2)** (figura 3.2.1). Duas superfícies estão expostas simultaneamente no processo de clivagem; essas superfícies podem ser simétricas ou assimétricas. Superfícies simétricas são observadas apenas na clivagem do plano A-S(2), as outras são superfícies assimétricas. No entanto, é interessante notar que as superfícies assimétricas na clivagem das superfícies **B-Cu(2)** e **B-S(2)** são equivalentes, bem como as superfícies **C-Cu(1)** e **C-Cu(2)**. Perceba ainda que as superfícies **A-S(2)** e **B-S(2)** (o mesmo ocorre com **B-Cu(2)** and **C-Cu(2)**) são diferentes embora a terminação seja a mesma.



**Figura 3.2.1:** (a) Estrutura do *bulk* CuS otimizada mostrando os três diferentes planos de clivagens que ocorrem ao longo da direção (001). (b) Cinco superfícies mostradas como supercélula (2x2x1): **A-S(2)**, **B-Cu(2)**, **B-S(2)**, **C-Cu(1)** e **C-Cu(2)** (b), em que cada superfície tem 48 átomos (mesma estequiometria CuS) com 15 Å de vácuo.

A fim de permitir uma maior flexibilidade no processo de reconstrução/relaxamento, modelos de supercélula (2x2x1) foram criados em todas as cinco superfícies ( $a = b = 7,615 \text{ \AA}$  and  $\gamma = 120^\circ$ ) com uma espessura de seis camadas. Tecnicamente, no âmbito das investigações de superfícies com condições de contorno periódicas 3D, é requerido uma região de vácuo que seja suficientemente ampla para evitar interações entre os *slabs* adjacentes. Para assegurar a convergência, três distâncias diferentes de vácuo foram analisados (12, 18 e 24 Å), adotando a superfície A-S(2) como o modelo para esse estudo (apenas as posições atômicas foram otimizadas). Esses resultados são apresentados na tabela S3.2.1 do anexo II. A alteração no tamanho do vácuo provocou mudanças nas ligações menores que 0,02 Å e a variação de energia eletrônica é menor que 5 meV. Desta forma, o vácuo de 15 Å é suficiente e foi utilizado neste trabalho. Camadas de vácuo semelhantes têm sido utilizadas em estudos de outros sulfetos minerais.<sup>[36, 37]</sup> Um total de 48 átomos compõem todas as superfícies, com a mesma proporção e estequiometria CuS. **B-Cu(2)** and **B-S(2)** têm superfícies de cobre e átomos de enxofre expostos, respectivamente. A fim de permitir a formação de ligações metálicas e de dissulfetos foi aplicado um deslocamento de 0,05 Å na posição atômica

inicial (Figura S3.2.1 e S3.2.2, respectivamente) antes da otimização das posições atômicas.

## METODOLOGIA

Cálculos da energia eletrônica foram realizados sob a luz do formalismo DFT usando funcional *xc* PBE<sup>[38]</sup> como implementado no pacote QE.<sup>[39]</sup> Os elétrons são descritos pelo pseudopotencial *ultrasoft*<sup>[40]</sup> considerando as configurações eletrônicas de valência Cu 3d<sup>9.5</sup> 4s<sup>1.5</sup> 4p<sup>0.0</sup> e S 3s<sup>2.0</sup> 3p<sup>4.0</sup>. Esses elétrons foram explicitamente tratados por ondas planas com energia de corte de 50 Ry (400 Ry na densidade de carga). A integração da zona de Brillouin foi aproximada usando o esquema de Monkhorst e Pack<sup>[41]</sup> e as energias foram convergidas com respeito a amostragem de pontos k 4x4x1 e 10x10x2 para os cálculos das estruturas e densidade de estados projetados (PDOS), respectivamente. Essas malhas levam a energia total dos cálculos a uma precisão de 1 mRy átomo<sup>-1</sup>.

Os parâmetros de rede foram mantidos fixos assim como as duas últimas camadas atômicas (base) durante o processo de otimização para todas as superfícies. Essas duas camadas congeladas foram utilizadas para simular o comportamento do bulk no cristal, visto que o processo de reconstrução/relaxação ocorre nas primeiras camadas da superfície. Todas as outras posições atômicas foram completamente otimizadas usando o método dinâmico *damped*<sup>[42]</sup> com tolerância de energia e força igual a 10<sup>-4</sup> Ry and 10<sup>-3</sup> Ry Bohr<sup>-1</sup>, respectivamente.

Análises topológicas foram realizadas neste estudo para a análise das ligações das superfícies. Para calcular a densidade total eletrônica, cálculos no ponto (SCF) foram realizados para cada uma das superfícies otimizadas. A análise QTAIM foi feita usando o código CRITIC2<sup>[43, 44]</sup> e o ELF foi calculado usando o QE.<sup>[39]</sup> Os programas XCrysden<sup>[45]</sup> e VESTA<sup>[46]</sup> foram utilizados na visualização e obtenção das imagens.

## CÁLCULOS DAS ENERGIAS DE SURFÍCIES

A energia de clivagem ( $\gamma$ )<sup>[47, 48]</sup> é definida como a energia de formação de uma superfície vinda do *bulk*. Usualmente, o valor está entre 0,1 a 1,0 J m<sup>-2</sup>, em que os menores valores estão associados ao plano de clivagem mais favorável.  $\gamma$  pode ser escrita como,<sup>[48]</sup>

$$\gamma = \frac{E_{Sre} - E_B}{2A} \quad (3.2.1)$$

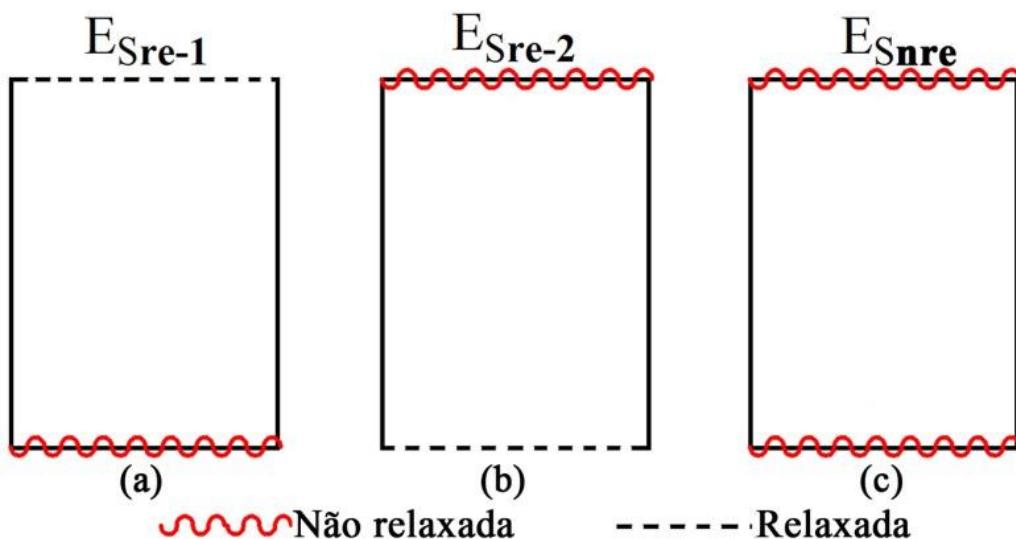
em que  $E_{Sre}$  é a energia da superfície relaxada,  $E_B$  é a energia da estrutura do bulk completamente otimizada e  $2A$  denota a área das duas superfícies (superior e inferior), as quais são formadas durante o processo de clivagem.

Dois passos ocorrem durante o processo de formação de uma superfície, (i) o primeiro é a quebra das ligações químicas, e (ii) o segundo passo é a relaxação ou reconstrução das superfícies. Desta forma, a energia de relaxação ( $S_{re}$ ) e a energia de clivagem de superfície ( $\gamma_{nre}$ ) sem o processo de relaxação são considerados neste estudo, sendo definidos pelas equações (3.2.2) e (3.2.3), respectivamente,

$$S_{re} = \frac{E_{Sre} - E_{Snre}}{2A} \quad (3.2.2)$$

$$\gamma_{nre} = \frac{E_{Snre} - E_B}{2A} \quad (3.2.3)$$

em que  $E_{Sre}$  and  $E_{Snre}$  são as energias obtidas com as posições atômicas relaxadas e não relaxadas, respectivamente (Figure 3.3.2).



**Figura 3.2.2:** (a) e (b) são as energias com as posições atômicas de apenas um dos lados relaxadas, respectivamente,  $E_{Sre-1}$  e  $E_{Sre-2}$ . (c) Energia do sistema não relaxado,  $E_{Snre}$ , proveniente de um cálculo no ponto, com as posições iniciais fixas.

No processo de clivagem, duas superfícies são criadas e relaxam simultaneamente, por isso, ambas as superfícies são consideradas no cálculo da energia de superfície ( $\gamma$ ). A energia com as posições atômicas relaxadas das duas superfícies

( $S_{re-1}$  e  $S_{re-2}$ ) e a energia de superfície de clivagem ( $\gamma_{nre}$ ) são consideradas na estimativa da energia de superfície como descrito nas equações (3.2.4) e (3.2.5).

$$\gamma = \gamma_{nre} + S_{re-1} + S_{re-2} \quad (3.2.4)$$

$$\gamma = \frac{E_{Sre-1} + E_{Sre-2} - E_{Snre} - E_B}{2A} \quad (3.2.5)$$

As energias  $E_{Sre-1}$  e  $E_{Sre-2}$  são computadas separadamente pela otimização das posições atômicas com geometria inicial da superfície não relaxada.  $E_{Snre}$  é estimado pelo cálculo no ponto de cada superfície com as posições atômicas mantidas fixas provenientes dos valores obtidos na otimização do *bulk*.  $E_B$  é a energia do bulk completamente otimizado, correspondente ao número de células unitárias usadas na modelagem da superfície (em todas as superfícies foram usadas supercélulas (2x2x1), as quais correspondem a quatro vezes o valor da energia do bulk na célula unitária).

### 3.1.3. RESULTADOS E DISCUSSÕES.

#### ESTABILIDADE DAS SUPERFÍCIES

Na tabela 3.2.1, a energia total das superfícies e energias de ligação são reportadas. A clivagem no plano C, formando as superfícies C-Cu(1) e C-Cu(2), é mais favorável com uma energia de formação estimada de  $0,30 \text{ J m}^{-2}$ . Comparativamente, a formação das superfícies A-S(2) requerem o dobro de energia ( $0,56 \text{ J m}^{-2}$ ) e a clivagem no plano B, que leva a formação das superfícies B-Cu(2) e B-S(2), requer ao maior energia ( $1,15 \text{ J m}^{-2}$ ). A ligação Cu(2)-S(1) é quebrada no plano de clivagem mais favorável (plano C). Isso está em boa concordância com estudos prévios.<sup>[9, 12]</sup> Além disso, as suas superfícies sofrem apenas uma ligeiramente relaxação (figura 3.2.3), autenticando a maior estabilidade em C-Cu(1) e C-Cu(2).

Espera-se que as maiores variações nas distâncias interatômicas nas superfícies reconstruídas/relaxadas sejam observadas nas primeiras camadas.<sup>[36, 47, 48]</sup> Para analisar a variação da reconstrução/relaxação estrutural das superfícies, os comprimentos das ligações do *bulk* otimizadas e desvios dessas ligações relacionadas com as cinco superfícies otimizadas são mostrados na Tabela S3.2.2. Os nossos resultados indicam que o desvio nos comprimentos de ligação das camadas internas são negligenciáveis em

comparação com a maior parte (cerca de 0,01 Å), confirmando que o processo de relaxação é um fenômeno local e afeta as primeiras camadas atômicas. Essa análise mostra que o modelo empregado é consistente para o estudo das superfícies CuS.

**Tabela 3.2.1:** Energias envolvidas nos diferentes planos de clivagem ao longo da direção (001) da covelita.

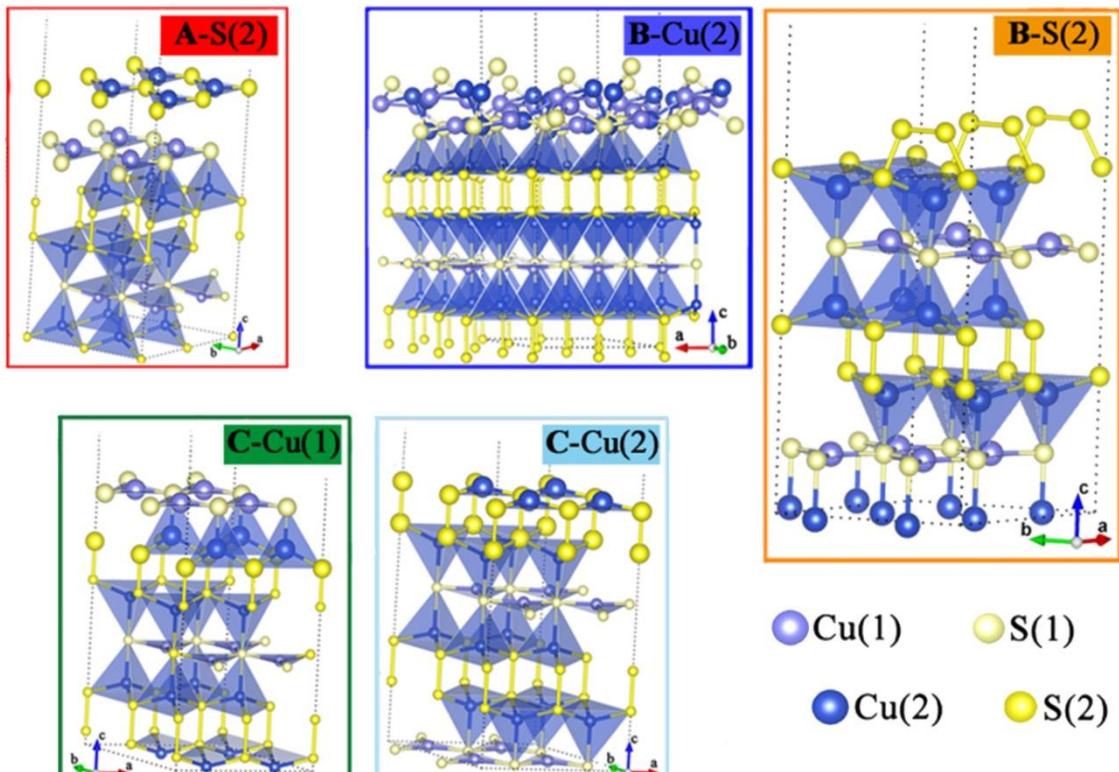
Superfícies*	A-S(2)	B-Cu(2)	B-S(2)	C-Cu(1)	C-Cu(2)
$E_{\text{Sre}}$ (eV)	-45794,31	-45790,91	-45788,46	-45795,87	-45797,09
$E_{\text{Snre}}$ (eV)	-45793,22	-45787,65	-45787,65	-45795,87	-45795,87
$S_{\text{re}}$ ( $\text{J m}^{-2}$ )	-0,17	-0,52	-0,13	0	-0,19
$\gamma_{\text{nre}}$ ( $\text{J m}^{-2}$ )	0,91	1,8	1,8	0,49	0,49
$\gamma$ ( $\text{J m}^{-2}$ )	0,56	1,15	1,15	0,3	0,3
Ligaçāo clivada‡			<b>S(2)-S(2)</b>	<b>S(2)-Cu(2)</b>	<b>S(1)-Cu(2)</b>
Energia por ligação (eV ligação <sup>-1</sup> )			0,71	0,47	0,39 (0,57†)

\* Energias com as posições atômicas relaxadas ( $E_{\text{Sre}}$ ) e não relaxadas ( $E_{\text{Snre}}$ ). energia de relaxação ( $S_{\text{re}}$ ), energia de superfície de clivagem ( $\gamma_{\text{nre}}$ ) e energia de clivagem ( $\gamma$ ). Área de todas as superfícies (A)  $50,212 \text{ \AA}^2$  e energia do bulk é  $E_B = -45798,94 \text{ eV}$ .

‡ Não existe energia de clivagem da ligação Cu(1)–S(1) na clivagem preferencial (001) de CuS.

† Reportado no trabalho de Gaspari *et al.*.<sup>[49]</sup>

As superfícies relaxadas estão mostradas na figura 3.2.3 (outras orientações são mostradas na figura S3.2.3, anexo II). A superfície A-S (2) tem uma camada de átomos de enxofre na superfície, que geram o momento de dipolo perpendicular ao plano que não é compensado por camadas atômicas adjacentes. Observa-se que existe uma relaxação genuína dessa superfície, em que há um desprendimento de uma monocamada plana com fórmula molecular CuS (denominada 1L-CuS). A superfície carregada é considerada um dos fatores responsáveis pela grande relaxação dessa superfície, com a quebra das ligações e a formação de uma monocamada, tal como esperado para superfícies do tipo 3 de acordo com a classificação Tasker.<sup>[50]</sup> Por outro lado, a fraca ligação Cu (2)–S (1) (Tabela 3.2.1) favorece a formação da monocamada.



**Figura 3.2.3:** Estruturas cristalográficas das cinco supercélulas ( $2 \times 2 \times 1$ ) das superfícies CuS investigadas no processo de clivagem: **A-S(2)**, **B-Cu(2)**, **B-S(2)** **C-Cu(1)** e **C-Cu(2)**.

As superfícies **B-Cu(2)** e **B-S(2)** também são superfícies do *tipo 3* na classificação de Tasker, porque momentos dipolares são gerados perpendicularmente às superfícies por átomos de cobre e de enxofre, respectivamente. Significativas alterações estruturais são observadas levando as superfícies à reconstrução. Ligações químicas são rompidas e formadas em **B-Cu(2)** (ligações metal-metal e Cu–S) e em **B-S(2)** são formadas ligações dissulfetos. As superfícies **C-Cu(1)** e **C-Cu(2)** têm camadas alternadas de carga no arranjo estrutural e a configuração simétrica conduz ao cancelamento do momento de dipolo perpendicular à superfície. Ambas as superfícies sofrem apenas um relaxamento estrutural. Essas características são comuns às superfícies de Tasker do *tipo 2*.

Em trabalho recente, Gaspari *et al.*<sup>[49]</sup> calcularam as energia de clivagem de algumas superfícies (001)-CuS usando cálculos de primeiros princípios. Os autores propõem uma maneira de criar os modelos que gerem superfícies simétricas, para isso adicionam camadas CuS acima ou abaixo do plano de clivagem de forma a manter a estequiometria 1:1 CuS. A fim de obter a energia de clivagem absoluta do conjunto grande canônico ( $\mu_{VT}$ ), é necessário definir o potencial químico de CuS com base na

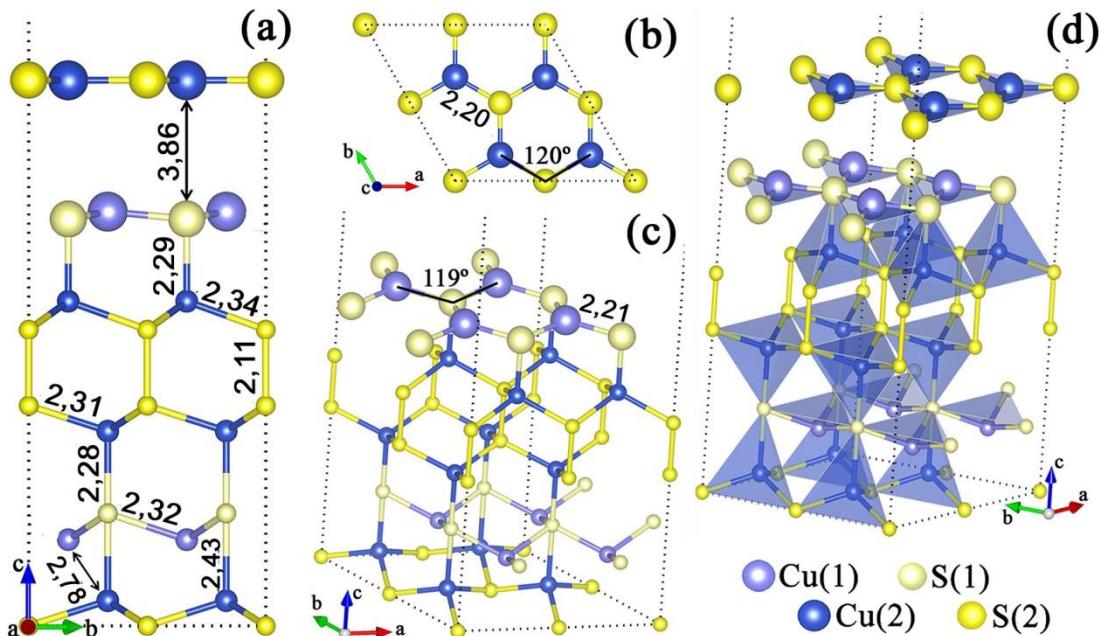
$E_{\text{bulk}}$ . No entanto, é importante perceber que as superfícies proposta no trabalho de Gaspari *et al.* têm diferentes proporções dos átomos Cu(1), Cu(2), S(1) e S(2) comparados ao *bulk*. Por isso, a premissa de considerar o potencial químico de CuS não seria fisicamente contundente. Na verdade, quatro tipos de átomos com diferentes potenciais químicos estão presentes na estrutura, em vez de dois. Além disso, apenas a unidade de supercélula (1x1x4) foi utilizada, desta forma a menor célula unitária pode artificialmente impedir a reconstrução ou relaxamento devido à simetria ou restrições das condições periódicas de contorno. De Oliveira *et al.*<sup>[36, 51]</sup> observaram na investigação na superfície da calcopirita que a utilização da célula unitária P(1x1) é um sistema demasiadamente pequeno para prever a reconstrução que leve a uma superfície mais estável das superfícies da calcopirita.

Apenas três superfícies foram investigados por Gaspari *et al.*,<sup>[49]</sup> P', F e P, que são equivalentes aos superfícies A-S(2), C-Cu(1) e C-Cu(2), respectivamente, estudadas nesse trabalho. O trabalho deles também indicam maior estabilidade das superfícies planar C. Os nossos resultados mostram que a maior estabilidade das superfícies C é devido à combinação da energia de clivagem menor de  $0,49 \text{ J m}^{-2}$  com o rompimento da ligação mais fraca Cu(2)–S(1) e a energia liberada no relaxamento do C-Cu(2) ( $-0,19 \text{ J m}^{-2}$ ).

## PROPRIEDADES ESTRUTURAIS

Dados estruturais de A-S(2) relaxada são mostrados na figura 3.2.4. A fraca ligação de Cu(2)–S(1) é rompida e cada átomo Cu(2) adquire geometria trigonal plana levando a formação de estrutura planar lamelar denominada 1L-CuS. Essa estrutura lamelar tem um arranjo 2D do tipo *honeycomb* como no grafeno. A 1L-CuS tem os átomos Cu(2) e S(2) ligados alternadamente com um comprimento de 2,198 Å (figura 3.2.4b). A formação e estabilidade da configuração *honeycomb* 1L-CuS é justificada por dois fatores: (i) os valores geométricos de 1L-CuS são semelhantes aos encontrados na geometria trigonal plana do *bulk* e (ii) a ligação Cu(1)–S(1) é a mais estável em CuS.<sup>[49]</sup> Assim, a formação natural e/ou sintética de 1L-CuS parece provável de ocorrer, embora ainda não relatada de acordo com o melhor dos nossos conhecimentos. Além disso, há um interesse significativo nessas estruturas 2D, tendo em vista as características peculiares e aplicabilidade desses materiais.<sup>[52-56]</sup> A estrutura 1L-CuS da superfície

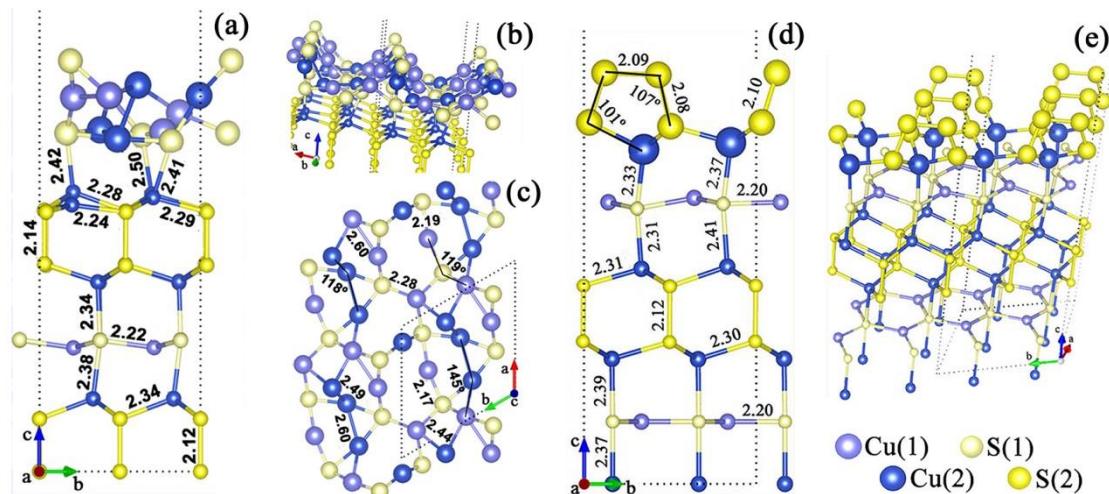
relaxada está localizada a 3,9 Å a partir da superfície Cu(1)–S(1) (Figura 3.2.4a). Próximo à superfície, a ligação Cu(2)–S(1) tem a maior variação, reduzindo 0,09 Å (Tabela S3.2.2), provocando uma pequena perturbação estrutural na superfície trigonal plana Cu(1)–S(1).



**Figura 3.2.4:** Estrutura cristalográfica da superfície otimizada A-S(2), em que os parâmetros estruturais de ligação em Å e ângulos são mostrados. (a) Visão ao longo do eixo cristalográfico *a*. (b) Estrutura *honeycomb* 1L-CuS. (c) Superfície após otimização. (d) Visão estrutural com os poliedros mostrando as geometrias dos sítios de coordenação.

É conhecido que as interações de dispersão não são bem descritas pelos funcionais padrão de *xc* (GGA ou LDA) e que a presente reconstrução da superfície poderia ser um artefato do cálculo. Para verificar essa hipótese, foi realizado o mesmo cálculo, incluindo a correção de Grimme-D2<sup>[57]</sup> e os resultados estruturais são mostrados na figura S3.2.4. O desprendimento da monocamada 1L-CuS também ocorre. No entanto, a estrutura está localizada na distância mais curta de 2,63 Å acima da superfície e a planaridade é ligeiramente distorcida. A forma hexagonal mostrada na 1L-CuS planar é mantida com distâncias de ligação Cu-S iguais a 2,24 Å e 117° nas ângulos S-Cu-S. Portanto, é evidente que o relaxamento da superfície conduz à formação de uma monocamada que está fracamente ligada à superfície (mais detalhes serão discutidos na seção das propriedades das ligações químicas).

As características estruturais das superfícies reconstruídas são mostradas na Figura 3.2.5 para **B-Cu(2)** e **B-S(2)**. A média da distância Cu-S é 2,23 Å e variação entre 2,44 e 2,80 Å são observados em Cu-Cu na superfície **B-Cu(2)**. As características estruturais da superfície são substancialmente semelhantes às descritas na calcocita.<sup>[58]</sup> Tal como mostrado por Rosso e Hochella<sup>[12]</sup>, nas suas experiências com STM, inesperadas superfícies ásperas estão presentes (pequenas regiões da superfície) e essas são atribuídas a uma fase secundária. Este resultado está de acordo com as observações feitas por Majuste *et al.*<sup>[33, 34]</sup> sobre a superfície da calcopirita durante a sua dissolução, em que a formação de calcocita se dá a partir de covelita, sendo assim proposto o seguinte processo de oxidação: calcopirita  $\rightarrow$  bornita  $\rightarrow$  covelita  $\rightarrow$  calcocita  $\rightarrow$  Cu<sup>2+</sup>. As ligações dissulfetos são observadas em outros sulfetos minerais,<sup>[36, 59-61]</sup> como observado na superfície **B-S(2)** reconstruída. A distância média das ligações S(2)-S(2) é 2,09 Å, em que um anel de cinco membros não planar é formado na superfície (quatro átomos de enxofre e um de cobre). A distância S-S supracitada é intermediária a ligações simples e duplas (1,935 e 2,276 Å, respectivamente)<sup>[36]</sup> o que sugere a deslocalização eletrônica (confirmado pela carga de Bader, discutido em Propriedades das Ligações Químicas) entre os átomos de enxofre como uma força estabilizadora para o perfil de superfície.

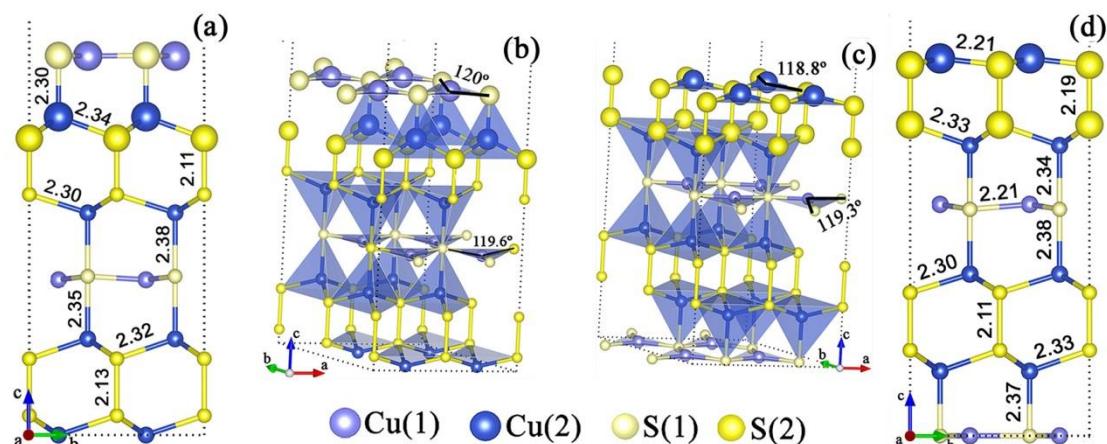


**Figura 3.2.5:** Estrutura cristalográfica da superfície otimizada **B-Cu(2)** e **B-S(2)**, (a,b,c) e (d,e), respectivamente, em que parâmetros estruturais de ligação em Å e ângulos são mostrados. (a) Visão ao longo do eixo cristalográfico *a* de **B-Cu(2)**. (b) Formação de ligação metal-metal. (c) Visão ao longo do eixo cristalográfico *c*. (d) Visão ao longo do eixo cristalográfico *a* de **B-S(2)**. (e) Formação de ligação dissulfeto.

Não há mudanças estruturais significativas no plano trigonal Cu(1)–S(1) em C–Cu(1) relaxada (Figura 3.2.6). Isso é demonstrado pelo valor da energia de superfície

reconstruída que é igual a zero (tabela 3.3.1), assim é possível afirmar que a superfície C-Cu(1) praticamente não altera a sua estrutura após a clivagem. Apenas uma redução no comprimento de ligação Cu(2)–S(1) de 0,08 Å abaixo deste plano é observado (tabela S3.2.2), indicando uma ligação mais forte.

É interessante notar que a separação da 1L-CuS a partir de A-S(2) (figura 3.2.4c) conduz a uma superfície semelhante a C-Cu(1) relaxada. A similaridade do ambiente estrutural (ligações químicas) das duas superfícies é observado através da comparação das figuras 3.2.4c e 3.2.6b. Em C-Cu(2) (figura 3.2.6) é reforçada a importância da camada adjacente na reconstrução/relaxação das primeiras camadas superficiais. Os átomos Cu(2) em C-Cu(2) em geometria trigonal piramidal, após o relaxamento, assumem o arranjo trigonal planar com diminuição nas distâncias de ligação Cu(2)–S(2). Essa interação forte é permitida porque as distâncias S(2)–S(2) se alongam 0,07 Å. As superfícies planas em C são relatadas por Rosso e Hochella,<sup>[12]</sup> em que as imagens de STM das superfícies confirmam centenas de nanômetros de estruturas hexagonais planas. No entanto, nem todas as áreas superficiais analisadas são planas, existem algumas pequenissimas áreas com rugosidades na superfície, atribuídas a uma fase secundária (discutido nas superfícies B).

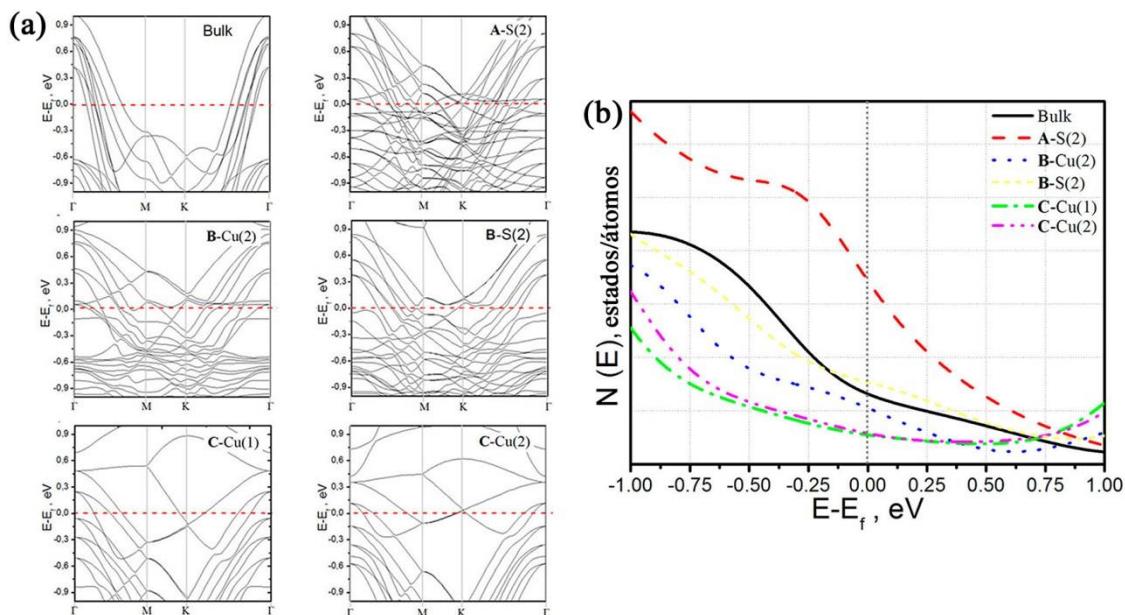


**Figura 3.2.6:** Estrutura cristalográfica da superfície otimizada C-Cu(1) e C-Cu(2), (a,b) e (c,d) respectivamente, em que parâmetros estruturais de ligação em Å e ângulos são mostrados. (a,d) Estruturas relaxadas vistas ao longo do eixo *a*. (b,c) Superfícies relaxadas com geometria trigonal plana e os poliedros mostrando as geometrias dos sítios de coordenação.

## PROPRIEDADES ELETRÔNICAS

A estrutura de bandas e as contribuições dos orbitais atômicos do Cu e S na densidade de estados (DOS) próximo ao nível de Fermi estão representados na figura 3.2.7. Todas as superfícies apresentam um comportamento metálico em analogia a propriedade eletrônica do *bulk*.<sup>[9]</sup> No entanto, deve-se notar que apenas a superfície **A-S(2)** apresenta o deslocamento da DOS para maiores energias. Os orbitais *p* e *d* dos átomos de enxofre e de cobre, respectivamente, têm as maiores contribuições na região do nível de Fermi.

Os orbitais *d* do Cu e *p* do S estão representados na figura S3.2.5 para a superfície **A-S(2)**. O orbital  $d_z^2$  em Cu(2) e  $p_z$  em S(1) têm formas semelhantes no intervalo de -1 e 0 eV, sugerindo que a ligação Cu(2)-S(1) ocorre com sobreposição desses orbitais na estrutura do *bulk*. No caso da ligação Cu(2)-S(2), a estabilização é dada pela combinação dos orbitais  $p_x$  e  $p_y$  de S(2) com os orbitais  $d_{x^2-y^2}$  e  $d_{xy}$  de Cu(2). No entanto, após o processo de relaxamento, os orbitais  $d_{xz}$  e  $d_{yz}$  de Cu(2) em conjunto com o orbital  $p_z$  em S(2) estão ocupados e as sobreposições desses estabilizarão a interação Cu(2)-S(2) da monocamada 1L-CuS.



**Figura 3.2.7:** (a) Estrutura de banda e (b) densidade de estados projetado do *bulk* e das superfícies CuS reconstruídas/relaxadas: **A-S(2)**, **B-Cu(2)**, **B-S(2)**, **C-Cu(1)** and **C-Cu(2)**, em que os estados estão distribuídos com variação de  $\pm 1$  eV próximo ao nível de Fermi. Os pontos  $\Gamma$ , M e K estão no plano central ( $kz = 0$ ). O nível de Fermi foi deslocado para o zero.

Os orbitais atômicos de Cu(1) e S(1) na superfície trigonal plana relaxada têm formas semelhantes aos orbitais de Cu(2) e S(2) em 1L-CuS, respectivamente. A integração dos estados PDOS (entre -2 a 1 eV) de S(2) no *bulk* e 1L-CuS indica que não há considerável variação no número de elétrons, sugerindo a mesma configuração eletrônica com um estado de oxidação igual a -1. No entanto, a densidade de estados do átomo S(1) na superfície é metade do que é encontrado no *bulk*, o que sugere um estado de oxidação em S(1) semelhante ao encontrado em S(2) no *bulk*. A redução da carga em S(1) permite a sua maior interação com Cu(2) axial, mostrado por uma diminuição em 0,09 Å na ligação Cu(2)–S(1).

O mesmo perfil de densidade de estados é encontrado para o PDOS de A-S(2) (figura S3.2.5) e C-Cu(1) (figura S3.2.6), como esperado, uma vez que as duas superfícies são semelhantes após o processo de relaxação. Além disso, a diminuição do comprimento de ligação Cu(2)–S(1) é confirmada, tal como é mostrada acima na sobreposição dos orbitais  $p_z$  de S(1) e  $d_z^2$  de Cu(2). Embora com perfil semelhante, há uma mudança no sentido de maior energia (próximo de 1 eV) na densidade de estados em A-S(2). Esse resultado sugere que a interação de 1L-CuS e a superfície seja responsável por esse comportamento e isso está ligado com a sua energia superficial mais elevada comparável a C-Cu(1) (tabela 3.2.1). Acima do nível de Fermi (em 1,2 eV), a contribuição do orbital  $p_z$  de S(1) indica que S(1) é um centro eletrofílico, essa mesma característica também é evidenciada nos átomos S(2) da superfície C-Cu(2) (figura S3.2.8), como é discutido a seguir.

A PDOS para os átomos nas primeiras duas camadas de C-Cu(2) mostram que a sobreposição dos orbitais  $p_x$ ,  $p_y$  do S(2) juntamente com  $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{xy}$  do Cu(2) são responsáveis pela estabilidade estrutural da superfície (figura S3.2.7). Na estrutura do *bulk*, o orbital  $p_z$  de S(2) está acima de 1 eV, mas após o relaxamento esse orbital é deslocado para menores energias (menores que 1 eV, figura S3.2.8). Essa mudança dos estados desocupados sugere que os átomos de enxofre torna-se mais reativo, sendo espécies aceitadoras de elétrons (ácidos de Lewis). Portanto, considera-se como um sítio eletrofílico, com o S(2) conservando o estado de oxidação igual a -1 e a interação com O<sub>2</sub> ou H<sub>2</sub>O (como uma base de Lewis) é preferível com a formação de produtos tais como: SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> e outros sulfetos/óxidos no processo de lixiviação.<sup>[62, 63]</sup> Além disso, o perfil do PDOS indica que o aumento de 0,07 Å em S(2)–S(2) é causada pela fraca sobreposição entre os orbitais  $p_x$  e  $p_y$  de S(2) na primeira e segunda camadas.

A quebra de simetria com a formação de pontes dissulfeto em **B-S(2)** está relacionada com a ocupação dos orbitais  $p_x$  e  $p_y$  de S(2) (figura S3.2.8), justificado pelo aparecimento desses orbitais não-degenerados. Todos os orbitais  $d$  de Cu(2) também são afetados pela reconstrução e também tornam-se não degenerados, com Cu(2) em geometria tetraédrica distorcida. As ligações S(2)–S(2) ocorrem entre os orbitais  $p_x$  S(2), e a Cu(2)–S(2) são formadas com a sobreposição dos orbitais  $p_y$  e  $d_{yz}$  dos átomos S(2) e Cu(2), respectivamente. Próximo a 1 eV, os orbitais desocupados  $p_z$  de S(2) (e  $p_x$  na primeira camada) é mais uma prova de que S(2) é um ácido de Lewis, em que a formação de ligações dissulfeto acontecem através de processo de oxidação, pois o número de estados ocupados dos orbitais  $p$  na superfície reconstruída é a metade quando comparado aos mesmos orbitais de S(2) no *bulk*. Isso significa que a estrutura de dissulfeto é aniônica e igual a  $[S_4]^{2-}$  (figura S3.2.9).

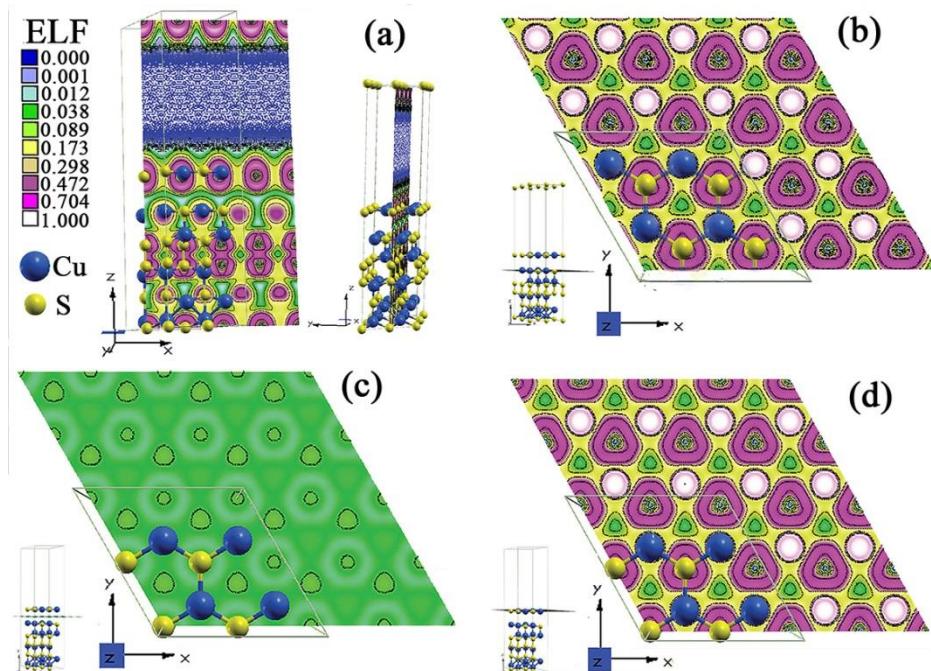
## PROPRIEDADES DAS LIGAÇÕES QUÍMICAS

Análises de ELF e QTAIM foram aplicadas ao estudo das ligações de todas as superfícies (001). Em geral, ambas as análises indicam caráter covalente das ligações S-S e caráter iônico de ligações Cu-S. Os valores de densidade ( $\rho(r_c)$ , unidade  $e\text{ a}_0^{-3}$ ) e Laplaciano ( $\nabla^2\rho(r_c)$ , unidade  $e\text{ a}_0^{-5}$ ) encontrados nos BCPs são numericamente próximos ao observado em outros estudos sobre sulfetos, em que esses tipos de ligações estão presentes.<sup>[9, 64]</sup> As bacias atômicas nas primeira e última camadas têm altos valores de volume das bacias comparados aos átomos das camadas internas (região *bulk*). Essa é uma consequência da teoria de Bader, onde o volume de todo o espaço real da célula é contabilizado na partição das bacias atômicas, desta forma a região de vácuo faz parte das bacias atômicas dos átomos nas superfícies. A carga não deve ser afetada pelo vácuo, pois nessas regiões a densidade é praticamente zero. Na tabela 3.2.2 estão resumidos os valores das densidades ( $\rho_{BCP}$ ) e Laplacianos ( $\nabla^2\rho_{BCP}$ ) nos BCPs, carga de Bader e o significado químico (CHM) da estrutura do *bulk* e das primeiras camadas nas cinco superfícies reconstruídas/relaxadas. Os resultados completos dos volumes das bacias atômicas e das cargas Bader estão contidos nas tabelas S3.2.3-S3.2.12 do anexo II, com os resultados do *bulk* descritos nas tabelas S3.2.13 e S3.2.14. As figuras 3.2.8, 3.2.10 e S3.2.10 até S3.2.13 no anexo II também devem ser analisadas para maiores detalhes. Em todas as superfícies, as camadas intermediárias não apresentaram alterações numéricas significativas nas cargas e volumes em relação ao *bulk*.

A distância entre 1L-CuS e a superfície trigonal plana em A-S(2) é maior que os raios de van der Waals<sup>[65]</sup> de Cu(2) e S(1) (1,80 Å e 1,40 Å, respectivamente) e o pequeno valor de ELF (figura 3.2.8), sugerem que exista apenas interações fracas entre essas duas estruturas. Entre essas são encontrados BCPs (Figura S3.2.10) e os valores de  $\rho(r_c)$  e  $\nabla^2\rho(r_c)$  são 0,004 e 0,009, respectivamente (tabela 3.2.2). Esses valores de BCPs são distintos aos relatados nas ligações químicas convencionais. De acordo com o estudo de Nakanishi *et al.*<sup>[66]</sup> os valores estão relacionados com a interação de van der Waals (em que o intervalo típico de  $\rho$  e  $\nabla^2\rho$  são 0,00-0,01 e  $a_0^{-3}$  e 0,00-0,05 e  $a_0^{-5}$ , respectivamente). Portanto, a dispersão é responsável pela distância de equilíbrio de 3,9 e 2,63 Å com os funcionais *xc* PBE e vdw-DF2, respectivamente.

**Tabela 3.2.2:** Valores das densidades eletrônicas ( $\rho_{BCP}$ ) e Laplacianos ( $\nabla^2\rho_{BCP}$ ) nos BCPs, carga de Bader (Q) e significado químico (CHM) da estrutura do *bulk* e das primeiras camadas nas cinco superfícies reconstruídas/relaxadas. \* Valor médio.

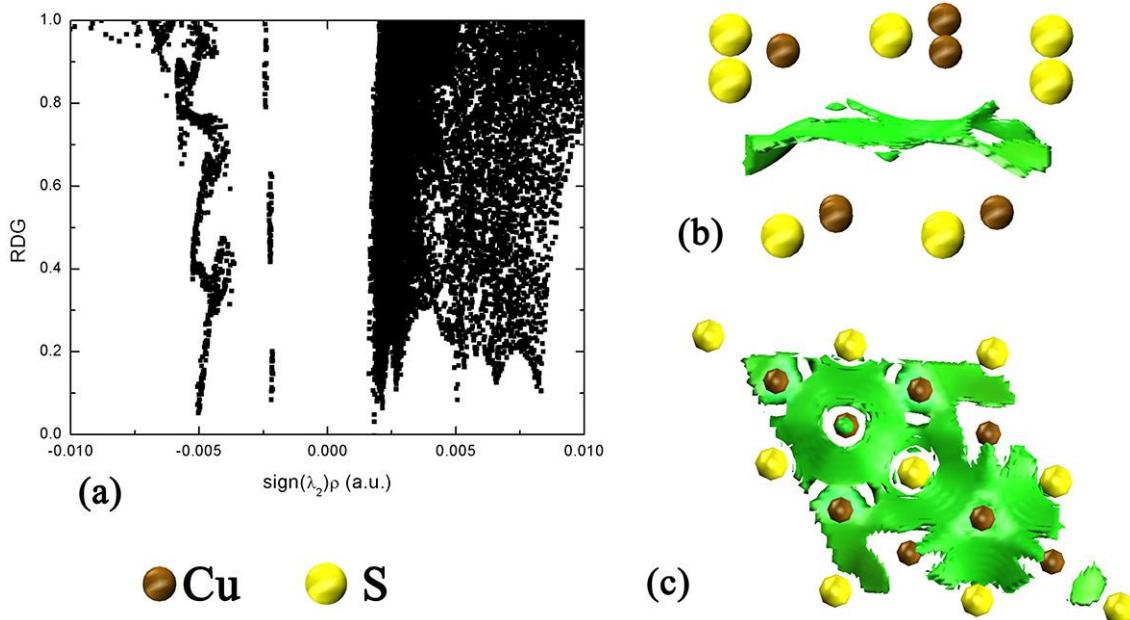
		$\rho_{BCP}(r_c)$ $e\text{ }a_0^{-3}$	$\nabla^2\rho_{BCP}(r_c)$ $e\text{ }a_0^{-5}$	$Q$ $e$	CHM
<b>Bulk</b>		0,063	0,132	Cu(0,58), S(-0,85)	Cu(2)-S(1)
		0,074	0,167	Cu(0,58), S(-0,42)	Cu(2)-S(2)
		0,091	0,198	Cu(0,54), S(-0,85)	Cu(1)-S(1)
		0,135	-0,100	S(-0,42)	S(2)-S(2)
A-S(2)	1L-CuS	0,089	0,133	Cu(0,59), S(-0,62)	Cu(2)-S(2)
	Superfície	0,087	0,134	Cu(0,62), S(-0,75)	Cu(1)-S(1)
	1L-CuS – Superfície	0,004	0,009	Cu(0,59), S(-0,75)	Cu(2)-S(1)
B-Cu(2)	Folha superior	0,037*	0,041*	Cu(0,10), Cu(0,33)	Cu-Cu
		0,083*	0,129*	Cu(0,38), S(-0,74)	Cu-S
B-S(2)	1 <sup>a</sup> camada	0,140	-0,104	S(0,00)	S(2)-S(2)
	2 <sup>a</sup> camada	0,138	-0,097	S(0,00), S(-0,41)	S(2)-S(2)
	3 <sup>a</sup> camada	0,066	0,132	S(-0,41), Cu(0,55)	S(2)-Cu(2)
C-Cu(1)	1 <sup>a</sup> camada	0,089	0,134	Cu(0,55), S(-0,71)	Cu(1)-S(1)
	2 <sup>a</sup> camada	0,074	0,136	S(-0,71), Cu(0,53)	S(1)-Cu(2)
C-Cu(2)	1 <sup>a</sup> camada	0,087	0,157	Cu(0,55), S(-0,49)	Cu(2)-S(2)
	2 <sup>a</sup> camada	0,117	-0,070	S(-0,49), S(-0,45)	S(2)-S(2)



**Figura 3.2.8:** (a,b,c,d) ELF calculados da superfícies relaxada A-S(2) da covelita mostrando diferentes planos.

Para visualizar as interações fracas do 1L-CuS com a superfície, cálculos de interação não-covalente (NCI) foram realizados utilizando a densidade de elétrons obtida a partir do funcional com correlação não local (vdW-DF2). A análise NCI<sup>[67]</sup> é efetuada com o código CRITIC2<sup>[43, 44]</sup> com um tamanho de passo de 0,05 a.u. ao longo de cada eixo.

A interação de dispersão é caracterizada pela marcação do gradiente de densidade reduzida (*RDG*) em função a densidade multiplicada pelo sinal de  $\lambda_2$  (figura 3.2.9a). As interações não covalentes são localizadas no intervalo de 0 a 0,01, esses picos estão associados com os domínios NCI verdes (representação em 3D) observadas na Figura 3.2.9b e 3.2.9c. Os domínios correspondem a interação de van der Waals e são responsáveis pela estabilização da interação entre 1L-CuS e a superfície.



**Figura 3.2.9:** (a) Análise NCI, marcação de RDG *versus*  $\text{sign}(\lambda_2)\rho$ . Visão (b) lateral e (c) superior do domínio NCI para RDG=0,5. Esferas amarelas e marrom são átomos de enxofre e cobre, respectivamente.

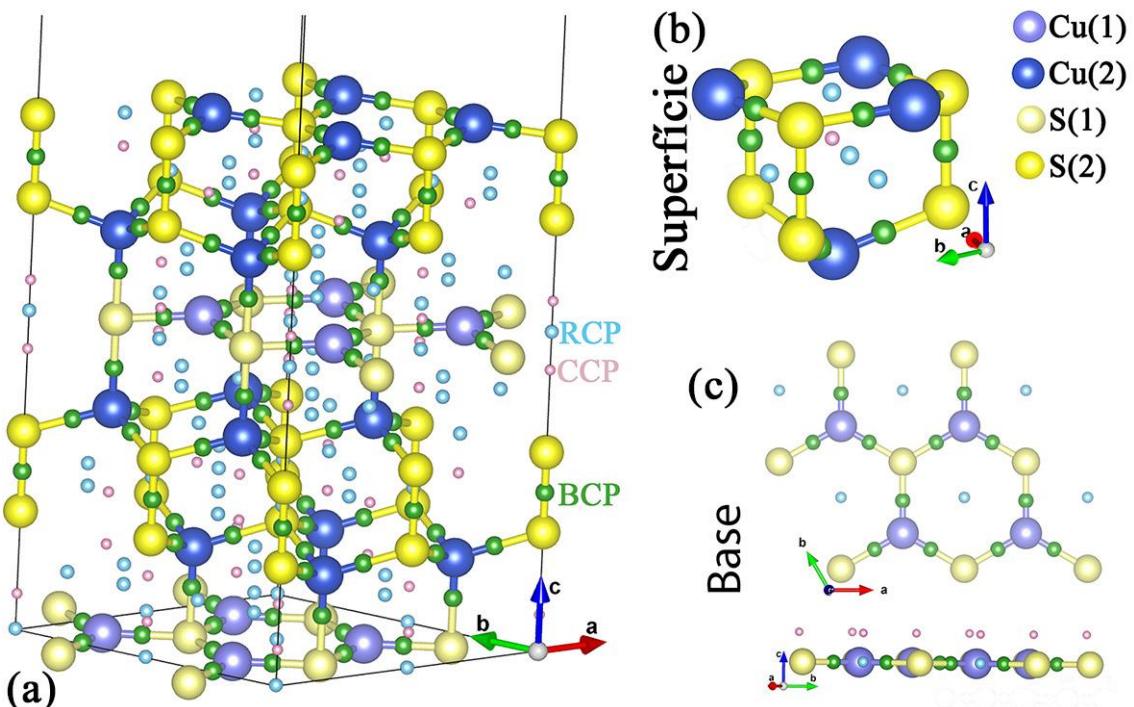
A densidade e Laplaciano BCPs na superfície trigonal plana Cu(1)-S(1) e Cu(2)-S(2) de 1L-CuS estão mais próximos dos valores encontrados em Cu(1)-S(1) do *bulk* (tabela 3.2.2), explicando a maior estabilidade adquirida por arranjos planos de CuS. Os valores menores de  $\nabla^2\rho$  comparados ao *bulk* ( $0,198 \text{ e } \text{a}_0^{-5}$ ) sugerem maior deslocalização de elétrons entre os sítios ligados dado pela sobreposição dos orbitais  $p_z$  do S com  $d_{xz}$  e  $d_{yz}$  do Cu, como mencionado no tópico anterior.

O módulo da carga de Bader é semelhante nos átomos de enxofre e cobre em 1L-CuS, +0,59 em Cu(2) e -0,62 em S(2). Essa pequena diferença é consequência da dispersão observada no equilíbrio das forças de interação monocamada-superfície. Uma vez que a interpretação do PDOS indica que o estado de oxidação dos átomos de enxofre na superfície é -1 e devido à semelhança do módulo de carga com os átomos de cobre, assume-se que o estado de oxidação na 1L-CuS do Cu é +1. Em **A**-S(2) e **C**-Cu(1), os átomos Cu(1) e S(1) têm variações semelhantes em comparação com o *bulk* e S(1) é oxidado em ambas as superfícies. Em 1L-CuS a variação da carga em S(1) é menos pronunciada em comparação com S(2), pois S(1) é tetra-coordenado (piramidal triangular) e S(2) é tri-coordenado (trigonal planar). No entanto, essas variações permitem assumir que os estados de oxidação são +1 (cobre) e -1 (enxofre), na primeira camada das superfícies relaxados **A**-S(2), **C**-Cu(1) e **C**-Cu(2).

Os valores de  $\rho$  e  $(\nabla^2\rho)$  nos BCPs para a estrutura trigonal plana Cu(1)-S(1) em A-S(2) e C-Cu(1) são 0,087 (0,134) e 0,088 (0,138), respectivamente. As correspondências entre as análises topológicas das duas superfícies relaxadas e a semelhança dos resultados ELF são coerentes com os resultados eletrônicos e estruturais previamente discutidos. A densidade entre a 1<sup>a</sup> e 2<sup>a</sup> camada (ligação S(1)-Cu(2)) aumenta em 0,011, justificado pela diminuição no tamanho de 0,08 Å dessa ligação. Isso sugere maior acoplamento entre os orbitais  $p_z$  de S(1) e  $d_z^2$  de Cu(2) como responsável por essa superfície plana que é menos estável que a estrutura plana de C-Cu(2).

A análise ELF (figura S3.2.11) e QTAIM de C-Cu(2) são comparáveis aos resultados obtidos nas superfícies A-S(2) e C-Cu(1). Os pontos críticos em C-Cu(2) são destacados na figura 3.2.10. Existe um aumento na densidade de elétrons de 0,013  $e \text{a}_0^{-3}$  em Cu(2)-S(2) e na ligação adjacente S(2)-S(2) (que ligam a 1<sup>a</sup> e 2<sup>a</sup> camadas) há diminuição de 0,018. Essa nova distribuição de densidade leva Cu(2) à configuração trigonal plana e faz a ligação S(2)-S(2) ficar mais fraca (diminui a sua natureza covalente) assumindo o comprimento de uma ligação simples S-S. Essa flutuação na densidade representa uma mudança significativa, uma vez que é comparável a interação de ligação de hidrogênio (em que o  $\rho$  variando situa-se entre 0,01 e 0,04)<sup>[66]</sup> e justifica a maior estabilidade Cu(2) em estrutura plana. Embora o rearranjo eletrônico, em S(2) não há mudança significativa mantendo o estado de oxidação -1 e em concordância a análise PDOS.

A análise ELF (figura S3.2.12) evidencia a natureza covalente das ligações S(2)-S(2) e deixa claro que os elétrons estão distribuídos de forma equivalente em torno dos quatro átomos de enxofre que compõem o anel de cinco membros em B-S(2). Os BCPs envolvidos nessas ligações mostram valores semelhante de  $\rho$  e  $\nabla^2\rho$  ao do *bulk*, provando o fato de que as distâncias de ligação são idênticas. As cargas de Bader têm valores iguais a 0,00 e -0,41  $e \text{a}_0^{-3}$ , o que sugere uma carga completa igual a -2 nas interações dos quatro átomos de enxofre. Esses resultados estão de acordo com a fórmula aniônica  $[\text{S}_4]^{2-}$  (figura S3.2.9) proposto pela interpretação PDOS. Sob um processo oxidativo ocorre a formação das ligações S-S, igualmente descrito no processo de reconstrução de uma das superfícies da calcopirita.<sup>[36]</sup>



**Figura 3.2.10:** (a) Todos os pontos críticos na célula unitária de C-Cu(2). (b) As primeiras três camadas com os pontos críticos. (c) Estrutura trigonal plana na superfície inferior com ponto crítico (BCP) no plano trigonal Cu(2)–S(2). Pontos críticos: BCP (ligação) é verde, RCP (anel) é azul ciano e CCP (gaiola) é rosa.

A análise ELF em B-Cu(2) (figura S3.2.13) e a presença de BCPs com valores pequenos de  $\rho$  e  $\nabla^2\rho$  (entre 0,02 e 0,06 em ambas as medições) sugerem uma maior deslocalização de elétrons e confirma a formação de ligação meta-metal. As ligações Cu-Cu ocorrem com redução dos cátions de cobre, como é mostrado por uma diminuição da carga de Bader nos átomos de cobre na primeira camada da superfície. No entanto, a alteração da condutividade elétrica não será observada nesta reconstrução porque a ligação dos centros metálicos não formam uma superfície metálica contínua. Com os resultados do PDOS é confirmado que os estados ocupados dos átomos de cobre na superfície estão abaixo do nível de Fermi (Figura S3.2.14).

### 3.2.4. CONCLUSÕES

As características de ligação a partir das propriedades estruturais, eletrônicas e da análise topológica da densidade eletrônica das superfícies (001) reconstruídas/relaxadas da covelita foram elucidadas para três possíveis planos de clivagem usando cálculos de primeiros princípios. As pequenas alterações das camadas intermediárias nas superfícies reconstruídas/relaxadas confirmam que os

modelos de supercélulas ( $2\times 2\times 1$ ) usados são adequados, e reforça que o processo de reconstrução é um fenômeno local, afetando apenas algumas camadas. O plano **C** de clivagem é o mais favorável a formação, em que são geradas as superfícies **C-Cu(1)** e **C-Cu(2)**. A ligação Cu(2)-S(1) é rompida, sendo essa a ligação mais fraca na estrutura da covelita como sugerido por Rosso e Hochella<sup>[12]</sup> e confirmado por Morales-Garcia *et al.*<sup>[9]</sup> Ambas as superfícies têm apenas o relaxamento nos átomos com arranjo final trigonal plano. Isso está de acordo com as evidências experimentais com base na microscopia de tunelamento e espectroscopia (STM/STS) e difração de elétrons de baixa energia (LEED)<sup>[12]</sup> de monocristais naturais da covelita.

Por outro lado, para a clivagem no plano **A** é previsto um grande relaxamento das superfícies e para o plano **B** é observada uma grande reconstrução das superfícies. No caso do plano **B**, a reconstrução leva à formação de  $[S_4]^{2-}$  e de ligações Cu-Cu, indicando um processo redox na qual o enxofre é oxidado e o cobre reduzido. Este tipo de superfície não plana (rugosa) foi detectada em pequenas áreas de superfícies (por Rosso e Hochella em experimentos de STM) sendo atribuída a formação de fase secundária. Esse comportamento foi observado na reconstrução da calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ) mineral e que pode ser considerado como o primeiro passo para a formação de enxofre elementar sobre a superfície.

Particularmente, um relaxamento genuíno é observado em **A-S(2)**, uma monocamada plana se desprende durante a otimização de geometria em um processo de esfoliação. A estrutura plana 1L-CuS é observada completamente não ligada a superfície. Essa estrutura observada na relaxação foi investigada e suas propriedades mecânicas, estruturais e eletrônicas estimadas em nosso grupo de pesquisa e está descrita na seção 3.3. É importante salientar que nanoestruturas bidimensionais da covelita foram sintetizadas com espessura de cerca de 32 nm,<sup>[68, 69]</sup> com a sínteses de filmes finos CuS com diferentes propriedades ópticas e elétricas.<sup>[70]</sup> Controle da morfologia na síntese de CuS relatadas nos últimos anos conduz a diferentes estruturas,<sup>[22]</sup> provavelmente, estão relacionados com a formação de 1L-CuS como precursor.

Além disso, a análise de densidade de elétrons indica que na primeira camada reconstruída os átomos de enxofre são receptores de elétrons (ácido de Lewis). Isso

justifica a detecção experimental de espécies como sulfatos e sulfitos de dissolução do CuS numa atmosfera oxidante. A compreensão da reconstrução/relaxamento das superfícies, onde são conhecidos os potenciais locais da reação, orientam os estudos futuros relacionados com a adsorção de diferentes agentes de lixiviação.

## MATERIAL ASSOCIADO

**Anexo II** – São encontradas figuras e tabelas que complementam e fornecem algum grau de detalhamento de tópicos que foram discutidos ao longo deste capítulo.

## REFERÊNCIAS

- [1] Isac, L. A.; Duta, A.; Kriza, A.; Enesca, I. A.; Nanu, M. The growth of CuS thin films by Spray Pyrolysis. **Proceedings of the International Conference on Nanoscience and Technology**, v. 61, p. 477-481, 2007.
- [2] Conejeros, S.; Moreira, I. d. P. R.; Alemany, P.; Canadell, E. Nature of Holes, Oxidation States, and Hypervalency in Covellite (CuS). **Inorganic Chemistry**, v. 53, n. 23, p. 12402-12406, 2014.
- [3] Evans, H. T.; Konnert, J. A. Crystal-structure refinement of covellite. **American Mineralogist**, v. 61, n. 9-10, p. 996-1000, 1976.
- [4] Kanazawa, Y.; Koto, K.; Morimoto, N. Bornite ( $Cu_5FeS_4$ ); stability and crystal structure of the intermediate form. **The Canadian Mineralogist**, v. 16, n. 3, p. 397-404, 1978.
- [5] Liang, W.; Whangbo, M. H. Conductivity anisotropy and structural phase-transition in covellite CuS. **Solid State Communications**, v. 85, n. 5, p. 405-408, 1993.
- [6] Goh, S. W.; Buckley, A. N.; Lamb, R. N. Copper(II) sulfide? **Minerals Engineering**, v. 19, n. 2, p. 204-208, 2006.
- [7] Kumar, P.; Nagarajan, R.; Sarangi, R. Quantitative X-ray absorption and emission spectroscopies: electronic structure elucidation of  $Cu_2S$  and CuS. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 1, n. 13, p. 2448-2454, 2013.
- [8] Mazin, I. I. Structural and electronic properties of the two-dimensional superconductor CuS with 1 1/3-valent copper. **Physical Review B**, v. 85, n. 11, 2012.
- [9] Morales-Garcia, A.; Soares, A. L., Jr.; Dos Santos, E. C.; de Abreu, H. A.; Duarte, H. A. First-Principles Calculations and Electron Density Topological Analysis of Covellite (CuS). **Journal of Physical Chemistry A**, v. 118, n. 31, p. 5823-5831, 2014.
- [10] Rossiter, P. L. **The Electrical Resistivity of Metals and Alloys**. Cambridge: University Press, 1987.
- [11] **Handbook of Chemistry and Physics**. Florida, 1977.

- [12] Rosso, K. M.; Hochella, M. F. A UHV STM/STS and ab initio investigation of covellite {001} surfaces. **Surface Science**, v. 423, n. 2-3, p. 364-374, 1999.
- [13] Peiris, S. M.; Sweeney, J. S.; Campbell, A. J.; Heinz, D. L. Pressure-induced amorphization of covellite, CuS. **Journal of Chemical Physics**, v. 104, n. 1, p. 11-16, 1996.
- [14] Kambara, T. Optical-properties of a magnetic semiconductor - chalcopyrite CuFeS<sub>2</sub>. Calculated electronic-structures of CuGaFeS<sub>2</sub> and CuFeS<sub>2</sub>. **Journal of the Physical Society of Japan**, v. 36, n. 6, p. 1625-1635, 1974.
- [15] Zhou, M.; Gao, X.; Cheng, Y.; Chen, X. R.; Cai, L. C. Structural, electronic, and elastic properties of CuFeS<sub>2</sub>: first-principles study. **Applied Physics a-Materials Science & Processing**, v. 118, n. 3, p. 1145-1152, 2015.
- [16] Reynolds, D. C.; Leies, G.; Antes, L. L.; Marburger, R. E. Photovoltaic effect in cadmium sulfide. **Physical Review**, v. 96, n. 2, p. 533-534, 1954.
- [17] Safrani, T.; Jopp, J.; Golan, Y. A comparative study of the structure and optical properties of copper sulfide thin films chemically deposited on various substrates. **RSC Advances**, v. 3, n. 45, p. 23066-23074, 2013.
- [18] Xie, Y.; Riedinger, A.; Prato, M.; Casu, A.; Genovese, A.; Guardia, P.; Sottini, S.; Sangregorio, C.; Miszta, K.; Ghosh, S.; Pellegrino, T.; Manna, L. Copper Sulfide Nanocrystals with Tunable Composition by Reduction of Covellite Nanocrystals with Cu<sup>+</sup> Ions. **Journal of the American Chemical Society**, v. 135, n. 46, p. 17630-17637, 2013.
- [19] Tanveer, M.; Cao, C.; Aslam, I.; Ali, Z.; Idrees, F.; Khan, W. S.; Butt, F. K.; Tahir, M.; Mahmood, A. Facile Synthesis of CuS Nanostructures: Structural, Optical and Photocatalytic Properties. **Science of Advanced Materials**, v. 6, n. 12, p. 2694-2701, 2014.
- [20] Saranya, M.; Santhosh, C.; Ramachandran, R.; Kollu, P.; Saravanan, P.; Vinoba, M.; Jeong, S. K.; Grace, A. N. Hydrothermal growth of CuS nanostructures and its photocatalytic properties. **Powder Technology**, v. 252, p. 25-32, 2014.
- [21] Krylova, V.; Dukštiénė, N.; Prosyčėvas, I. Deposition and characterization of copper sulphide layers on the home-made polycarbonate plates. **VARIO NUSODINIMAS IR APIBŪDINIMAS**, v. 25, n. 3, p. 137-144, 2014.
- [22] Hosseinpour, Z.; Alemi, A.; Khandar, A. A.; Zhao, X.; Xie, Y. A controlled solvothermal synthesis of CuS hierarchical structures and their natural-light-induced photocatalytic properties. **New Journal of Chemistry**, v. 39, n. 7, p. 5470-5476, 2015.
- [23] Rajendran, V.; Gajendiran, J. Nonionic surfactant poly (ethane 1,2-diol)-400 assisted solvothermal synthesis of copper monosulfide (CuS) nanoplates and their structural, topographical, optical and luminescent properties. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 36, p. 92-95, 2015.
- [24] Chaki, S. H.; Tailor, J. P.; Deshpande, M. P. Covellite CuS – Single crystal growth by chemical vapour transport (CVT) technique and characterization. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 27, p. 577-585, 2014.
- [25] Yu, J.; Zhang, J.; Liu, S. Ion-Exchange Synthesis and Enhanced Visible-Light Photoactivity of CuS/ZnS Nanocomposite Hollow Spheres. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 32, p. 13642-13649, 2010.
- [26] Wu, Y.; Wadia, C.; Ma, W.; Sadtler, B.; Alivisatos, A. P. Synthesis and Photovoltaic Application of Copper(I) Sulfide Nanocrystals. **Nano Letters**, v. 8, n. 8, p. 2551-2555, 2008.

- [27] Zhang, Y.; Tian, J.; Li, H.; Wang, L.; Qin, X.; Asiri, A. M.; Al-Youbi, A. O.; Sun, X. Biomolecule-Assisted, Environmentally Friendly, One-Pot Synthesis of CuS/Reduced Graphene Oxide Nanocomposites with Enhanced Photocatalytic Performance. **Langmuir**, v. 28, n. 35, p. 12893-12900, 2012.
- [28] Han, Y.; Wang, Y.; Gao, W.; Wang, Y.; Jiao, L.; Yuan, H.; Liu, S. Synthesis of novel CuS with hierarchical structures and its application in lithium-ion batteries. **Powder Technology**, v. 212, n. 1, p. 64-68, 2011.
- [29] Liu, J.; Xue, D. Rapid and scalable route to CuS biosensors: a microwave-assisted Cu-complex transformation into CuS nanotubes for ultrasensitive nonenzymatic glucose sensor. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, n. 1, p. 223-228, 2011.
- [30] Thuy, U. T. D.; Liem, N. Q.; Parlett, C. M. A.; Lalev, G. M.; Wilson, K. Synthesis of CuS and CuS/ZnS core/shell nanocrystals for photocatalytic degradation of dyes under visible light. **Catalysis Communications**, v. 44, p. 62-67, 2014.
- [31] Li, Y.; Scott, J.; Chen, Y.-T.; Guo, L.; Zhao, M.; Wang, X.; Lu, W. Direct dry-grinding synthesis of monodisperse lipophilic CuS nanoparticles. **Materials Chemistry and Physics**, v. 162, p. 671-676, 2015.
- [32] Luo, J.; Yu, N.; Xiao, Z.; Long, C.; Macharia, D. K.; Xu, W.; Zhang, L.; Zhu, M.; Chen, Z. Simultaneous control of morphology, phase and optical absorption of hydrophilic copper sulfide-based photothermal nanoagents through Cu/S precursor ratios. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 648, p. 98-103, 2015.
- [33] Majuste, D.; Ciminelli, V. S. T.; Eng, P. J.; Osseo-Asare, K. Applications of in situ synchrotron XRD in hydrometallurgy: Literature review and investigation of chalcopyrite dissolution. **Hydrometallurgy**, v. 131, p. 54-66, 2013.
- [34] Majuste, D.; Ciminelli, V. S. T.; Osseo-Asare, K.; Dantas, M. S. S.; Magalhaes-Paniago, R. Electrochemical dissolution of chalcopyrite: Detection of bornite by synchrotron small angle X-ray diffraction and its correlation with the hindered dissolution process. **Hydrometallurgy**, v. 111, p. 114-123, 2012.
- [35] Klein, C.; Cornelius S. Hurlbut, J. **Manual of Mineralogy**. 21st. 1999.
- [36] de Oliveira, C.; de Lima, G. F.; de Abreu, H. A.; Duarte, H. A. Reconstruction of the Chalcopyrite Surfaces-A DFT Study. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, n. 10, p. 6357-6366, 2012.
- [37] Silva, J. C. M.; De Abreu, H. A.; Duarte, H. A. Electronic and structural properties of bulk arsenopyrite and its cleavage surfaces – a DFT study. **RSC Advance**, v. 5, n. 3, p. 2013-2023, 2015.
- [38] Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. Generalized gradient approximation made simple. **Physical Review Letters**, v. 77, n. 18, p. 3865-3868, 1996.
- [39] Giannozzi, P.; Baroni, S.; Bonini, N.; Calandra, M.; Car, R.; Cavazzoni, C.; Ceresoli, D.; Chiarotti, G. L.; Cococcioni, M.; Dabo, I.; Dal Corso, A.; de Gironcoli, S.; Fabris, S.; Fratesi, G.; Gebauer, R.; Gerstmann, U.; Gouguissis, C.; Kokalj, A.; Lazzeri, M.; Martin-Samos, L.; Marzari, N.; Mauri, F.; Mazzarello, R.; Paolini, S.; Pasquarello, A.; Paulatto, L.; Sbraccia, C.; Scandolo, S.; Sclauzero, G.; Seitsonen, A. P.; Smogunov, A.; Umari, P.; Wentzcovitch, R. M. QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. **Journal of Physics-Condensed Matter**, v. 21, n. 39, 2009.
- [40] Vanderbilt, D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. **Physical Review B**, v. 41, n. 11, p. 7892-7895, 1990.

- [41] Monkhorst, H. J.; Pack, J. D. Special points for brillouin-zone integrations. **Physical Review B**, v. 13, n. 12, p. 5188-5192, 1976.
- [42] Beeman, D. Some multistep methods for use in molecular dynamics calculations. **Journal of Computational Physics**, v. 20, n. 2, p. 130-139, 1976.
- [43] Otero-de-la-Roza, A.; Blanco, M. A.; Pendas, A. M.; Luana, V. Critic: a new program for the topological analysis of solid-state electron densities. **Computer Physics Communications**, v. 180, n. 1, p. 157-166, 2009.
- [44] Otero-de-la-Roza, A.; Johnson, E. R.; Luña, V. Critic2: A program for real-space analysis of quantum chemical interactions in solids. **Computer Physics Communications**, v. 185, n. 3, p. 1007-1018, 2014.
- [45] Kokalj, A. XCrySDen—a new program for displaying crystalline structures and electron densities. **Journal of Molecular Graphics and Modelling**, v. 17, n. 3-4, p. 176-179, 1999.
- [46] Momma, K.; Izumi, F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. **Journal of Applied Crystallography**, v. 44, n. 6, p. 1272-1276, 2011.
- [47] Faulon, J.-L.; Visco, D. P.; Roe, D. **Reviews in Computational Chemistry**. John Wiley & Sons, Inc., 2005.
- [48] Ferreira de Lima, G.; Avelino de Abreu, H.; Anderson Duarte, H., **Chapter 6 Surface reactivity of the sulfide minerals**. In Chemical Modelling: Volume 10, pp 153-182. The Royal Society of Chemistry, 2014.
- [49] Gaspari, R.; Manna, L.; Cavalli, A. A theoretical investigation of the (0001) covellite surfaces. **The Journal of chemical physics**, v. 141, n. 4, p. 044702, 2014.
- [50] Tasker, P. W. Stability of ionic-crystal surfaces. **Journal of Physics C-Solid State Physics**, v. 12, n. 22, p. 4977-4984, 1979.
- [51] de Oliveira, C.; Duarte, H. A. Disulphide and metal sulphide formation on the reconstructed (0 0 1) surface of chalcopyrite: A DFT study. **Applied Surface Science**, v. 257, n. 4, p. 1319-1324, 2010.
- [52] Miro, P.; Audiffred, M.; Heine, T. An atlas of two-dimensional materials. **Chemical Society Reviews**, v. 43, n. 18, p. 6537-6554, 2014.
- [53] Topsakal, M.; Aktuerk, E.; Ciraci, S. First-principles study of two- and one-dimensional honeycomb structures of boron nitride. **Physical Review B**, v. 79, n. 11, 2009.
- [54] Zhang, C.-w.; Yan, S.-s.; Wang, P.-j.; Li, P.; Zheng, F.-b. First-principles study on the electronic and magnetic properties of hydrogenated CdS nanosheets. **Journal of Applied Physics**, v. 109, n. 9, 2011.
- [55] Zhang, Y. G.; He, H. Y.; Pan, B. C. Structural Features and Electronic Properties of MgO Nanosheets and Nanobelts. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, n. 43, p. 23130-23135, 2012.
- [56] Qin, G.; Wang, X.; Zheng, J.; Kong, C.; Zeng, B. First-principles investigation of the electronic and magnetic properties of ZnO nanosheet with intrinsic defects. **Computational Materials Science**, v. 81, p. 259-263, 2014.
- [57] Grimme, S. Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction. **Journal of Computational Chemistry**, v. 27, n. 15, p. 1787-1799, 2006.

- [58] Evans, H. T. Crystal-structures of low chalcocite and djurleite. **Zeitschrift Fur Kristallographie**, v. 150, n. 1-4, p. 299-320, 1979.
- [59] Harmer, S. L.; Pratt, A. R.; Nesbitt, W. H.; Fleet, M. E. Sulfur species at chalcopyrite ( $\text{CuFeS}_2$ ) fracture surfaces. **American Mineralogist**, v. 89, n. 7, p. 1026-1032, 2004.
- [60] Mikhlin, Y. L.; Tomashevich, Y. V.; Asanov, I. P.; Okotrub, A. V.; Varnek, V. A.; Vyalikh, D. V. Spectroscopic and electrochemical characterization of the surface layers of chalcopyrite ( $\text{CuFeS}_2$ ) reacted in acidic solutions. **Applied Surface Science**, v. 225, n. 1-4, p. 395-409, 2004.
- [61] Harmer, S. L.; Thomas, J. E.; Fornasiero, D.; Gerson, A. R. The evolution of surface layers formed during chalcopyrite leaching. **Geochimica Et Cosmochimica Acta**, v. 70, n. 17, p. 4392-4402, 2006.
- [62] Miki, H.; Nicol, M.; Velasquez-Yevenes, L. The kinetics of dissolution of synthetic covellite, chalcocite and digenite in dilute chloride solutions at ambient temperatures. **Hydrometallurgy**, v. 105, n. 3-4, p. 321-327, 2011.
- [63] Thomas, G.; Ingraham, T. R.; Macdonal, R. J. Kinetics of dissolution of synthetic digenite and chalcocite in aqueous acidic ferric sulphate solutions. **Canadian Metallurgical Quarterly**, v. 6, n. 3, p. 281, 1967.
- [64] Aray, Y.; Rodriguez, J.; Vega, D.; Rodriguez-Arias, E. N. Correlation of the topology of the electron density of pyrite-type transition metal sulfides with their catalytic activity in hydrodesulfurization. **Angewandte Chemie-International Edition**, v. 39, n. 21, p. 3810-+, 2000.
- [65] Bondi, A. Van der Waals Volumes and Radii. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 68, n. 3, p. 441-451, 1964.
- [66] Nakanishi, W.; Hayashi, S.; Narahara, K. Polar Coordinate Representation of  $H_b(r_c)$  versus  $(h^2/8m)\nabla^2\phi_b(r_c)$  at BCP in AIM Analysis: Classification and Evaluation of Weak to Strong Interactions. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 113, n. 37, p. 10050-10057, 2009.
- [67] Johnson, E. R.; Keinan, S.; Mori-Sánchez, P.; Contreras-García, J.; Cohen, A. J.; Yang, W. Revealing Noncovalent Interactions. **Journal of the American Chemical Society**, v. 132, n. 18, p. 6498-6506, 2010.
- [68] Du, Y.; Yin, Z.; Zhu, J.; Huang, X.; Wu, X.-J.; Zeng, Z.; Yan, Q.; Zhang, H. A general method for the large-scale synthesis of uniform ultrathin metal sulphide nanocrystals. **Nature Communication**, v. 3, p. 1177, 2012.
- [69] Banerjee, N.; Krupanidhi, S. B. Synthesis and structural characterization of two-dimensional hierarchical covellite nano-structures. **Materials Chemistry and Physics**, v. 137, n. 2, p. 466-471, 2012.
- [70] Maji, S. K.; Mukherjee, N.; Dutta, A. K.; Srivastava, D. N.; Paul, P.; Karmakar, B.; Mondal, A.; Adhikary, B. Deposition of nanocrystalline CuS thin film from a single precursor: Structural, optical and electrical properties. **Materials Chemistry and Physics**, v. 130, n. 1-2, p. 392-397, 2011.

## 3.3. CAMADAS

### 3.3.1. INTRODUÇÃO

O campo dos materiais de duas dimensões (2D) tem recebido uma atenção especial a partir do isolamento da folha de grafeno por Geim *et al.*<sup>[1]</sup> em 2004. Desde então, novas estruturas 2D foram obtidas<sup>[2-5]</sup> e resultados envolvendo simulações computacionais<sup>[6-10]</sup> mostram que a família dos materiais 2D ainda tende a crescer consideravelmente. Além disso, outra estratégia excitante que surge nos estudos dos materiais 2D é combinar duas ou mais camadas,<sup>[11-13]</sup> ou ainda, crescimento de uma camada dentro de outra, formando as chamadas heteroestruturas.<sup>[14]</sup> A essas estruturas 2D são propostas como candidatas para futuras aplicações em eletrônica, optoeletrônica, fotovoltaica e spintrônica.<sup>[15]</sup>

Baseado em cálculos de primeiros princípios, em nosso recente estudo foi mostrado que a relaxação da superfície A-S(2) (figura S3.3.1a) leva à formação da monocamada plana hexagonal-CuS (1L-CuS),<sup>[16]</sup> semelhante às estruturas 2D *honeycomb*: h-BN<sup>[2]</sup> (hexagonal boron nitride), AlN,<sup>[17-19]</sup> CdS,<sup>[20-23]</sup> SiC,<sup>[24-26]</sup> ZnO,<sup>[27-29]</sup> ZnS<sup>[30, 31]</sup> e MgO.<sup>[32-34]</sup> Mencionado no início do capítulo III-1, no *bulk*, os átomos de cobre apresentam uma estrutura com sítios tetraédricos (A) e trigonais planos(B), respectivamente, unidades [Cu(2)S(2)<sub>3</sub>S(1)] e [Cu(1)S(1)<sub>3</sub>] (figura S3.3.1b).<sup>[35]</sup> Com o empacotamento ocorrendo na forma –ABAABAABA– ao longo da direção (001), em que as estruturas AB estão conectadas por ligações Cu-S e as unidades AA são ligadas por ligações S-S.

Normalmente, as estruturas 2D surgem de sólidos de van der Waals (e.g. molibditos, grafite, dicalcogenetos de metais de transição), em que os grupos de camadas equivalentes são ligados por interações químicas. No entanto, a monocamada plana 1L-CuS destaca-se da superfície A-S(2) pela quebra da ligação mais fraca Cu(2)-S(1)<sup>[16, 36]</sup> em um processo similar a exfoliação. Através de cálculos de primeiros princípios DFT, Freeman *et al.*<sup>[37]</sup> mostraram a quebra de ligação química ao longo do eixo *c* de sistema periódico de filme fino na estrutura wurtzita, levando a formação de estruturas planas hexagonais (como a estrutura do grafeno). Nos últimos anos, usando difração de raios X e microscopia de varredura de tunelamento, Tusche *et al.*<sup>[38]</sup> estudaram a deposição de ZnO em Ag(111), em que foram confirmados a formação de monocamadas quando o filme fino tem menos de quatro camadas ao longo do eixo

cristalográfico *c* da estrutura do *bulk*. A formação de ZnO plano é atribuído ao mecanismo de depolarização nesse novo arranjo estrutural e é enfatizado que o substrato de prata tem apenas um pequeno efeito na estabilidade do filme. Esse resultado está em excelente acordo com as sugestões investigadas teoricamente por Freeman *et al.*<sup>[37]</sup>

Nos resultados e discussões será mostrado que a monocamada 1L-CuS desprendida (figura 3.3.1a) não é uma camada estável. Adicionalmente, é proposto o crescimento de filme fino com a deposição de camadas 1L-CuS, camada por camada, e a camada com deposição de três folhas (3L-CuS, figura 3.3.1c) é confirmada como aquela que exibe estabilidade dinâmica com empacotamento BAA semelhante ao *bulk*. A camada 3L-CuS seria a estrutura mais fina possível de existir com a mesma composição e estequiometria da covelita. Para 3L-CuS é realizada uma análise detalhada das propriedades eletrônicas, mecânicas, estabilidade térmica e de ligações químicas.

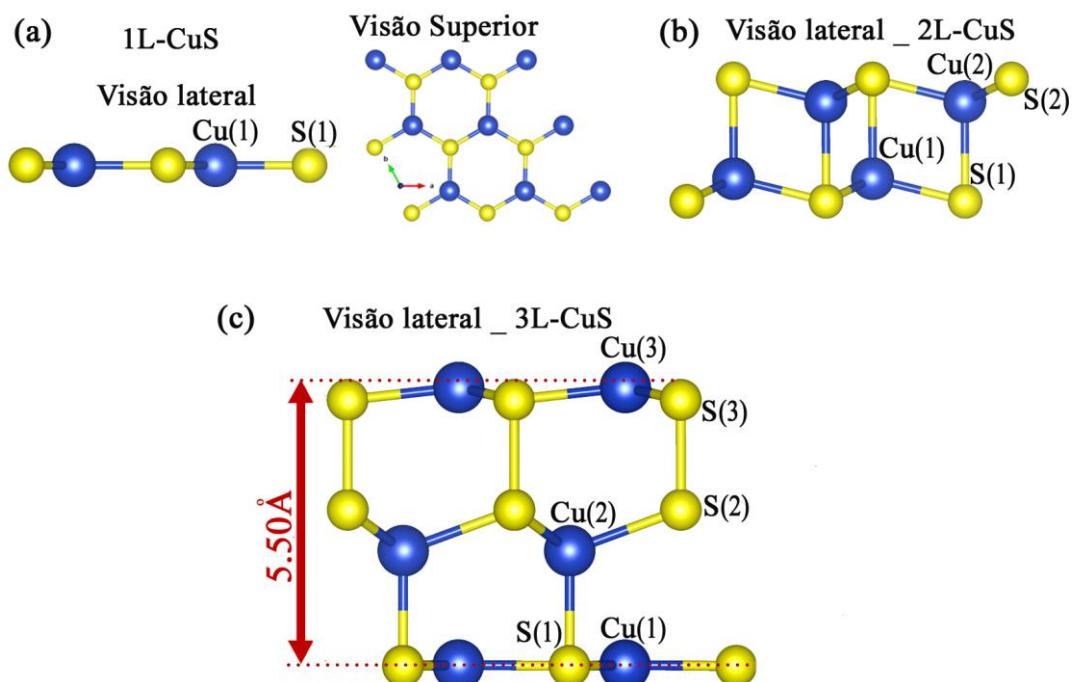
### 3.3.2. METODOLOGIA

As camadas foram modeladas semelhante ao modelo de *slab*. Para garantir uma interação negligente entre as camadas, essas são separadas por uma região de vácuo de 15 Å. Os cálculos foram realizados no QE<sup>[39]</sup> de metodologia DFT/ondas planas, com funcional *xc* PBE<sup>[40]</sup> e pseudopotencial US.<sup>[41]</sup> A energia de corte juntamente com esquema de amostragem Monkhorst-Pack<sup>[42]</sup> (na integração do espaço) foram analisados, sendo os valores para convergência checados como mencionado na seção 3.1. As otimizações das geometrias foram realizadas através da relaxação de todos os parâmetros estruturais e de posição atômica. Outros e mais detalhes computacionais são encontrados no anexo III.

### 3.3.3. RESULTADOS E DISCUSSÕES.

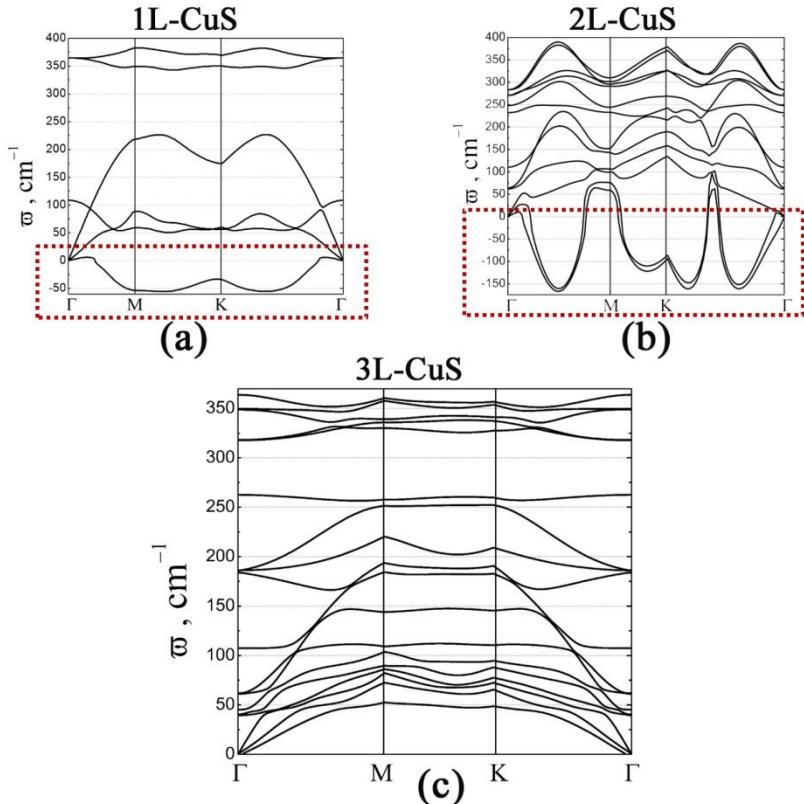
Uma monocamada é separada no processo de relaxação da superfície A-S(2) levando a formação de uma folha *honeycomb* 1L-CuS completamente isolada do respectivo *bulk*. A distância é de 3,86 Å e interações de van der Waals estão presentes (detalhes no capítulo 3.2). Esse segue um processo similar a formação de estrutura como grafite investigado na formação dos nanofilmes de wurtzita ZnO.<sup>[37]</sup> Visando

provar a estabilidade 1L-CuS, cálculos de dispersão de fônon foram realizados da monocamada 1L-CuS isolada, com dois átomos por célula. No entanto, a dispersão de fônon ao longo do caminho de alta simetria exibiu um modo de frequência imaginário. (figura 3.3.2a). Esse modo de frequência imaginário é encontrado em quase toda a zona de Brillouin, indicando a instabilidade de 1L-CuS.<sup>[7]</sup>



**Figura 3.3.1:** Estruturas multcamadas baseadas em CuS. **(a)** 1L-CuS, **(b)** 2L-CuS e **(c)** 3L-CuS significa: um, dois e três camadas de 1L-CuS empilhadas, respectivamente.

Vários materiais já foram previstos formarem monocamadas, como a monocamada Cu<sub>2</sub>Si prevista por Yang *et al.*<sup>[7]</sup> baseado em cálculos de estruturas eletrônicas. No entanto, nenhum desses trabalhos propõem as interações de duas ou mais monocamadas. Dessa forma, assim como na formação de um filme fino, os arranjos estruturais com duas e três camadas 1L-CuS foram investigados. Cinco estruturas iniciais são possíveis quando se combinam duas camadas (2L), figura S3.3.2a, e com três camadas (3L) têm-se oito composições iniciais, figura S3.3.2b. No processo de otimização completa de geometria da estrutura 2L são encontradas quatro estruturas finais não equivalentes e uma dessas é pelo menos 140 kJ mol<sup>-1</sup> mais estável que as demais estruturas, figura S3.3.3a. Em 3L, figura S3.3.3b, cinco arranjos finais são diferentes e o arranjo energeticamente favorável está com pelo menos 45 kJ mol<sup>-1</sup> em menor energia. A partir deste ponto, as estruturas 2L e 3L de menor energia serão identificadas por 2L-CuS (figura 3.3.1b) e 3L-CuS (figura 3.3.1c), respectivamente.



**Figura 3.3.2:** Cálculos de dispersão de fônons de CuS baseado nas estruturas multicamadas: (a) 1L-CuS, (b) 2L-CuS e (c) 3L-CuS, significando uma, duas e três camadas de 1L-CuS empilhadas, respectivamente.

Cálculo por dispersão de fônons mostra que não há estabilidade dinâmica em 2L-CuS, pois duas frequências imaginárias são obtidas na maior parte da zona de Brillouin (figura 3.3.2b). Apresentando todos os modos de fônon reais (figura 3.3.2c), a camada 3L-CuS é predita como a estrutura de menor espessura estável que pode ser obtida de igual composição e estequiometria da covelita. Em trabalhos recentes, Banerjee *et al.*<sup>[43]</sup> e Du *et al.*<sup>[44]</sup> descrevem esquemas de sínteses que levam à formação de nanofolhas da covelita. Esses pesquisadores fizeram uso das análises espectroscópicas, por difração de raios X e de microscopias que comprovaram a formação de estruturas lamelares. As nanofolhas têm comprimento de até alguns micrometros ( $2,5 \mu\text{m}$ )<sup>[43]</sup> e uma espessura mínima de 3,2 nm,<sup>[44]</sup> essa espessura corresponde a duas vezes o vetor  $c$  de rede do *bulk*. A espessura da camada 3L-CuS é 5,50 Å (figura 3.3.1c) e o seu arranjo é o mesmo BAA encontrado no *bulk* com 5,83 Å de espessura (figura S3.3.1). Cada célula unitária do *bulk* tem duas estruturas do tipo BAA, portanto a nanofolha de 3,2 nm obtida por Du *et al.*<sup>[44]</sup> tem quatro unidades da camada 3L-CuS.

Os parâmetros de rede aumentam quando são adicionadas mais camadas 1L-CuS na formação do filme fino 3L-CuS, tendendo ao valor de estrutura otimizada do bulk (figura S3.3.4). Estruturalmente, 3L-CuS é idêntica às duas primeiras camadas de cada superfície relaxada formada na clivagem do plano C (figura S3.3.1a) (detalhes no capítulo 3.2) A camada 3L-CuS é diamagnética, como confirmado em cálculos de polarização de spin. Em destaque na tabela S3.3.1, a magnetização parcial nos átomos de cobre, assim como, a magnetização total na célula unitária 2D é zero. Ao impor magnetizações totais diferentes de zero, ao final do cálculo *scf*, todos os valores encontrados de energia eletrônica foram maiores que o sistema diamagnético (tabela S3.3.2) indicando que a camada 3L-CuS tem estado fundamental não magnético. Além de diamagnético o sistema 2D é metálico. O caráter metálico da camada é confirmado pelo nível de Fermi localizado dentro da banda, observado na figura S3.3.5a e S3.3.5b da estrutura de bandas e no gráfico de densidade de estado (DOS), respectivamente.

Na análise das ligações químicas em 3L-CuS aplicou-se a abordagem de análise topológica de densidade eletrônica de Átomos em Moléculas (QTAIM). Existem seis pontos críticos de núcleo (n ou NCP) não equivalentes, onze de ligação (b ou BCP), oito de anel (r ou RCP) e três de gaiola (c ou CCP), totalizando 112 pontos críticos na supercélula (2x2x1) da camada 3L-CuS. Sendo a relação de Morse em sólidos respeitada ( $n - b + n - c = 0$ , em que  $n, c \geq 1$ , e  $b, r \geq 3$ ). Todos os pontos críticos (CPs) estão ilustrados na figura S3.3.6 e descritos na tabela S3.3.3. Na tabela 3.3.1 são apresentadas as distâncias das ligações, os valores da densidade ( $\rho$ ) e Laplaciano ( $\nabla^2\rho$ ) dos BCPs, as cargas de Bader e os significados químicos das ligações (CHM) na estrutura lamelar 3L-CuS e no bulk da covelita. Em ambos os arranjos, dados os valores  $\nabla^2\rho$ , observa-se que as ligações Cu–S têm depreciações de densidade nos BCPs e nas ligações S–S existem concentrações em BCPs. O aumento local de densidade deve ser considerado como uma ligação predominantemente de caráter covalente (S–S), e a sua diminuição caracteriza a ligação de caráter iônico (Cu–S). Funções de localização de elétrons (ELF) confirmam os resultados descritos por QTAIM. O caráter covalente é indicado pelo valor em torno de 0,80 entre os átomos S–S (figura S3.3.7a) e o valor menor que 0,20 entre Cu–S indica o caráter eletrostático dessas ligações (figura S3.3.7b e S3.3.7c).

**Tabela 3.3.1:** Distância de ligação (d), valores das densidades e laplacianos em BCP, Carga de Bader (Q) e significado químico (CHM) da monocamada 3L-CuS e do bulk da covelita.

Estrutura	d	$\rho_{BCP}(r_c)$	$\nabla^2 \rho_{BCP}(r_c)$	Q	CHM
	Å	$e a_0^{-3}$	$e a_0^{-5}$	$e$	
<b>3L-CuS</b>	2,20	0,091	0,175	Cu(0,52), S(-0,70)	Cu(1)-S(1)
	2,28	0,079	0,156	Cu(0,54), S(-0,70)	Cu(2)-S(1)
	2,34	0,069	0,156	Cu(0,54), S(-0,41)	Cu(2)-S(2)
	2,18	0,119	-0,048	S(-0,50), S(-0,41)	S(3)-S(2)
	2,22	0,089	0,195	Cu(0,55), S(-0,50)	Cu(3)-S(3)
<b>Bulk</b>	2,20	0,091	0,198	Cu(0,54), S(-0,84)	Cu(1)-S(1)
	2,37	0,063	0,132	Cu(0,57), S(-0,84)	Cu(2)-S(1)
	2,31	0,074	0,167	Cu(0,57), S(-0,42)	Cu(2)-S(2)
	2,11	0,135	-0,100	S(-0,42)	S(2)-S(2)

Ao se comparar a ligação S–S na camada 3L-CuS e no *bulk*, nota-se que no primeiro o valor de  $\rho$  ( $0,119 e a_0^{-3}$ ) é menor e o seu  $\nabla^2 \rho$  ( $-0,048 e a_0^{-5}$ ) mostra uma menor concentração eletrônica em BCP. Esses resultados indicam que na camada houve uma redução no caráter covalente da ligação S–S, deixando-a mais fraca e, consequentemente, com uma maior distância de ligação. O valor de 2,18 Å nessa ligação é semelhante ao encontrado no *bulk* da pirita<sup>[45, 46]</sup> e, usando a mesma análise topológica, Schmokel *et al.*<sup>[47]</sup> mostram que os valores de  $\rho$  ( $0,126 e a_0^{-3}$ ) e  $\nabla^2 \rho$  ( $-0,048 e a_0^{-5}$ ) são coerentes aos supracitados. Aray *et al.*<sup>[48]</sup> mostram que a densidade em BCP das ligações M–S de alguns bissulfetos de metais de transição é de mesma magnitude que as encontradas nas ligações Cu–S de 3L-CuS. Embora os átomos Cu(3) assumam geometria trigonal plana distorcida, os valores de  $\rho$  e  $\nabla^2 \rho$  em Cu(3)–S(3) assemelham-se aos respectivos valores de BCP encontrados em Cu(1)–S(1) (com os átomos Cu(1) em arranjo trigonal plano), retratado pela diferença de apenas 0,02 Å dessas ligações. A ligação Cu(2)–S(1) em 3L-CuS tem a densidade em BCP maior quando comparada a mesma ligação no bulk (classificada como a ligação mais fraca), caracterizando uma maior interação de Cu(2)–S(1) em 3L-CuS.<sup>[16, 36]</sup> Consequentemente, a ligação é menor em 0,09 Å e a sua estrutura fica mais compacta com os sítios trigonais planos, Cu(1), mais próximo aos tetraédricos, Cu(2).

Análise da densidade de estados projetados (PDOS) mostra que os estados ao nível de Fermi são dominados pelos orbitas Cu-3d e S-3p. Assim como no *bulk*, o caráter metálico com condutividade anisotrópica<sup>[49]</sup> também é observado em 3L-CuS. A

maior densidade dos orbitais Cu- $3d_{x^2-y^2}$ , Cu- $3d_{xy}$ , S- $3p_x$  e S- $3p_y$  que ultrapassam pelo nível de Fermi (figura S3.3.8) configuram a condutividade anisotrópica ao longo do plano *ab* da estrutura 2D. Há um evidente aumento da densidade de estados entre -1 e 0 eV de Cu(2)- $3d_z^2$ , Cu(2)- $3d_{xz}$ , Cu(2)- $3d_{yz}$  (figura S3.3.8b) e de S(1)- $3p_z$  (figura S3.3.8d). Esse fato indica uma maior sobreposição dos orbitais supracitados e reforça a formação de uma menor ligação Cu(2)–S(1) descrita na análise QTAIM. Embora as distribuições dos estados projetados sejam semelhantes em S(2) e S(3) (figura S3.3.8e e S3.3.8f, nessa ordem), entre 1 e 2 eV, o maior número de estados desocupados em S(2)- $3p_z$  indica o seu menor estado de oxidação, confirmada pelas cargas de Bader: -0,41 e -0,50 e para S(2) e S(3), respectivamente (tabela 3.3.1) e devem ser comparados ao do *bulk* que é -0,42 para S(2) na ligação S(2)-S(2).

Kumar *et al.*<sup>[50]</sup> e Morales-Garcia *et al.*<sup>[16]</sup> descrevem o modelo iônico Cu(1)<sup>+1</sup> [Cu(2)<sub>2</sub>]<sup>+3</sup> S(1)<sup>-2</sup> [S(2)<sub>2</sub>]<sup>-2</sup> como sendo o mais apropriado para o *bulk* CuS, em que o grau de ionicidade<sup>[51]</sup> é de 43%.<sup>[16]</sup> Baseado na interpretação do PDOS e nas cargas de Bader, os estados de oxidação mais adequados para o modelo iônico em 3L-CuS são: Cu(1)<sup>+1</sup> Cu(2)<sup>+1.5</sup> Cu(3)<sup>+2</sup> S(1)<sup>-2</sup> S(2)<sup>-1</sup> S(3)<sup>-1.5</sup>, que corresponde ao grau de ionicidade de 37%. Embora aparente diminuição do caráter covalente da ligação S-S na camada, a maior sobreposição dos orbitais Cu- $3d$  e S- $3p$  nas ligações Cu(1)–S(1) e Cu(2)–S(1) (figura S3.3.8a, S3.3.8b e S3.3.8d) garantem uma estrutura mais compacta e com maior grau de covalência da estrutura 2D, quando comparada ao *bulk*.

A energia de coesão ( $E_{coh} = (E_{Cu} + E_S - E_{CuS}) / 2$ ) foi calculada na avaliação da estabilidade de 3L-CuS. Na tabela S3.3.4 são descritos os valores da energia coesiva de 3L-CuS e do *bulk* da covelita, e as estruturas 2D: germaneno, 1L-Cu<sub>2</sub>Si, siliceno e grafeno. A camada 3L-CuS tem a energia de coesão de 3,49 eV.atom<sup>-1</sup> e no *bulk* o valor dessa energia é de 3,57 eV.atom<sup>-1</sup>. Esses valores indicam que a formação do *bulk* é preferencial frente a 3L-CuS quando são depositadas um conjunto maior de camadas 1L-CuS. Por isso, baseados em dados por difração de raios X relatados por Banerjee *et al.*<sup>[43]</sup> and Du *et al.*<sup>[44]</sup> sobre as estruturas de nanofolhas (com composição de quatro ou mais 3L-CuS), os parâmetros de rede ao longo do eixo cristalográfico *c* são semelhantes ao encontrado no *bulk*. Não havendo formação de estrutura 3D com empilhamento de 3L-CuS com interações de van de Waals, como observado em certos dicalcogenetos de metais de transição (TMD - *Transition-Metal Dichalcogenides*).<sup>[11, 52-55]</sup> Comparado a outras estruturas 2D, usando o mesmo método computacional, a estrutura 3L-CuS

apresenta estabilidade intermediária a 1L-Cu<sub>2</sub>Si e siliceno com energias coesivas de 3,46 eV.atom<sup>-1</sup> e 3,98 eV.atom<sup>-1</sup>, respectivamente. Mostrando que a energia de ligação em 3L-CuS leva a um arranjo mais estável que a recente proposta teórica de Yang *et al.*<sup>[7]</sup> com arranjo hexacoordenado plano de cobre e silício em estequiometria 2:1, 1L-Cu<sub>2</sub>Si.

De acordo com Murali *et al.*<sup>[56]</sup> do total de 36 modos vibracionais possíveis do *bulk* da covelita, apenas 14 são modos ativos por espectroscopia Raman. Entre os pesquisadores<sup>[44, 56-60]</sup> existe um consenso de que a banda em 474 cm<sup>-1</sup> é referente ao modo de estiramento S-S no *bulk* da covelita. Na tabela 3.3.2 são apresentados os resultados e as atribuições de estiramento das frequências mais altas no *bulk* e em 3L-CuS, obtidos por cálculos de dispersão de fônon no ponto gama. A frequência S-S calculada do *bulk* é subestimada em 47 cm<sup>-1</sup>, o que é esperado ao utilizar o funcional *xc* GGA, pois o comprimento da ligação S-S é superestimado na estrutura otimizada do *bulk*. Nessa ligação há um aumento de 0,04 Å, reduzindo, assim, a constante de força do estiramento na ligação e frequência.<sup>[61]</sup> A banda v(S-S) encontrada em nossas simulações computacionais para o *bulk* e 3L-CuS são encontradas em 431 e 364 cm<sup>-1</sup>, respectivamente. Em 3L-CuS, o deslocamento de 67 cm<sup>-1</sup> para menor comprimento de onde confirma uma menor constante de força da ligação S-S, justificando a maior distância de ligação quando comparada a mesma do *bulk*. Esse deslocamento pode ser usado como uma impressão digital da síntese da camada/*bulk*. Em ambos os sistemas, a constante de força em Cu(1)-S(1) é semelhante, com o modo vibracional atribuído em aproximadamente 350 cm<sup>-1</sup>. No entanto, a ligação Cu(2)-S(1) em 3L-CuS apresenta deslocamento para maior número de onda de 13 cm<sup>-1</sup> (3L-CuS = 262 cm<sup>-1</sup> bulk = 249 cm<sup>-1</sup>). Este aumento na constante de força em Cu(2)-S(1) da camada confirma a perspectiva da camada 3L-CuS ser mais compacta e covalente, já mencionadas nas análises anteriores.

**Tabela 3.3.2:** Frequências mais altas no *bulk* e monocamada 3L-CuS obtidas por cálculos de dispersão de fônonos no ponto gama com as respectivas associações das vibrações.

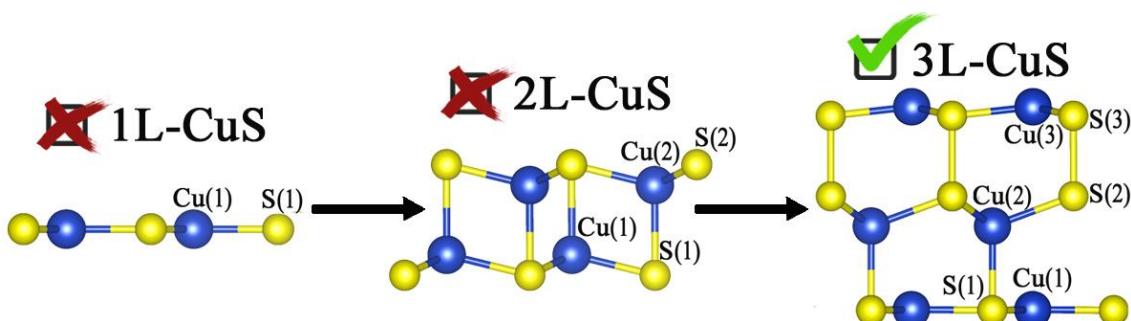
Modo	<i>Bulk</i>		3L-CuS	
	Nº de onda cm <sup>-1</sup>	Estiramento associado	Nº de onda cm <sup>-1</sup>	Estiramento associado
1	431 <sup>†</sup>	v [S(2)-S(2)]	364	v [S(3)-S(2)]
2	347 <sup>‡</sup>	v [Cu(1)-S(1)]	349 <sup>†</sup>	v [Cu(1)-S(1)]
3	262	v [Cu(2)-S(1) + v [Cu(2)-S(2)]]	318 <sup>†</sup>	v [Cu(3)-S(3)]
4	256 <sup>‡</sup>	v [Cu(2)-S(2)]	262	v [Cu(2)-S(1)]
5	249	v [Cu(2)-S(1)]	186 <sup>†</sup>	v [Cu(2)-S(2)]

<sup>†</sup>Duplamente degenerado. <sup>‡</sup>Quadruplamente degenerado.

Simulação de Dinâmica Molecular (MD) Born-Oppenheimer foi realizada para verificar a estabilidade de 3L-CuS em condições ambientais. Uma supercélula (2x2x1) foi utilizada na MD. Em diferentes temperaturas, uma série de MD individuais foram realizadas para avaliar a estabilidade térmica da nova camada: de 300 a 3900 K com duração de 10 ps. Após o tempo de dinâmica alcançado, o último arranjo estrutural de cada temperatura é mostrado na figura S3.3.9a. Na figura S3.3.9b, no gráfico são encontradas as variações nas distâncias de ligação Cu–S e S–S de 3L-CuS em função do aumento da temperatura. Nota-se que com o aumento da temperatura as distâncias de ligação estão cada vez mais dispersas, assumindo valores cada vez mais distintos. Em 900 K, existe uma distância de aproximadamente 4,2 Å em S(2)–S(3), em que um dos átomos de enxofre S(3) na supercélula afasta-se do arranjo quase plano de Cu(3)–S(3) (figura S3.3.9a – 900 K). Essa variação de S(3) é recorrente até 2100 K (4,0 Å), no entanto o arranjo estrutural de 3L-CuS é mantido. Em 2700 K a estrutura começa a se desfazer com os tamanhos das ligações variando de 1,8 a 3,2 Å. As imagens em 3300 e 3900 K (figura S3.3.9a) sugerem que o arranjo 3L-CuS encontra-se fundido com os átomos tendo começado a trocar de posições, distâncias de ligação variam 1,8 a 4,0 Å. A investigação teórica de Yang *et al.*<sup>[7]</sup> da monocamada proposta Cu<sub>2</sub>Si indica que a sua temperatura de fusão é ≈1200 K e estudos experimentais de Los *et al.*<sup>[62]</sup> mostraram que a temperatura de fusão do grafeno é ≈4510 K. A temperatura de recozimento ≈2700K em 3L-CuS mostra uma alta estabilidade térmica, intermediária aos valores da monocamada Cu<sub>2</sub>Si e grafeno. Indo de encontro a estabilidade intermediária de 3L-CuS dado pela energia coesiva, discutido anteriormente.

### 3.3.4. CONCLUSÕES

A camada 1L-CuS de espessura atômica não tem estabilidade estrutural. A deposição de três camadas 1L-CuS leva a formação de uma nova camada estável, denominada de 3L-CuS (Figura 3.3.3), predita pela ausência de qualquer modo de fônon imaginário. Estruturalmente, assemelha-se a parte do arranjo do *bulk* na covelita, em que átomos de cobre assumem geometrias trigonais planas, trigonais planas levemente distorcidas e tetraédricas. Esse é um material metálico e diamagnético. Análise de ligação química mostra que as ligações Cu–S têm caráter iônico e S–S covalente, com ionicidade de 37% na estrutura 2D. Energia coesiva de 3,49 eV/átomo indica um material com considerável estabilidade, confirmada pela temperatura de fusão em  $\approx 2700\text{K}$  inferidos a partir dos cálculos de dinâmica molecular. Nanofolhas com espessura 3,2 Å já foram sintetizadas,<sup>[44]</sup> considerando o rápido desenvolvimento das técnicas experimentais na fabricação de materiais de baixa dimensão, acreditamos que a obtenção por síntese da camada de menor espessura de estequiometria CuS (3L-CuS, 0,5 Å) ocorrerá em um futuro próximo.



**Figura 3.3.3:** Camadas 1L-CuS e 2L-CuS não são dinamicamente estáveis, sendo a nanofolha 3L-CuS a de menor espessura a ser obtida com estequiometria CuS.

## MATERIAL ASSOCIADO

**Anexo III** – São encontradas figuras e tabelas que complementam e fornecem algum grau de detalhamento de tópicos que foram discutidos ao longo deste capítulo.

## REFERÊNCIAS

- [1] Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S. V.; Grigorieva, I. V.; Firsov, A. A. Electric field effect in atomically thin carbon films. **Science**, v. 306, n. 5696, p. 666-669, 2004.
- [2] Pakdel, A.; Bando, Y.; Golberg, D. Nano boron nitride flatland. **Chemical Society Reviews**, v. 43, n. 3, p. 934-959, 2014.

- [3] Huang, X.; Li, J. From Single to Multiple Atomic Layers: A Unique Approach to the Systematic Tuning of Structures and Properties of Inorganic–Organic Hybrid Nanostructured Semiconductors. **Journal of the American Chemical Society**, v. 129, n. 11, p. 3157-3162, 2007.
- [4] Weirum, G.; Barcaro, G.; Fortunelli, A.; Weber, F.; Schennach, R.; Surnev, S.; Netzer, F. P. Growth and Surface Structure of Zinc Oxide Layers on a Pd(111) Surface. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 36, p. 15432-15439, 2010.
- [5] Bianco, E.; Butler, S.; Jiang, S.; Restrepo, O. D.; Windl, W.; Goldberger, J. E. Stability and Exfoliation of Germanane: A Germanium Graphene Analogue. **ACS Nano**, v. 7, n. 5, p. 4414-4421, 2013.
- [6] Şahin, H.; Cahangirov, S.; Topsakal, M.; Bekaroglu, E.; Akturk, E.; Senger, R. T.; Ciraci, S. Monolayer honeycomb structures of group-IV elements and III-V binary compounds: First-principles calculations. **Physical Review B**, v. 80, n. 15, p. 155453, 2009.
- [7] Yang, L.-M.; Bačić, V.; Popov, I. A.; Boldyrev, A. I.; Heine, T.; Frauenheim, T.; Ganz, E. Two-Dimensional Cu<sub>2</sub>Si Monolayer with Planar Hexacoordinate Copper and Silicon Bonding. **Journal of the American Chemical Society**, v. 137, n. 7, p. 2757-2762, 2015.
- [8] Koski, K. J.; Cui, Y. The New Skinny in Two-Dimensional Nanomaterials. **ACS Nano**, v. 7, n. 5, p. 3739-3743, 2013.
- [9] Wang, X.; Liu, H.; Tu, S.-T. First-principles study of half-fluorinated silicene sheets. **RSC Advances**, v. 5, n. 9, p. 6238-6245, 2015.
- [10] Ataca, C.; Şahin, H.; Ciraci, S. Stable, Single-Layer MX<sub>2</sub> Transition-Metal Oxides and Dichalcogenides in a Honeycomb-Like Structure. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, n. 16, p. 8983-8999, 2012.
- [11] Kuc, A.; Heine, T. The electronic structure calculations of two-dimensional transition-metal dichalcogenides in the presence of external electric and magnetic fields. **Chemical Society Reviews**, v. 44, n. 9, p. 2603-2614, 2015.
- [12] Liu, K.; Yan, Q.; Chen, M.; Fan, W.; Sun, Y.; Suh, J.; Fu, D.; Lee, S.; Zhou, J.; Tongay, S.; Ji, J.; Neaton, J. B.; Wu, J. Elastic Properties of Chemical-Vapor-Deposited Monolayer MoS<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub>, and Their Bilayer Heterostructures. **Nano Letters**, v. 14, n. 9, p. 5097-5103, 2014.
- [13] Lee, G.-H.; Yu, Y.-J.; Cui, X.; Petrone, N.; Lee, C.-H.; Choi, M. S.; Lee, D.-Y.; Lee, C.; Yoo, W. J.; Watanabe, K.; Taniguchi, T.; Nuckolls, C.; Kim, P.; Hone, J. Flexible and Transparent MoS<sub>2</sub> Field-Effect Transistors on Hexagonal Boron Nitride-Graphene Heterostructures. **ACS Nano**, v. 7, n. 9, p. 7931-7936, 2013.
- [14] Ozturk, B.; de-Luna-Bugallo, A.; Panaiteescu, E.; Chiaramonti, A. N.; Liu, F.; Vargas, A.; Jiang, X.; Kharche, N.; Yavuzcetin, O.; Alnaji, M.; Ford, M. J.; Lok, J.; Zhao, Y.; King, N.; Dhar, N. K.; Dubey, M.; Nayak, S. K.; Sridhar, S.; Kar, S. Atomically thin layers of B–N–C–O with tunable composition. **Science Advances**, v. 1, n. 6, 2015.
- [15] Sansone, G.; Maschio, L.; Usyat, D.; Schütz, M.; Karttunen, A. Toward an Accurate Estimate of the Exfoliation Energy of Black Phosphorus: A Periodic Quantum Chemical Approach. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 7, n. 1, p. 131-136, 2016.
- [16] Morales-Garcia, A.; Soares, A. L., Jr.; Dos Santos, E. C.; de Abreu, H. A.; Duarte, H. A. First-Principles Calculations and Electron Density Topological Analysis of Covellite (CuS). **Journal of Physical Chemistry A**, v. 118, n. 31, p. 5823-5831, 2014.

- [17] Li, Y.; Yang, Z.; Chen, Z.; Zhou, Z. Computational investigation on structural and physical properties of AlN nanosheets and nanoribbons. **J Nanosci Nanotechnol**, v. 10, n. 11, p. 7200-3, 2010.
- [18] Zhang, C.-w.; Wang, P.-j. Tuning electronic and magnetic properties of AlN nanosheets with hydrogen and fluorine: First-principles prediction. **Physics Letters A**, v. 375, n. 41, p. 3583-3587, 2011.
- [19] Zhang, C.-w.; Zheng, F.-b. First-Principles Prediction on Electronic and Magnetic Properties of Hydrogenated AlN Nanosheets. **Journal of Computational Chemistry**, v. 32, n. 14, p. 3122-3128, 2011.
- [20] Kumar, P.; Wade, A.; Smith, L. M.; Jackson, H. E.; Yarrison-Rice, J. M.; Choi, Y. J.; Park, J. G. Photocurrent spectroscopy of single CdS nanosheets: Valence band structure and two photon absorption. **Applied Physics Letters**, v. 98, n. 14, 2011.
- [21] Mandi, M. A.; Hassan, J. J.; Ng, S. S.; Hassan, Z. Growth of CdS nanosheets and nanowires through the solvothermal method. **Journal of Crystal Growth**, v. 359, p. 43-48, 2012.
- [22] Montazeri, M.; Smith, L. M.; Jackson, H. E.; Yarrison-Rice, J. M.; Choi, Y. J.; Park, J. G. Raman stress mapping of CdS nanosheets. **Applied Physics Letters**, v. 95, n. 8, 2009.
- [23] Zhang, C. W.; Yan, S. S.; Wang, P. J.; Li, P.; Zheng, F. B. First-principles study on the electronic and magnetic properties of hydrogenated CdS nanosheets. **Journal of Applied Physics**, v. 109, n. 9, 2011.
- [24] Ding, Y.; Wang, Y. L. Electronic structures of zigzag SiC nanoribbons with asymmetric hydrogen-terminations. **Applied Physics Letters**, v. 101, n. 1, 2012.
- [25] Lin, S. S. Light-Emitting Two-Dimensional Ultrathin Silicon Carbide. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, n. 6, p. 3951-3955, 2012.
- [26] Ansari, R.; Rouhi, S.; Mirnezhad, M.; Aryayi, M. Stability characteristics of single-layered silicon carbide nanosheets under uniaxial compression. **Physica E-Low-Dimensional Systems & Nanostructures**, v. 53, p. 22-28, 2013.
- [27] Zhang, C. W.; Zheng, F. B.; Wang, P. J.; Li, F.; Li, P. First-principles study on ferromagnetism in two-dimensional ZnO nanosheet. **Chemical Physics Letters**, v. 548, p. 60-63, 2012.
- [28] Li, F.; Zhang, C. W.; Zhao, M. W. Magnetic and optical properties of Cu-doped ZnO nanosheet: First-principles calculations. **Physica E-Low-Dimensional Systems & Nanostructures**, v. 53, p. 101-105, 2013.
- [29] Qin, G. P.; Wang, X. Q.; Zheng, J.; Kong, C. Y.; Zeng, B. First-principles investigation of the electronic and magnetic properties of ZnO nanosheet with intrinsic defects. **Computational Materials Science**, v. 81, p. 259-263, 2014.
- [30] Krainara, N.; Limtrakul, J.; Illas, F.; Bromley, S. T. Structural and electronic bistability in ZnS single sheets and single-walled nanotubes. **Physical Review B**, v. 83, n. 23, 2011.
- [31] Krainara, N.; Limtrakul, J.; Illas, F.; Bromley, S. T. Magic Numbers in a One-Dimensional Nanosystem: ZnS Single-Walled Nanotubes. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, n. 44, p. 22908-22914, 2013.
- [32] Selvam, N. C. S.; Kumar, R. T.; Kennedy, L. J.; Vijaya, J. J. Comparative study of microwave and conventional methods for the preparation and optical properties of novel Mg-O-

micro and nano-structures. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, n. 41, p. 9809-9815, 2011.

[33] Zhang, Y. G.; He, H. Y.; Pan, B. C. Structural Features and Electronic Properties of MgO Nanosheets and Nanobelts. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, n. 43, p. 23130-23135, 2012.

[34] Zhu, K. K.; Hua, W. M.; Deng, W.; Richards, R. M. Preparation of MgO Nanosheets with Polar (111) Surfaces by Ligand Exchange and Esterification - Synthesis, Structure, and Application as Catalyst Support. **European Journal of Inorganic Chemistry**, n. 17, p. 2869-2876, 2012.

[35] Evans, H. T.; Konnert, J. A. Crystal-structure refinement of covellite. **American Mineralogist**, v. 61, n. 9-10, p. 996-1000, 1976.

[36] Rosso, K. M.; Hochella Jr, M. F. A UHV STM/STS and ab initio investigation of covellite {001} surfaces. **Surface Science**, v. 423, n. 2-3, p. 364-374, 1999.

[37] Freeman, C. L.; Claeysseens, F.; Allan, N. L.; Harding, J. H. Graphitic Nanofilms as Precursors to Wurtzite Films: Theory. **Physical Review Letters**, v. 96, n. 6, p. 066102, 2006.

[38] Tusche, C.; Meyerheim, H. L.; Kirschner, J. Observation of Depolarized ZnO(0001) Monolayers: Formation of Unreconstructed Planar Sheets. **Physical Review Letters**, v. 99, n. 2, p. 026102, 2007.

[39] Giannozzi, P.; Baroni, S.; Bonini, N.; Calandra, M.; Car, R.; Cavazzoni, C.; Ceresoli, D.; Chiarotti, G. L.; Cococcioni, M.; Dabo, I.; Dal Corso, A.; de Gironcoli, S.; Fabris, S.; Fratesi, G.; Gebauer, R.; Gerstmann, U.; Gouguassis, C.; Kokalj, A.; Lazzeri, M.; Martin-Samos, L.; Marzari, N.; Mauri, F.; Mazzarello, R.; Paolini, S.; Pasquarello, A.; Paulatto, L.; Sbraccia, C.; Scandolo, S.; Sclauzero, G.; Seitsonen, A. P.; Smogunov, A.; Umari, P.; Wentzcovitch, R. M. QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. **Journal of Physics-Condensed Matter**, v. 21, n. 39, 2009.

[40] Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. Generalized gradient approximation made simple. **Physical Review Letters**, v. 77, n. 18, p. 3865-3868, 1996.

[41] Vanderbilt, D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. **Physical Review B**, v. 41, n. 11, p. 7892-7895, 1990.

[42] Monkhorst, H. J.; Pack, J. D. Special points for brillouin-zone integrations. **Physical Review B**, v. 13, n. 12, p. 5188-5192, 1976.

[43] Banerjee, N.; Krupanidhi, S. B. Synthesis and structural characterization of two-dimensional hierarchical covellite nano-structures. **Materials Chemistry and Physics**, v. 137, n. 2, p. 466-471, 2012.

[44] Du, Y.; Yin, Z.; Zhu, J.; Huang, X.; Wu, X.-J.; Zeng, Z.; Yan, Q.; Zhang, H. A general method for the large-scale synthesis of uniform ultrathin metal sulphide nanocrystals. **Nat Commun**, v. 3, p. 1177, 2012.

[45] Bayliss, P. Crystal-structure refinement of a weakly anisotropic pyrite. **American Mineralogist**, v. 62, n. 11-1, p. 1168-1172, 1977.

[46] Goh, S. W.; Buckley, A. N.; Lamb, R. N. Copper(II) sulfide? **Minerals Engineering**, v. 19, n. 2, p. 204-208, 2006.

[47] Schmokel, M. S.; Bjerg, L.; Cenedese, S.; Jorgensen, M. R. V.; Chen, Y.-S.; Overgaard, J.; Iversen, B. B. Atomic properties and chemical bonding in the pyrite and marcasite

polymorphs of FeS<sub>2</sub>: a combined experimental and theoretical electron density study. **Chemical Science**, v. 5, n. 4, p. 1408-1421, 2014.

[48] Aray, Y.; Rodriguez, J.; Vega, D.; Rodriguez-Arias, E. N. Correlation of the topology of the electron density of pyrite-type transition metal sulfides with their catalytic activity in hydrodesulfurization. **Angewandte Chemie-International Edition**, v. 39, n. 21, p. 3810-+, 2000.

[49] Liang, W.; Whangbo, M. H. Conductivity anisotropy and structural phase-transition in covellite CuS. **Solid State Communications**, v. 85, n. 5, p. 405-408, 1993.

[50] Kumar, P.; Nagarajan, R.; Sarangi, R. Quantitative X-ray absorption and emission spectroscopies: electronic structure elucidation of Cu<sub>2</sub>S and CuS. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 1, n. 13, p. 2448-2454, 2013.

[51] Mori-Sánchez, P.; Pendás, A. M.; Luña, V. A Classification of Covalent, Ionic, and Metallic Solids Based on the Electron Density. **Journal of the American Chemical Society**, v. 124, n. 49, p. 14721-14723, 2002.

[52] Miro, P.; Ghorbani-Asl, M.; Heine, T. Two Dimensional Materials Beyond MoS<sub>2</sub> : Noble-Transition-Metal Dichalcogenides. **Angewandte Chemie-International Edition**, v. 53, n. 11, p. 3015-3018, 2014.

[53] Zibouche, N.; Philipsen, P.; Heine, T.; Kuc, A. Electron transport in MoWSeS monolayers in the presence of an external electric field. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 16, n. 23, p. 11251-11255, 2014.

[54] Zibouche, N.; Philipsen, P.; Kuc, A.; Heine, T. Transition-metal dichalcogenide bilayers: Switching materials for spintronic and valleytronic applications. **Physical Review B**, v. 90, n. 12, p. 125440, 2014.

[55] Heine, T. Transition Metal Chalcogenides: Ultrathin Inorganic Materials with Tunable Electronic Properties. **Accounts of Chemical Research**, v. 48, n. 1, p. 65-72, 2015.

[56] Murali, B.; Parui, J.; Chandan, K. G.; Mayoori, A.; Krupanidhi, S. B. Synthesis of CuS Nanoplates and Self-Assembled Hierarchical Architectures by Solvothermal Method. **Advanced Science, Engineering and Medicine**, v. 5, n. 2, p. 105-111, 2013.

[57] Chaki, S. H.; Tailor, J. P.; Deshpande, M. P. Covellite CuS - Single crystal growth by chemical vapour transport (CVT) technique and characterization. **Mater. Sci. Semicond. Process**, v. 27, p. 577-585, 2014.

[58] Urbanova, M.; Kupcik, J.; Bezdecka, P.; Subrt, J.; Pola, J. Room-temperature sulfidation of copper nanoparticles with sulfur yielding covellite nanoparticles. **C. R. Chim.**, v. 15, n. 6, p. 511-516, 2012.

[59] Maji, S. K.; Mukherjee, N.; Dutta, A. K.; Srivastava, D. N.; Paul, P.; Karmakar, B.; Mondal, A.; Adhikary, B. Deposition of nanocrystalline CuS thin film from a single precursor: Structural, optical and electrical properties. **Materials Chemistry and Physics**, v. 130, n. 1-2, p. 392-397, 2011.

[60] Ishii, M.; Shibata, K.; Nozaki, H. Anion Distributions and Phase Transitions in CuS<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub>(x = 0-1) Studied by Raman Spectroscopy. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 105, n. 2, p. 504-511, 1993.

[61] Koch, W; Hothausen, M. **A Chemist's Guide to Density Functional Theory**. Weinheim: Wiley-VCH, 2001.

[62] Los, J. H.; Zakharchenko, K. V.; Katsnelson, M. I.; Fasolino, A. Melting temperature of graphene. **Physical Review B**, v. 91, n. 4, p. 045415, 2015.

***Capítulo IV: Bornita – Cu<sub>5</sub>FeS<sub>4</sub> ou Cu<sub>8</sub>Fe<sub>4</sub>S<sub>8</sub>.***

# BULKS E SUPERFÍCIES

## 4.1. INTRODUÇÃO

A bornita é um dos minerais detectados na superfície da calcopirita durante o seu processo de lixiviação na extração de cobre.<sup>[1, 2]</sup> Também é denominada de fase deficiente em ferro, pois apresenta uma menor proporção de Fe/Cu comparada a calcopirita. No processo de lixiviação, observa-se uma diminuição dramática na taxa de obtenção de cobre e o seu mecanismo ao nível molecular não é bem entendido. Compreender a estrutura eletrônica do *bulk* e superfícies da bornita é importante na proposta de um mecanismo para o processo de lixiviação.

*Low*<sup>[3, 4]</sup>, *high*<sup>[3]</sup> e *intermediate*<sup>[5]</sup> são as denominações dadas aos três polimorfos da bornita. Essas têm formas estáveis nas temperaturas: abaixo de 200 °C, acima de 265 °C e entre essas duas temperaturas, respectivamente. Os polimorfos *high* e *intermediate* cristalizam no sistema cúbico de grupo espacial *Fm-3m*, com vetor de rede 5,50 Å e 10,981 Å, respectivamente.

A bornita *low* é a modificação cristalina observada naturalmente<sup>[6]</sup>, ordena-se no sistema ortorrômbico (pseudotetragonal) de simetria *Pbca* com parâmetros de rede,  $a = 10,950(1)$  Å,  $b = 21,862(2)$  Å e  $c = 10,950(1)$  Å<sup>[3, 4]</sup>, contendo dezesseis unidades  $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$  na célula unitária. São localizados dois tipos de domínios dentro da célula: esfalerita e antifluotita<sup>[6-11]</sup>, em que, nesse último, todos os sítios metálicos encontram-se ocupados e, no primeiro, existem quatro vacâncias na célula. Os átomos de enxofre têm um arranjo próximo ao empacotamento cúbico e os centros metálicos ocupam os interstícios nesse arranjo, com geometrias tetraédricas ou trigonais distorcidas. A unidade assimétrica contém 12 posições distintas para os metais (com proporção 1:5 de átomos de Fe/Cu) e 8 para os átomos de enxofre. Coordenação tetraédrica de menor distorção são regularmente observadas para átomos de Fe em sulfetos minerais, contrariamente aos átomos de Cu que são frequentemente encontrados em arranjos distorcidos.<sup>[3]</sup> Numerados de 1 a 12 os sítios metálicos na unidade assimétrica, as posições M(4) e M(5) são sugeridas por Koto e Morimoto<sup>[3]</sup> como as mais prováveis de ocupação dos átomos de Fe (Figura 4.1a), pois têm geometrias mais regulares, os demais dez sítios metálicos seriam preenchidos pelos átomos de Cu. Experimentos de difração de nêutrons realizados por Collins *et al.*<sup>[4]</sup> mostram que estatisticamente existem outros seis pares de ocupação para os átomos de Fe. No entanto, os autores

ressaltam que as posições sugeridas por Koto e Morimoto resulta no melhor ajuste do difratograma.

A bornita *low* é classificada como semicondutora, ainda que não exista informação direta acerca da transição eletrônica entre banda de valência e condução (*gap*). A dificuldade de uma medida acurada dessa propriedade está integrada a ausência de um material puro, pois, normalmente, os sulfetos minerais estão associados a outros minerais na natureza; por exemplo, pirita, calcopirita, arsenopirita, calcocita, entre outros.<sup>[12]</sup> Considerando as semelhanças geométricas que os centros metálicos têm comparativamente a calcopirita e a digenite, assume-se que o *gap* é próximo de 1 eV<sup>[9, 13, 14]</sup>. Em estudo recente com nanopartículas sintetizadas da bornita *low*, Wiltrot *et al.*<sup>[15]</sup> determinaram um *gap* direto de 0,86 eV.

Medidas de susceptibilidade magnética mostram que a bornita ordena-se de forma antiferromagnética abaixo de 76 K. Entre as temperaturas 6 e 10 K, dados de espectroscopia Mössbauer<sup>[4, 7, 11, 16]</sup> e difração de nêutrons<sup>[4]</sup> sugerem uma segunda transição magnética. Collins *et al.*<sup>[4]</sup> atribuem a uma troca de direção na rotação do spin eletrônico e Townsend *et al.*<sup>[7]</sup> baseiam seus argumentos em domínios com deficiência de metal nos cristais (variação na estequiometria). Jagadeesh *et al.*<sup>[16]</sup> sugerem a flutuação de carga nos átomos de ferro e cobre ( $\text{Fe}^{3+} \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Cu}^+ \leftrightarrow \text{Cu}^{2+}$ ) para explicar a segunda transição. Ao considerar o balanço eletrônico nesse mineral, em 1981, com medidas eletroquímicas e espectroscopia Mössbauer, realizadas por Shemilt *et al.*<sup>[8]</sup> e Jagadeesh *et al.*,<sup>[16]</sup> respectivamente, a configuração de valência flutuante é apresentada como a maior evidência. No entanto, através dos resultados de difração de nêutrons e espectroscopia Mössbauer, Collins *et al.*<sup>[4]</sup> concluem que os estados de oxidação +1 e +3 são os corretos para os átomos de cobre e ferro<sup>[17]</sup>, nessa ordem. Em 2002, com o uso de espectroscopia de absorção de raios X (XAS) van der Laan *et al.*<sup>[18]</sup> asseguram a existência apenas do estado de oxidação +1 nos átomos de cobre. Legitimando essa informação, por Ressonância Paramagnética de Elétrons (EPR), Borgheresi *et al.*<sup>[10, 11]</sup> excluem o estado de oxidação +2 nos átomos de cobre. Com os orbitais *d* totalmente preenchidos, configuração  $d^{10}$ , o alinhamento antiferromagnético dos elétrons ocorre nos átomos de ferro, com momentos de  $(4,4 \pm 0,3) \mu_B$  em cada átomo de ferro.<sup>[4]</sup>

Apesar da fórmula molecular mais tradicional da bornita ser  $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ , variações estequiométricas são comumente relatadas.<sup>[6-10, 16, 18]</sup> Um dos motivos é atribuído aos

diferentes domínios na cristalização, mostrado por imagens de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM).<sup>[19]</sup> Além disso, a média desses diferentes domínios faz com que desordens dos sítios metálicos sejam contabilizadas e diferentes balanços de cargas ocorram. Baseado nesse contexto, por simulação computacional, Ding *et al.*<sup>[19]</sup> propõem uma estrutura em que não haja desordem de Cu/Fe na estrutura cristalina e tenha a mais alta simetria. Eles chegam à relação estequiométrica Cu<sub>8</sub>Fe<sub>4</sub>S<sub>8</sub> como a mais apropriada da bornita ordenada, de grupo espacial F $\bar{4}3m$  (No. 216) e parâmetro de rede igual a 10,71 Å. A unidade assimétrica é composta por seis átomos: dois de cobre, um de ferro e três de enxofre, com um total de 80 átomos na célula unitária.

As maiores questões que circundam a bornita estão relacionadas à ordenação dos átomos de Cu/Fe e a incerteza na atribuição dos estados de valência desses metais. Por simulação computacional baseado na Teoria do Funcional de Densidade (DFT), este trabalho tem como objetivoclarear os pontos supracitados e ter maiores informações para uma proposta de um mecanismo de lixiviação de sulfetos minerais, através da elucidação da natureza da ligação química, das propriedades estruturais, eletrônicas e locais das duas propostas de arranjo na bornita *low*: Cu<sub>5</sub>FeS<sub>4</sub> (ortorrômbica) e Cu<sub>8</sub>Fe<sub>4</sub>S<sub>8</sub> (cúbica).

## 4.2. METODOLOGIA

Cálculos da energia eletrônica foram realizados sob formalismo da teoria do funcional de densidade (DFT) usando o funcional de troca-correlação PBE<sup>[20]</sup> como implementado no pacote computacional QUANTUM ESPRESSO.<sup>[21]</sup> Os elétrons do caroço são descritos por pseudopotenciais *ultrasoft* considerando as configurações de valência Cu 3d<sup>9.5</sup> 4s<sup>1.5</sup> 4p<sup>0.0</sup>, Fe 3s<sup>2.0</sup> 3p<sup>6.0</sup> 3d<sup>6.0</sup> 4s<sup>2.0</sup> 4p<sup>0.0</sup> e S 3s<sup>2.0</sup> 3p<sup>4.0</sup>. Os elétrons de valência são explicitamente tratados pelas ondas planas com *cutoff* de 80 Ry (640 Ry é usado para densidade de carga). Integrais da primeira zona de Brillouin são aproximadas usando o esquema de Monkhorst e Pack,<sup>[22]</sup> e as energias são convergidas com respeito a malha de densidade de pontos *k* 2x2x2 e 1x1x1 (ponto gama) para as estruturas Cu<sub>8</sub>Fe<sub>4</sub>S<sub>8</sub> e Cu<sub>5</sub>FeS<sub>4</sub>, respectivamente. Essas malhas levam a precisão de 1 mRy.atomo<sup>-1</sup> no cálculo da energia total.

Nas superfícies relaxadas do sistema Cu<sub>5</sub>FeS<sub>4</sub>, os parâmetros de rede foram mantidos constantes e as posições atômicas foram completamente otimizadas usando o

algoritmo quase-newton BFGS, com critérios de tolerância na energia e força de  $10^{-4}$  Ry e  $10^{-3}$  Ry Bohr $^{-1}$ , respectivamente. Foi utilizado um critério de energia de corte de 80 Ry ( e para a densidade de carga o valor de 640Ry) e amostragem de pontos k 1x1x1.

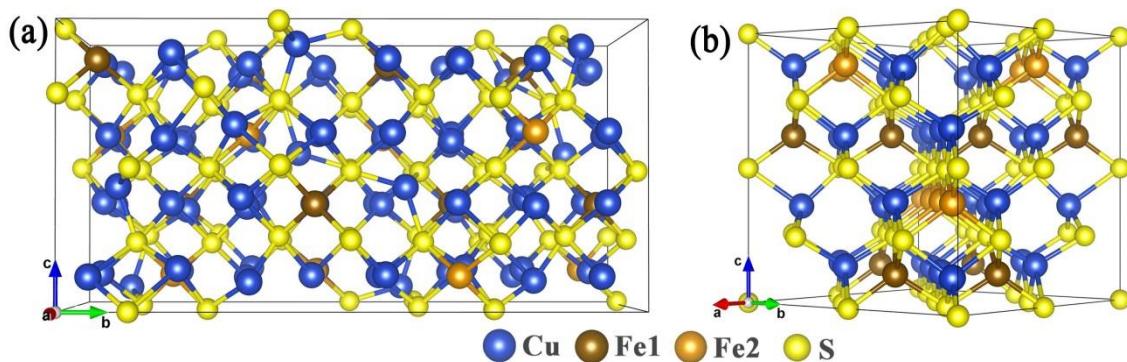
Análise topológica QTAIM e ELF foram realizadas no presente estudo para investigar as características das ligações dos dois modelos da bornita. O cálculo da densidade eletrônica total, cálculos no ponto foram realizados a partir das configurações estruturais otimizadas. A análise QTAIM foi realizada usando o código CRITIC2<sup>[23, 24]</sup> e o cálculo de ELF foi calculado usando o pacote de programas QUANTUM ESPRESSO.<sup>[21]</sup> Os programas XCRYSDEN<sup>[25]</sup> e VESTA<sup>[26]</sup> foram usados na criação das imagens e visualização gráfica de resultados.

## 4.3. RESULTADOS E DISCUSSÕES.

### 4.3.1. BULK

Em nossa simulação não é possível contemplar ocupação fracionada em um mesmo modelo, por isso é necessário criar diferentes modelos em que exista completa ocupação dos átomos nas suas posições espaciais na célula unitária. Baseado nos resultados de difração de nêutrons por Collins *et al.*,<sup>[4]</sup> os sete diferentes modelos com maior probabilidade de ocorrência foram investigados. A partir dos doze sítios metálicos da unidade assimétrica, com numeração de 1 a 12 equivalentes as denominadas por Koto e Morimoto<sup>[3]</sup> em seu trabalho, duas dessas posições são atribuídos aos átomos de ferro e os outros dez a átomos de cobre em cada modelo. Na figura S4.1 estão os resultados das energias relativas de cálculos no ponto em função das diferentes posições assumidas pelos átomos de ferro e, consequentemente, os átomos de cobre. Nota-se que quando os átomos de ferro estão nas posições M(4) e M(5), o modelo é energeticamente favorável em pelo menos 30 kcal mol $^{-1}$  que os outros seis modelos. Esse resultado está de acordo com as propostas de Koto e Morimoto<sup>[3]</sup> e Collins *et al.*<sup>[4]</sup> mencionados na introdução deste capítulo. A partir desse ponto no texto é assumido como a célula unitária de Cu<sub>5</sub>FeS<sub>4</sub>, o modelo com átomos de ferro em Fe(4) e Fe(5) e cobre nas outras dez posições na unidade assimétrica (figura 4.1a).

Resultados experimentais mostram que a bornita é um sistema antiferromagnético,<sup>[4, 7, 11, 16]</sup> sendo tal comportamento atribuído aos átomos de ferro. Esses estariam organizados em camadas alternadas de *spin down* e *spin up*, denominados aqui como Fe1 e Fe2, respectivamente. Segundo Collins *et al.*,<sup>[4]</sup> essas camadas estão arranjadas ao longo do eixo cristalográfico *b*. Confirmado tal fato, dois modelos com camadas alternadas de polarização de *spin* foram investigados, ao longo do eixo *b* e *c*. A densidade de estados projetados (PDOS) em ambos os modelos de Cu<sub>5</sub>FeS<sub>4</sub> são semelhantes, mostrados nas figuras S4.2a e S4.2b. No entanto, a distribuição eletrônica dos átomos de Fe1 e Fe2 dispostos alternadamente ao longo do eixo *c* é energeticamente mais estável em 0,1 kcal.mol<sup>-1</sup>. Esse arranjo estrutural foi investigado segundo as propriedades estruturais, eletrônicas, mecânicas e de ligações, sua célula unitária é mostrada na figura 4.1a. No caso de Cu<sub>8</sub>Fe<sub>4</sub>S<sub>8</sub>, as camadas alternadas com átomos de ferro também estão ao longo do eixo cristalográfico *c*, e sua célula unitária investigada é destaque na figura 4.1b.



**Figura 4.1:** (a) Célula unitária ortorrômbica otimizada (Cu<sub>5</sub>FeS<sub>4</sub>), com os átomos de ferro nas posições Fe(4) e Fe(5) da unidade assimétrica. (b) Célula unitária cúbica otimizada (Cu<sub>8</sub>Fe<sub>4</sub>S<sub>8</sub>) proposta teórica de Ding *et al.*. Esferas azuis e amarelas são os átomos de cobre e enxofre respectivamente, e marrom claro e escuro são átomos de ferro com magnetização de spin opostas.

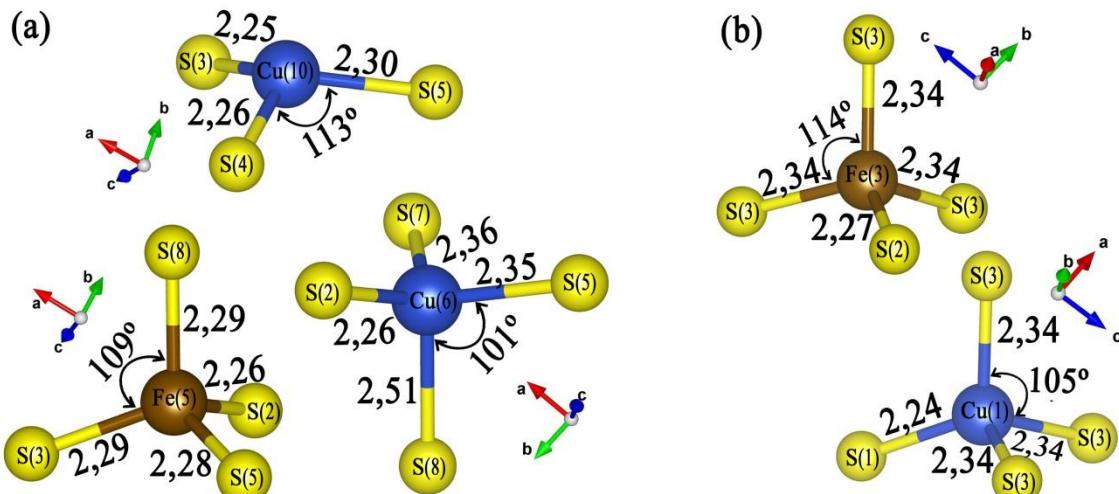
Nos cálculos com *spin* polarizado de Cu<sub>5</sub>FeS<sub>4</sub> e Cu<sub>8</sub>Fe<sub>4</sub>S<sub>8</sub> as posições atômicas e parâmetros da rede foram relaxados durante o processo de otimização. As propriedades estruturais calculadas foram comparadas aos valores de referências das duas fórmulas estruturais, sendo esses resultados encontrados na tabela 4.1. Os parâmetros de rede de Cu<sub>5</sub>FeS<sub>4</sub> são sub- e superestimados com o maior desvio de 0,239 Å no parâmetro de rede *a*. Em Cu<sub>8</sub>Fe<sub>4</sub>S<sub>8</sub> todos os valores são superestimados, em até 0,106 Å relativo ao eixo cristalográfico *c*. Praticamente todas as distâncias de ligação têm desvios menores que 0,05 Å, em ambas as estruturas (tabelas S4.1 e S4.2), reafirmando a acurada descrição estrutural na metodologia utilizada.

Baseado na unidade assimétrica de  $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ , dez dos sítios metálicos assumem geometrias tetraédricas distorcidas, os outros dois centros, Cu(10) e Cu(12), têm arranjos piramidal trigonal distorcidos. Na figura 4.2a são mostradas alguns desses arranjos. Nota-se que os átomos de ferro têm distâncias de ligações Fe–S mais similares e ângulos mais próximos de  $109^\circ$ , a conferir arranjos tetraédricos mais regulares quando comparados aos átomos de cobre. Geometrias tetraédricas distorcidas dos átomos de cobre mostram que uma das quatro ligações Cu–S é consideravelmente maior (média de 2,53 Å), indicando que os ambientes químicos serão semelhantes aos átomos de cobre em arranjo piramidal trigonal distorcido. Todos os átomos de ferro e cobre em  $\text{Cu}_8\text{Fe}_4\text{S}_8$  têm arranjos tetraédricos distorcidos, como destacado na figura 4.2b.

**Tabela 4.1:** Parâmetros de referência estruturais das células unitárias  $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$  e  $\text{Cu}_8\text{Fe}_4\text{S}_8$  com os respectivos desvios usando o funcional de troca-correlação PBE e pseudopotencial *ultrasoft*. Todos os valores estão em Angstrom.

	$\text{Cu}_5\text{FeS}_4$		$\text{Cu}_8\text{Fe}_4\text{S}_8$	
	Experimental <sup>[3]</sup>	Desvio <sup>†</sup>	Teórico <sup>[19]</sup>	Desvio <sup>†</sup>
<b>a (Å)</b>	10,950	-0,239	10,710	0,091
<b>b (Å)</b>	21,862	0,198	10,710	0,091
<b>c (Å)</b>	10,950	-0,075	10,710	0,106
<b>V (Å<sup>3</sup>)</b>	2621	-52	1228	33

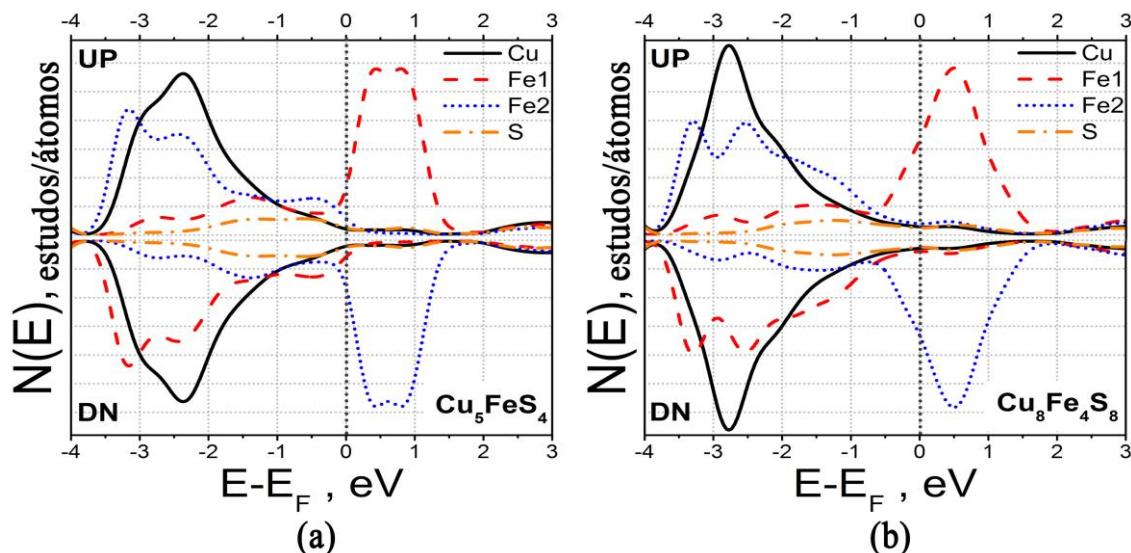
<sup>†</sup> Desvio é a diferença entre o valor teórico e de referência.



**Figura 4.2:** (a) Arranjos tetraédricos e piramidal trigonal dos sítios metálicos na estrutura  $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$  e (b) tetraédricos dos sítios metálicos em  $\text{Cu}_8\text{Fe}_4\text{S}_8$ . Esferas azuis e amarelas são os átomos de cobre e enxofre respectivamente, e marrom claro e escuro são átomos de ferro com magnetização de spin opostas. Todas as distâncias estão em Å.

Os cálculos PDOS de  $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$  e  $\text{Cu}_8\text{Fe}_4\text{S}_8$  indicam o comportamento metálico em ambos os sistemas (figura 4.3). O mesmo comportamento é descrito por Deng *et al.*<sup>[27]</sup> no estudo do polimorfo natural *high* da bornita através de cálculos DFT. Em

ambas as estruturas, os orbitais *d* dos átomos de ferro e cobre, e os orbitais *p* dos átomos de enxofre têm maiores contribuições ao nível de Fermi. Os átomos de cobre e enxofre têm maior densidade de estados na banda de valência, sugerindo a completa ocupação dos orbitais,  $d^{10}$  e  $p^6$  respectivamente. Os arranjos distorcidos: tetraédrico e piramidal trigonal em  $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ , supracitados, fazem com que os átomos de cobre tenham ambientes químicos semelhantes, coerentes com o estado de oxidação +1, conforme análise do PDOS. Os orbitais *d* dos átomos de ferro têm ocupação fracionada, com estados abaixo e acima do nível de Fermi. A integração até o nível de Fermi indica que cada átomo de ferro em  $\text{Cu}_8\text{Fe}_4\text{S}_8$  (figura 4.3b) tem um elétron a mais que os mesmos em  $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$  (figura 4.3a), assumindo assim os estados de oxidação +2 e +3, respectivamente.

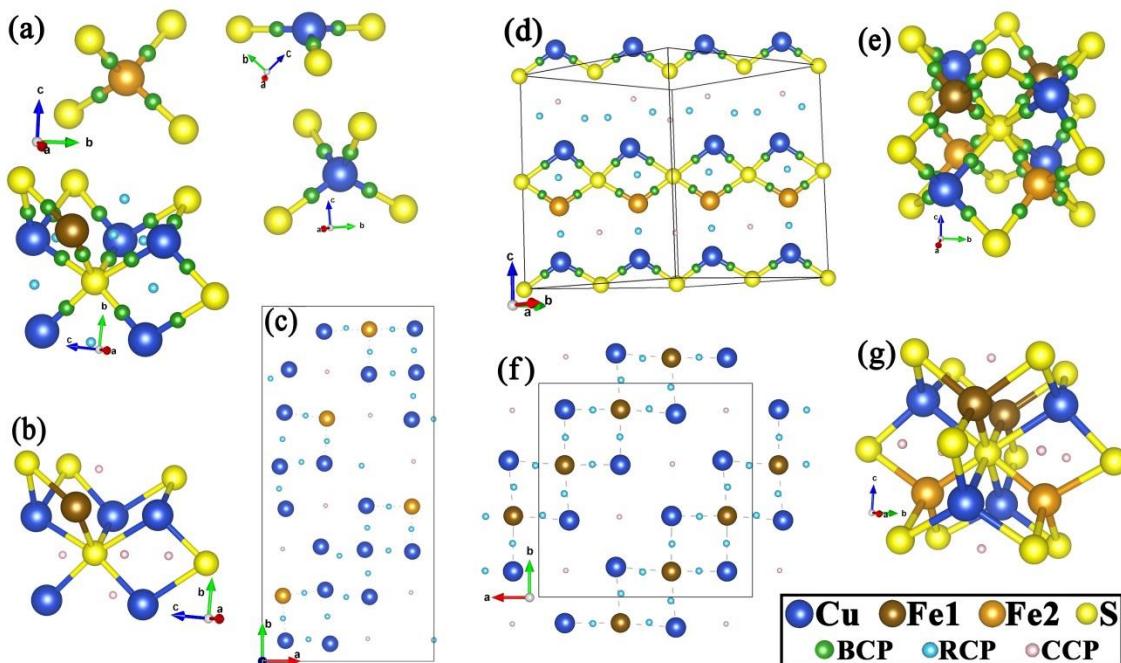


**Figura 4.3:** Densidade de estados projetados (PDOS) sobre os átomos ordenados na estrutura (a)  $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$  e (b)  $\text{Cu}_8\text{Fe}_4\text{S}_8$ . UP e DN significam elétrons com spin alfa e spin beta, respectivamente.

Nas análises das ligações químicas foram aplicadas as abordagens por análise topológica da densidade eletrônica e função de localização de elétrons. Todos os pontos críticos e seus detalhes referentes às estruturas  $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$  e  $\text{Cu}_8\text{Fe}_4\text{S}_8$  são encontrados nas tabelas S4.3 e S4.4, respectivamente. Na figura 4.4 alguns dos pontos críticos das duas estruturas são destacados. Na tabela 4.2 é mostrado o intervalo de densidade ( $\rho$ ) e os respectivos valores da concentração ou depressão de densidade (Laplaciano -  $\nabla^2\rho$ ) nos pontos críticos de ligação, assim como o significado químico da ligação. Ambos os sistemas apresentam valores de  $\rho$  e  $\nabla^2\rho$  similares e comparáveis aos relatados em estudos de outros sulfetos minerais.<sup>[28-30]</sup> As variações dos dois parâmetros supracitados

têm menores oscilações em Fe–S, indo de encontro aos tamanhos mais regulares dessas ligações e geometria dos átomos de ferro. Nota-se que todos os valores de  $\nabla^2\rho$  são positivos, o que evidencia a depressão de carga entre os dois pontos críticos de núcleo (NCP ou  $n$ ) ligados, indicando ligações metal-enxofre (M-S) de caráter iônico.

Embora Ding e colaboradores<sup>[19]</sup> afirmarem que, além das ligações M-S, a bornita é constituída por ligações M-M. Os resultados topológicos das ligações sugerem fortemente que não há formação de ligação metálica. Entre dois metais sempre é localizado um ponto crítico de anel (RCP), em destaque nas figuras 4.4c e 4.4f. Na escala mostrada nas imagens de ELF é evidente a baixa localização de elétrons entre os centros metálicos adjacentes, figura S4.3a e S4.3b, reiterando a ausência das ligações M-M. As demais imagens da figura S4.3 enfatizam o caráter eletrostático das ligações M-S. A maior ligação do arranjo tetraédrico distorcido Cu(6)–S(8) (figura S4.3c) revela topologia semelhante a região entre os átomos Cu(12) e S(2) do arranjo piramidal trigonal (figura S4.3d), com valores de aproximadamente 0,1 na escala do ELF. Esse resultado sugere que todos os átomos de cobre sentem um ambiente químico semelhante, como indicados na análise do PDOS.



**Figura 4.4:** Pontos críticos da (a, b e c)  $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$  e (d, e, f e g)  $\text{Cu}_8\text{Fe}_4\text{S}_8$  nas suas respectivas células unitárias. Esferas azuis e amarelas são os átomos de cobre e enxofre respectivamente, e marrom claro e escuro são átomos de ferro com magnetização de spin opostas. Pontos críticos: verde é ligação (BCP), azul claro é anel (RCP) e rosa é gaiola (CCP).

**Tabela 4.2:** Maiores e menores valores de densidade eletrônica  $\rho(r_c)$  e Laplaciano ( $\nabla^2\rho(r_c)$ ) nos pontos críticos de ligação (BCP ou  $b$ ) e seus respectivos significado químico (CHM).

<b>Cu<sub>5</sub>FeS<sub>4</sub></b>			<b>Cu<sub>8</sub>Fe<sub>4</sub>S<sub>8</sub></b>			<b>CHM</b>
<b>Tipo</b>	$\rho(r_c)$ $e a_0^{-3}$	$\nabla^2\rho(r_c)$ $e a_0^{-5}$	<b>Tipo</b>	$\rho(r_c)$ $e a_0^{-3}$	$\nabla^2\rho(r_c)$ $e a_0^{-5}$	
$b_3$	0,033	0,0701	$b_2$	0,039	0,0798	Cu-S
$b_{178}$	0,087	0,1647	$b_{98}$	0,085	0,1729	Cu-S
$b_{150}$	0,081	0,1297	$b_{27}$	0,069	0,1423	Fe-S
$b_{181}$	0,088	0,1648	$b_{108}$	0,090	0,1051	Fe-S

Na tabela 4.3 são apresentados os resultados de propriedades locais relacionadas às bacias atômicas ( $\Omega$ ). A maior fração de ocupação da célula unitária ( $f_\Omega$ ) está relacionada aos átomos de enxofre nas duas estruturas, pouco acima de 50% de ocupação, e o menor aos átomos de ferro, 15% em Cu<sub>8</sub>Fe<sub>4</sub>S<sub>8</sub> e apenas 7% em Cu<sub>5</sub>FeS<sub>4</sub>. O maior volume na bacia atômica do enxofre mostra que essa espécie está na forma reduzida, com carga de Bader negativa. Cargas positivas são obtidas nos centros metálicos, comprovando o caráter oxidado dessas espécies. Dada a semelhança das cargas em ambas as estruturas, os supracitados estado de oxidação (OS) +1 e -2 para os átomos de cobre e enxofre são confirmados. Bem como os respectivos OS +3 e +2 dos átomos de ferro em Cu<sub>5</sub>FeS<sub>4</sub> e Cu<sub>8</sub>Fe<sub>4</sub>S<sub>8</sub>, pois no primeiro os átomos de ferro transferem 0,1  $e^-$  a mais que os mesmos átomos da segunda estrutura aos sítios mais eletronegativos.

O grau de ionicidade ( $c$ ) de uma estrutura é determinado pela média das razões entre a carga topológica de Bader,  $Q(\Omega)$ , e o estado de oxidação nominal, OS( $\Omega$ ), mostrado na equação:  $c = 1/N \left[ \sum_{\Omega=1}^N (Q(\Omega)/OS(\Omega)) \right]$ .<sup>[31]</sup> Assumindo os estados de oxidação supracitados e as cargas de Bader mostradas na tabela 4.3, os valores do grau de ionicidade encontrados são 0,48 em Cu<sub>8</sub>Fe<sub>4</sub>S<sub>8</sub> e 0,47 em Cu<sub>5</sub>FeS<sub>4</sub>, atribuindo à bornita características intermediárias aos cristais covalentes e iônico. No entanto, comparados a outros sulfetos minerais, como a covelita ( $c = 0,39$ )<sup>[30]</sup> e a arsenopirita ( $c = 0,25$ )<sup>[32]</sup>, a bornita é considerada um sólido iônico.

As propriedades locais das bacias atômicas ( $\Omega$ ) ditam a característica mecânica global do sólido, como por exemplo, a compressibilidade ( $\kappa$ ) e o módulo de elasticidade ( $B = 1/\kappa$ ). Baseado nas equações 3.1.2, 3.1.3, 3.1.4 e 3.1.5 descritas no capítulo 3 seção

I (obtidas do trabalho de Pendás *et al.*)<sup>[33]</sup> é encontrado a compressibilidade total de  $10,7 \text{ TPa}^{-1}$  ( $B = 94 \text{ GPa}$ ) e  $11,5 \text{ TPa}^{-1}$  ( $B = 87 \text{ GPa}$ ) em  $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$  e  $\text{Cu}_8\text{Fe}_4\text{S}_8$ , respectivamente. Esses valores são próximos aos módulos de elasticidade encontrados na calcopirita (92,1 GPa – teórico<sup>[34]</sup>, e  $91 \pm 15 \text{ GPa}$  – experimental<sup>[35]</sup>) e covelita (79,5 GPa - teórico<sup>[30]</sup>, e  $89 \pm 10 \text{ GPa}$  - experimental<sup>[36]</sup>). Em ambos os arranjos o valor da compressibilidade total é numericamente semelhante aos apresentados nas bacias atômicas do enxofre e cobre,  $\kappa(\text{S}) \approx \kappa(\text{Cu}) \approx \kappa$ . A menor compressibilidade dos átomos de ferro é justificada por ser a espécie mais oxidada, levando a um menor raio iônico e, consequentemente, tem a sua classificação elementar como ácido duro, segundo a classificação de Pearson.<sup>[37, 38]</sup>

**Tabela 4.3:** Resultados da análise QTAIM com a compressibilidade partitionada em cada bacia atômica ( $\kappa_\Omega$ ), carga de Bader (Q) e volume das bacias nas estruturas  $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$  e  $\text{Cu}_8\text{Fe}_4\text{S}_8$ .  $\chi$  é o valor de eletronegatividade de Pauling e  $f_\Omega = V_\Omega / V$  é a fração de ocupação da célula unitária.

Bacia atômica ( $\Omega$ )	$\chi$	$\text{Cu}_5\text{FeS}_4$			$\text{Cu}_8\text{Fe}_4\text{S}_8$				
		$f_\Omega$	$\kappa_\Omega$ $\text{TPa}^{-1}$	Q $e$	$V_\Omega$ $(\text{u.a.})^3$	$f_\Omega$	$\kappa_\Omega$ $\text{TPa}^{-1}$	Q $e$	$V_\Omega$ $(\text{u.a.})^3$
Cu	1,9	0,41	10,8	0,50	88,7	0,34	11,7	0,51	89,3
Fe	1,8	0,07	8,5	0,86	80,8	0,15	9,8	0,76	80,4
S	2,6	0,52	10,9	-0,93	140,5	0,51	11,9	-0,99	137,1
<b>Total</b>			10,7				11,5		

#### 4.3.2. SUPERFÍCIES

No estudo das superfícies foram investigadas somente as clivagens da célula unitária  $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ . Primeiramente, o número elevado de átomos nas duas células unitárias aqui investigadas inviabilizou o estudo de ambas. Além deste fato, (1) os diferentes estados de oxidação dos átomos de ferro, (2) o relato da importância catalítica desse elemento em processos de superfícies desse mineral e (3) a distribuição eletrônica de  $\text{Cu}_8\text{Fe}_4\text{S}_8$  não representar a configuração ideal da sua forma nativa, foram os fatores que justificaram a escolha de  $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ .

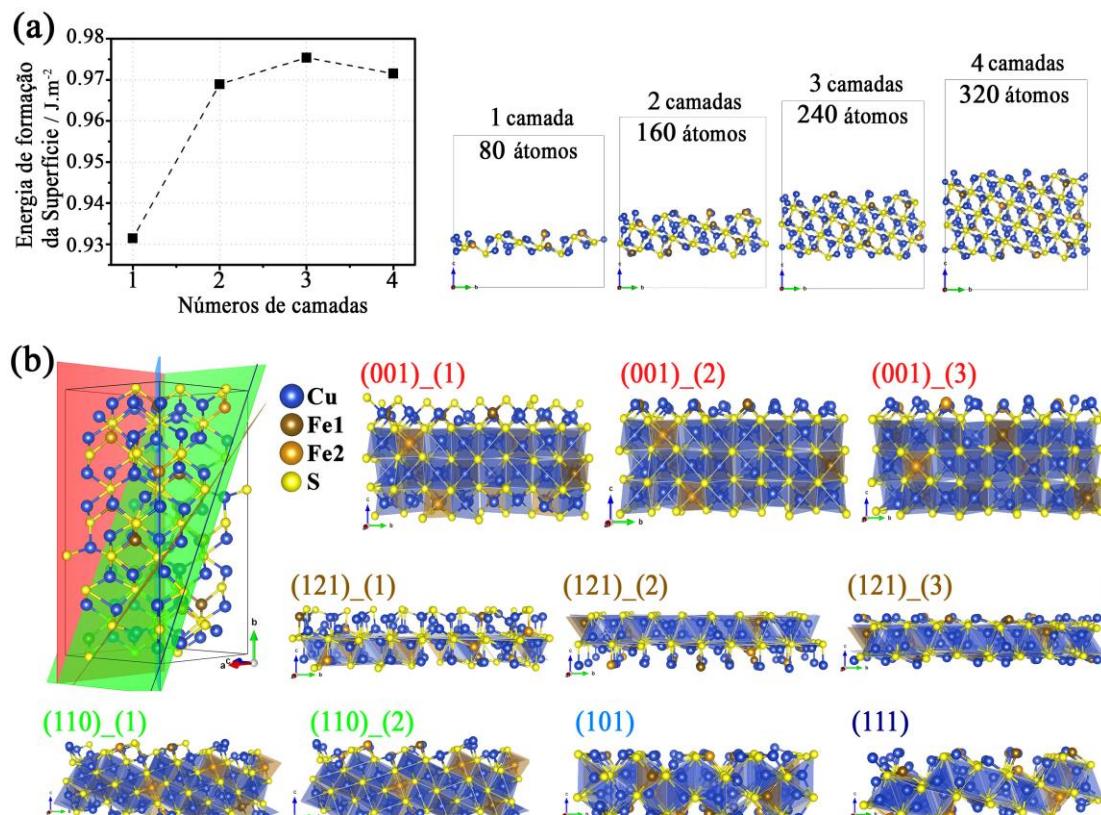
Não há clivagem preferencial na bornita.<sup>[39]</sup> Desta forma, diferentes planos de quebra foram explorados no estudo das superfícies. No entanto, antes, foi necessário verificar a espessura ideal para o modelo de *slab* que represente as superfícies da bornita. Baseado no plano (111) é encontrado a energia de formação de superfície por

unidade de área<sup>[40]</sup> convergida com duas camadas Cu<sub>5</sub>FeS<sub>4</sub> (160 átomos), em destaque na figura 4.5a. Assumindo os modelos de duas camadas, os planos (001), (121), (110), (101), (111) e as suas diferentes terminações atômicas possíveis foram preparados, esses estão na figura 4.5b.

As energias de superfície foram calculadas de acordo com a equação 4.1,<sup>[40]</sup>

$$\Delta E^n = (E^n - nE_{bulk}) / 2A \quad (4.1),$$

em que  $E_{bulk}$  é a energia de uma célula unitária do *bulk*, A é a área de superfície. A energia de clivagem ( $\Delta E_{cl}$ ) é calculada com o uso da energia de n-camada ( $E^n$ ) antes da relaxação, em um cálculo no ponto. A energia de superfície ( $\Delta E_{surf}$ ) é calculada com o uso de  $E^n$  após a relaxação. Na tabela 4.4 são apresentados os resultados da energia de clivagem de todas as superfícies investigadas e a energia de superfície das que apresentaram menor energia de quebra. Os parâmetros estruturais e as respectivas áreas são descritas na mesma tabela.



**Figura 4.5:** (a) Dependência da energia de superfície e o número de camadas na clivagem (111) de Cu<sub>5</sub>FeS<sub>4</sub>. (b) Superfícies iniciais da bornita (Cu<sub>5</sub>FeS<sub>4</sub>) com os seus respectivos índices de Miller, todas as visões das superfícies são laterais. Esferas azuis e amarelas são os átomos de cobre e enxofre respectivamente, e marrom claro e escuro são átomos de ferro com magnetização de spin opostos.

As menores energias de clivagem encontradas na tabela 4.4 ocorrem nos índices de Miller (121)<sub>(3)</sub> e (101). Essas duas superfícies foram submetidas ao processo de otimização das posições atômicas, cujos valores de  $\Delta E_{surf}$  são  $0,54 \text{ J.m}^{-2}$  e  $0,16 \text{ J.m}^{-2}$ , respectivamente. Usando metodologia computacional semelhante, os valores de  $\Delta E_{surf}$  aqui encontrados são menores comparados aos menores valores do plano (001) da arsenopirita<sup>[32]</sup> ( $1,05 \text{ J.m}^{-2}$ ) e pirita<sup>[41]</sup> ( $1,06 \text{ J.m}^{-2}$ ). Esse resultado é justificado pelo menor grau de ionicidade encontrado na bornita frente às duas estruturas referenciadas, levando ao menor gasto energético na quebra das ligações de caráter iônico para a formação dessas superfícies.

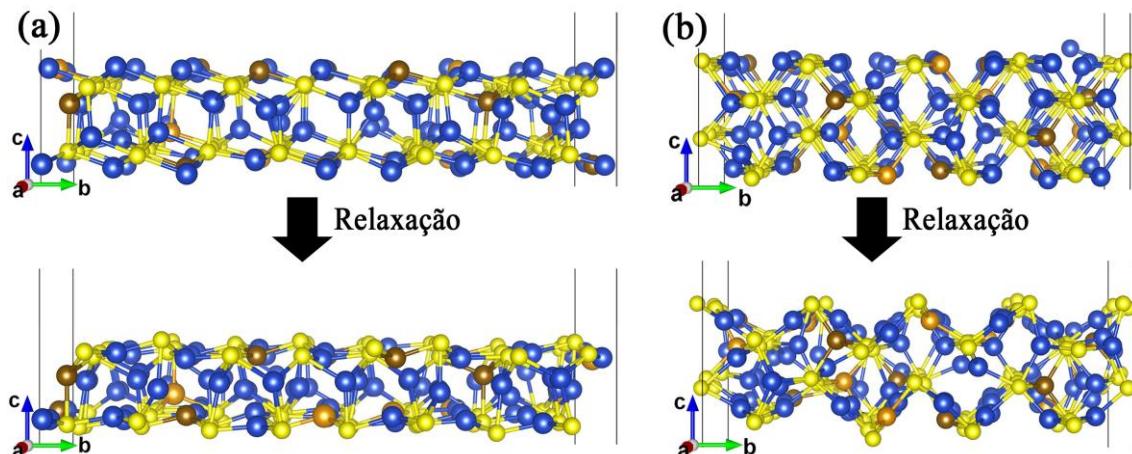
**Tabela 4.4:** Energias de clivagem ( $\Delta E_{cl}$ ) e de superfície ( $\Delta E$ ) envolvidas nos diferentes planos de clivagem da  $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$  e seus parâmetros estruturais.

Superfícies	$\Delta E_{cl}$	$\Delta E_{surf}$	$a$	$b$	$\gamma$	Área
	$\text{J.m}^{-2}$	$\text{J.m}^{-2}$	$\text{\AA}$	$\text{\AA}$	°	$\text{\AA}^2$
(001)	1	1,17	-			
	2	1,38	-	10,71	20,06	90,00
	3	1,38	-			214,9
<b>(121)</b>	1	1,44	-			
	2	1,85	-	15,26	26,83	90,50
	<b>3</b>	<b>0,61</b>	<b>0,16</b>			409,4
(110)	1	1,00	-	10,87	24,52	90,00
	2	0,98	-			266,7
<b>(101)</b>	<b>0,72</b>	<b>0,54</b>	15,26	22,06	90,00	336,7
(111)	0,97	-	15,26	24,52	107,85	356,3

O processo de relaxação atômica das superfícies (121)<sub>(3)</sub> e (101) são mostrados nas figuras 4.6a e S4.6b, respectivamente. Nas duas relaxações, os átomos de enxofre deslocam-se para superfície com arranjo mais simétrico e os sítios metálicos (principalmente os átomos de cobre) assumem posições mais centrais na camada de maneira desordenada, sugerindo a formação de ligações metálicas ( $\text{Cu}-\text{Cu} = 2,58 \text{ \AA}$  e  $\text{Cu}-\text{Fe} = 2,63 \text{ \AA}$ , na superfície (121)<sub>(3)</sub>). O *bulk* da calcocita ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) tem considerável semelhança com as estruturas observadas nessas relaxações. Estudo da dissolução da bornita realizado em 1977 empregando a técnica de voltametria cíclica, Rand<sup>[42]</sup> detecta a formação de uma camada durante o processo de redução, mostrado pelo pico catódico no primeiro ciclo bem definido no voltamograma, que é atribuído a fase  $\text{Cu}_2\text{S}$ . Rand propõe a reação de formação da calcocita através da equação:



O PDOS sobre os átomos das superfícies dos planos (121)<sub>(3)</sub> e (101) são mostrados na figura S4.4. Como encontrado na análise do *bulk* Cu<sub>5</sub>FeS<sub>4</sub>, as superfícies também apresentam caráter metálico e antiferromagnético. Acima do nível de Fermi é contabilizado um maior número de estados relacionados aos átomos de ferro, sugerindo que esse seja um sítio eletrofílico em processos reacionais de superfície. Abaixo do nível de Fermi existem estados relacionados a todos os átomos. Como os átomos de enxofre estão mais expostos à superfície, esses seriam preferencialmente centros nucleofílicos. Comparado aos estados dos átomos de ferro do *bulk*, nas duas superfícies observa-se que houve um pequeno preenchimento dos estados abaixo do nível de Fermi, sugerindo que os átomos de Fe<sup>3+</sup> estão reduzindo a Fe<sup>2+</sup>, assim reforçando a proposta de Rand em que há a saída da espécie Fe<sup>2+</sup> na dissolução da bornita (equação 4.2).



**Figura 4.6:** Superfícies da bornita otimizadas (a) (121)<sub>(3)</sub> e (b) (101). Esferas azuis e amarelas são os átomos de cobre e enxofre respectivamente, e marrom claro e escuro são átomos de ferro com magnetização de spin opostas.

#### 4.4. CONCLUSÕES

Segunda a proposta de numeração de Koto e Morimoto da unidade assimétrica de Cu<sub>5</sub>FeS<sub>4</sub>, foi mostrado pelo método DFT/ondas planas que as posições M(4) e M(5) assumidas pelos átomos de ferro e as demais (dez posições) por átomos de cobre resultam na estrutura de menor energia. A estrutura supracitada e a estrutura de Cu<sub>8</sub>Fe<sub>4</sub>S<sub>8</sub>, proposta por Ding *et al.*,<sup>[19]</sup> foram investigadas e comparadas como possíveis estruturas da bornita. Parâmetros estruturais de ambas estão em bom acordo com os valores dos dados das referências, desvios menores que 2%. Análise QTAIM indica que não há formação de ligação entre: Cu–Cu, Fe–Fe ou Cu–Fe, sendo confirmada pelo ELF. Somente pontos críticos de anel são encontrados entre dois centros metálicos.

Desta forma a bornita é um mineral formado por ligações M–S, sendo todas essas ligações de caráter iônico. Assim, reforçando a característica de sólido iônico, quando comparado a outros sulfetos minerais. Os cálculos de volume de cada bacia mostram que mais de 50% da célula são ocupados pelas bacias de enxofre, mas que a compressibilidade do *bulk* é governada pelas compressibilidades locais dos átomos de enxofre e cobre:  $\kappa \approx \kappa(S) \approx \kappa(Cu)$ . O modelo estrutural  $Cu_8Fe_4S_8$  não representa um bom modelo para distribuição eletrônica na forma nativa da bornita ( $Cu_5FeS_4$ ). A energia de clivagem foi estimada para diferentes superfícies e os menores valores foram encontrados para superfícies (121)<sub>(3)</sub> e (101). Na relaxação dessas duas superfícies os átomos de enxofre ficam mais expostos, e os resultados de PDOS indicam que esses átomos são centros nucleofílicos. Os estados acima do nível de Fermi são dominados por átomos de ferro, indicando o seu caráter eletrofílico. Esses indícios devem ser levados em conta na construção de modelos iniciais para investigar o processo de oxidação da bornita.

## MATERIAL ASSOCIADO

**Anexo 4** – São encontradas figuras e tabelas que complementam e fornecem algum grau de detalhamento de tópicos que foram discutidos ao longo deste capítulo.

## REFERÊNCIAS

- [1] Majuste, D.; Ciminelli, V. S. T.; Osseo-Asare, K.; Dantas, M. S. S.; Magalhaes-Paniago, R. Electrochemical dissolution of chalcopyrite: Detection of bornite by synchrotron small angle X-ray diffraction and its correlation with the hindered dissolution process. **Hydrometallurgy**, v. 111, p. 114-123, 2012.
- [2] Majuste, D.; Ciminelli, V. S. T.; Eng, P. J.; Osseo-Asare, K. Applications of in situ synchrotron XRD in hydrometallurgy: Literature review and investigation of chalcopyrite dissolution. **Hydrometallurgy**, v. 131, p. 54-66, 2013.
- [3] Koto, K.; Morimoto, N. Superstructure investigation of bornite,  $Cu_5FeS_4$ , by modified partial patterson function. **Acta Crystallographica Section B-Structural Science**, v. 31, n. SEP15, p. 2268-2273, 1975.
- [4] Collins, M. F.; Longworth, G.; Townsend, M. G. Magnetic-structure of bornite,  $Cu_5FeS_4$ . **Canadian Journal of Physics**, v. 59, n. 4, p. 535-539, 1981.
- [5] Kanazawa, Y.; Koto, K.; Morimoto, N. Bornite ( $Cu_5FeS_4$ ); stability and crystal structure of the intermediate form. **The Canadian Mineralogist**, v. 16, n. 3, p. 397-404, 1978.

- [6] Grguric, B. A.; Harrison, R. J.; Putnis, A. A revised phase diagram for the bornite-digenite join from in situ neutron diffraction and DSC experiments. **Mineralogical Magazine**, v. 64, n. 2, p. 213-231, 2000.
- [7] Townsend, M. G.; Gosselin, J. R.; Tremblay, R. J.; Ripley, L. G.; Carson, D. W.; Muir, W. B. Magnetic and mossbauer study of magnetic-ordering and vacancy clustering in Cu<sub>5</sub>FeS<sub>4</sub>. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 38, n. 10, p. 1153-1159, 1977.
- [8] Shemilt, J. M.; Steele, B. C. H.; Weston, J. E. Thermodynamics and mobility of copper in bornite (Cu<sub>5</sub>FeS<sub>4</sub>). **Solid State Ionics**, v. 2, n. 2, p. 73-85, 1981.
- [9] Harmer, S. L.; Pratt, A. R.; Nesbitt, H. W.; Fleet, M. E. Reconstruction of fracture surfaces on bornite. **Canadian Mineralogist**, v. 43, p. 1619-1630, 2005.
- [10] Borgheresi, M.; Bernardini, G. P.; Cipriani, C.; Di Benedetto, F.; Romanelli, M. Electron paramagnetic resonance and electron spin echo spectroscopy study of natural bornite. **Mineralogy and Petrology**, v. 85, n. 1-2, p. 3-18, 2005.
- [11] Borgheresi, M.; Di Benedetto, F.; Caneschi, A.; Pratesi, G.; Romanelli, M.; Sorace, L. An EPR and SQUID magnetometry study of bornite. **Physics and Chemistry of Minerals**, v. 34, n. 9, p. 609-619, 2007.
- [12] Bevilaqua, D.; Garcia, O., Jr.; Tuovinen, O. H. Oxidative dissolution of bornite by Acidithiobacillus ferrooxidans. **Process Biochemistry**, v. 45, n. 1, p. 101-106, 2010.
- [13] Shuey, R. T. **Semi-Conducting Ore Minerals**. Elsevier Scientific Publishing Company, 1975.
- [14] Li, D.; Bancroft, G. M.; Kasrai, M.; Fleet, M. E.; Feng, X. H.; Yang, B. X.; Tan, K. H. S. K-edge and L-edge XANES and electronic-structure of some copper sulfide minerals. **Physics and Chemistry of Minerals**, v. 21, n. 5, p. 317-324, 1994.
- [15] Wiltzout, A. M.; Freymeyer, N. J.; Machani, T.; Rossi, D. P.; Plass, K. E. Phase-selective synthesis of bornite nanoparticles. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, n. 48, p. 19286-19292, 2011.
- [16] Jagadeesh, M. S.; Nagarathna, H. M.; Montano, P. A.; Seehra, M. S. Magnetic and mossbauer studies of phase-transitions and mixed valences in bornite (Cu<sub>4.5</sub>Fe<sub>1.2</sub>S<sub>4.7</sub>). **Physical Review B**, v. 23, n. 5, p. 2350-2356, 1981.
- [17] Miklin, Y.; Tomashevich, Y.; Tauson, V.; Vyalikh, D.; Molodtsov, S.; Szargan, R. A comparative X-ray absorption near-edge structure study of bornite, Cu<sub>5</sub>FeS<sub>4</sub>, and chalcopyrite, CuFeS<sub>2</sub>. **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**, v. 142, n. 1, p. 83-88, 2005.
- [18] Vanderlaan, G.; Patrick, R. A. D.; Charnock, J. M.; Grguric, B. A. Cu L-2,L-3 x-ray absorption and the electronic structure of nonstoichiometric Cu<sub>5</sub>FeS<sub>4</sub>. **Physical Review B**, v. 66, n. 4, 2002.
- [19] Ding, Y.; Veblen, D. R.; Prewitt, C. T. Possible Fe/Cu ordering schemes in the 2a superstructure of bornite (Cu<sub>5</sub>FeS<sub>4</sub>). **American Mineralogist**, v. 90, n. 8-9, p. 1265-1269, 2005.
- [20] Perdew, J. P.; Wang, Y. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. **Physical Review B**, v. 45, n. 23, p. 13244-13249, 1992.
- [21] Giannozzi, P.; Baroni, S.; Bonini, N.; Calandra, M.; Car, R.; Cavazzoni, C.; Ceresoli, D.; Chiarotti, G. L.; Cococcioni, M.; Dabo, I.; Dal Corso, A.; de Gironcoli, S.; Fabris, S.; Fratesi, G.; Gebauer, R.; Gerstmann, U.; Gougaussis, C.; Kokalj, A.; Lazzeri, M.; Martin-

- Samos, L.; Marzari, N.; Mauri, F.; Mazzarello, R.; Paolini, S.; Pasquarello, A.; Paulatto, L.; Sbraccia, C.; Scandolo, S.; Sclauzero, G.; Seitsonen, A. P.; Smogunov, A.; Umari, P.; Wentzcovitch, R. M. QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. **Journal of Physics-Condensed Matter**, v. 21, n. 39, 2009.
- [22] Monkhorst, H. J.; Pack, J. D. Special points for brillouin-zone integrations. **Physical Review B**, v. 13, n. 12, p. 5188-5192, 1976.
- [23] Otero-de-la-Roza, A.; Blanco, M. A.; Pendás, A. M.; Luana, V. Critic: a new program for the topological analysis of solid-state electron densities. **Computer Physics Communications**, v. 180, n. 1, p. 157-166, 2009.
- [24] Otero-de-la-Roza, A.; Johnson, E. R.; Luña, V. Critic2: A program for real-space analysis of quantum chemical interactions in solids. **Computer Physics Communications**, v. 185, n. 3, p. 1007-1018, 2014.
- [25] Kokalj, A. XCrySDen—a new program for displaying crystalline structures and electron densities. **Journal of Molecular Graphics and Modelling**, v. 17, n. 3–4, p. 176-179, 1999.
- [26] Momma, K.; Izumi, F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. **Journal of Applied Crystallography**, v. 44, n. 6, p. 1272-1276, 2011.
- [27] Deng, J.; Wen, S.; Liu, D.; Bai, S.; Cao, Q., Internal Geometric and Electronic Structures of Natural Bornite Crystal. In *Frontiers of Green Building, Materials and Civil Engineering Iii, Pts 1-3*, Kao, J. C. M.; Sung, W. P.; Chen, R., Eds. 2013; Vol. 368-370, pp 747-751.
- [28] Aray, Y.; Rodriguez, J.; Vega, D.; Rodriguez-Arias, E. N. Correlation of the topology of the electron density of pyrite-type transition metal sulfides with their catalytic activity in hydrodesulfurization. **Angewandte Chemie-International Edition**, v. 39, n. 21, p. 3810+, 2000.
- [29] Silva, J. C. M.; De Abreu, H. A.; Duarte, H. A. Electronic and structural properties of bulk arsenopyrite and its cleavage surfaces – a DFT study. **RSC Advances**, v. 5, n. 3, p. 2013-2023, 2015.
- [30] Morales-Garcia, A.; Soares, A. L., Jr.; Dos Santos, E. C.; de Abreu, H. A.; Duarte, H. A. First-Principles Calculations and Electron Density Topological Analysis of Covellite (CuS). **Journal of Physical Chemistry A**, v. 118, n. 31, p. 5823-5831, 2014.
- [31] Mori-Sánchez, P.; Pendás, A. M.; Luña, V. A Classification of Covalent, Ionic, and Metallic Solids Based on the Electron Density. **Journal of the American Chemical Society**, v. 124, n. 49, p. 14721-14723, 2002.
- [32] Silva, J. C. M.; De Abreu, H. A.; Duarte, H. A. Electronic and structural properties of bulk arsenopyrite and its cleavage surfaces - a DFT study. **RSC Advances**, v. 5, n. 3, p. 2013-2023, 2015.
- [33] Martín Pendás, A.; Costales, A.; Blanco, M. A.; Recio, J. M.; Luña, V. Local compressibilities in crystals. **Physical Review B**, v. 62, n. 21, p. 13970-13978, 2000.
- [34] Zhou, M.; Gao, X.; Cheng, Y.; Chen, X.; Cai, L. Structural, electronic, and elastic properties of CuFeS<sub>2</sub>: first-principles study. **Applied Physics A**, v. 118, n. 3, p. 1145-1152, 2014.

- [35] Kambara, T. Optical-properties of a magnetic semiconductor - chalcopyrite CuFeS<sub>2</sub>. Calculated electronic-structures of CuGaFeS<sub>2</sub> and CuFeS<sub>2</sub>. **Journal of the Physical Society of Japan**, v. 36, n. 6, p. 1625-1635, 1974.
- [36] Peiris, S. M.; Sweeney, J. S.; Campbell, A. J.; Heinz, D. L. Pressure-induced amorphization of covellite, CuS. **Journal of Chemical Physics**, v. 104, n. 1, p. 11-16, 1996.
- [37] Pearson, R. G. Hard and Soft Acids and Bases. **Journal of the American Chemical Society**, v. 85, n. 22, p. 3533-3539, 1963.
- [38] Pearson, R. G. Hard and soft acids and bases—the evolution of a chemical concept. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 100, p. 403-425, 1990.
- [39] Anthony, J. W. **Handbook of mineralogy**. Mineral Data Publishing, 1990.
- [40] Dovesi, R.; Civalleri, B.; Roetti, C.; Saunders, V. R.; Orlando, R., **Ab Initio Quantum Simulation in Solid State Chemistry**. In *Reviews in Computational Chemistry*, John Wiley & Sons, Inc.: 2005; pp 1-125.
- [41] Hung, A.; Muscat, J.; Yarovsky, I.; Russo, S. P. Density-functional theory studies of pyrite FeS<sub>2</sub>(100) and (110) surfaces. **Surface Science**, v. 513, n. 3, p. 511-524, 2002.
- [42] Rand, D. A. J. Oxygen reduction on sulfide minerals .3. Comparison of activities of various copper, iron, lead and nickel mineral electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 83, n. 1, p. 19-32, 1977.

## *Capítulo V: Calcocita – Cu<sub>2</sub>S.*

# BULK

## 5.1. INTRODUÇÃO

A elucidação da estrutura das várias formas minerais de  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$  é um longo e desafiador problema. A principal razão para isso são as posições não exatamente definidas dos átomos de cobre dentro do empacotamento da sub-rede dos átomos de enxofre. Tal indefinição leva a diferentes estruturas, como: covellita ( $\text{CuS}$ ), digenite ( $1,74 < x < 1,93$ ), djurleite ( $1,94 < x < 1,96$ ) e calcocita ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ). Essas estruturas dependem da temperatura, e especificamente em  $\text{Cu}_2\text{S}$ , com aumento da temperatura os átomos de cobre são levados a uma maior mobilidade tornando-a, assim, um condutor parcialmente iônico.<sup>[1]</sup>

Três são as fases da calcocita relatada na literatura: monoclinica (fase  $\gamma$  ou *Low*),<sup>[2]</sup> hexagonal (fase  $\beta$  ou *High*)<sup>[3, 4]</sup> e cúbica (fase  $\alpha$ ).<sup>[5]</sup> A primeira ocorre em temperaturas inferiores a  $104^\circ\text{C}$ , a segunda entre  $104$  e  $436^\circ\text{C}$  e a última em temperaturas superiores a  $436^\circ\text{C}$ .<sup>[4]</sup> Na tabela 5.1 são encontrados os parâmetros de rede das mesmas.

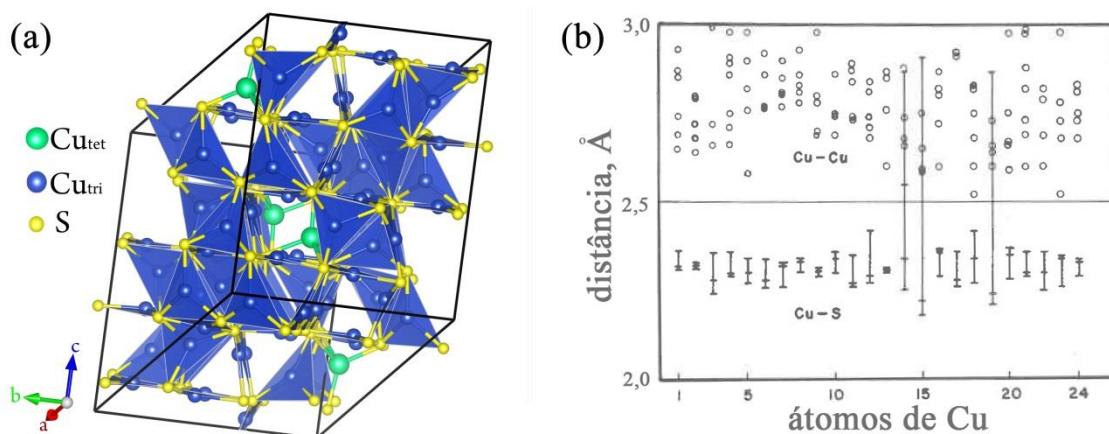
**Tabela 5.1:** Sistemas cristalinos e parâmetros de rede das três fases da calcocita, em diferentes temperaturas.

Fase	Sistema Cristalino	Temperatura / °C	Parâmetros de rede					
			$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	$\alpha$ (°)	$\beta$ (°)	$\gamma$ (°)
$\gamma$	Monoclínico	$T < 104$	15,29	11,93	13,58	90	112,3	90
$\beta$	Hexagonal	$105 < T < 436$	4,03	4,03	6,74	90	90	120
$\alpha$	Cúbico	$T > 436$	5,76	5,76	5,76	90	90	90

A forma  $\gamma\text{-Cu}_2\text{S}$  pertence ao grupo espacial  $P2_1/c$  (No. 14).<sup>[2]</sup> A unidade assimétrica de refinamento é constituída de 36 átomos, com 144 átomos na célula unitária, mostrada na figura 5.1a. Considerando os vinte e quatro átomos de cobre da unidade assimétrica, a maior parte (21 átomos) é encontrada em uma geometria trigonal distorcida ( $\text{Cu}_{\text{tri}}$ ) com uma distância média de 2,32 Å da interação Cu–S. Os outros três estão em arranjos tetraédricos distorcidos ( $\text{Cu}_{\text{tet}}$ ) com distância média de 2,48 Å de ligação Cu–S, em que os valores variam de 2,22 a 2,91 Å. Tal distribuição é mostrada na figura 5.1b, adaptada do trabalho de Evans em 1981.<sup>[6]</sup>

Os átomos de enxofre estão organizados em camadas (figura 5.1a) e, entre as mesmas, são encontrados os átomos de cobre, na proporção de 2:1 cobre/enxofre

(fórmula molecular  $\text{Cu}_2\text{S}$ ). Cada átomo de cobre pode ter de 2 a 8 outros átomos de cobre em sua vizinhança com distância de até 3,0 Å (figura 5.1b). As ligações Cu–Cu são importantes, mas não são completamente entendidas.<sup>[2]</sup> Essa ocupação cristalográfica dos átomos de Cu classifica a calcocita como condutor misto. Há uma condução com uma larga predominância de condução eletrônica dada pela movimentação dos elétrons (semicondutor do tipo p) e de condução iônica proveniente da mobilidade dos centros metálicos explicada pela movimentação dos íons  $\text{Cu}^{1+}$  na rede.<sup>[7]</sup>

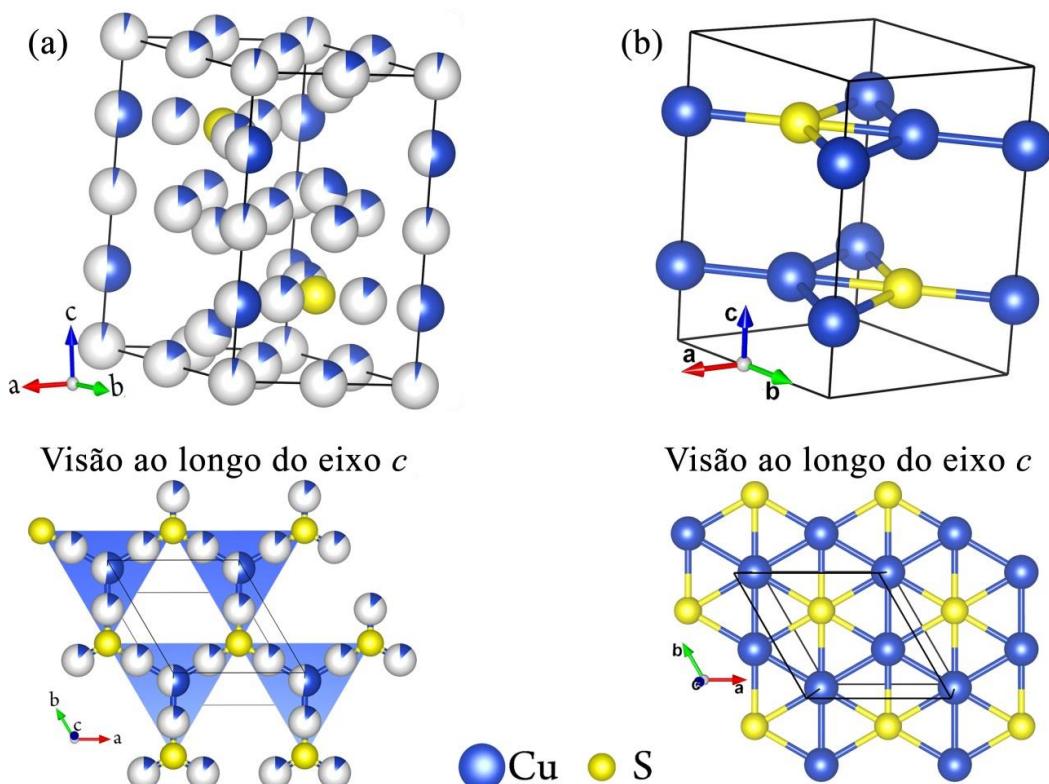


**Figura 5.1:** Arranjo estrutural da  $\gamma$ - $\text{Cu}_2\text{S}$ : (a) célula unitária mostrando as geometrias tetraédricas e trigonal plana para os átomos de cobre e (b) figura adaptada da referência [6] mostrando a variação das distâncias das ligações Cu–S e S–S.

A fase  $\beta$  da calcocita é uma estrutura interessante a ser estudada por simulação computacional, pois com menores dimensões (tabela 5.1), um menor número de átomos compõe a célula unitária (seis átomos), consequentemente, o tempo de simulação diminui. No entanto, tem-se um sistema completamente desordenado, como mostrado na figura 5.2a. Nesta figura, as esferas representativas dos átomos de cobre não estão completamente preenchidas representando a desordem do sistema. A percentagem preenchida de cada esfera representa a probabilidade dos átomos serem encontrados naquelas posições. Por exemplo, a esfera com maior preenchimento representa aproximadamente 50% de probabilidade de o átomo ser encontrado naquela coordenada. Sendo assim, ao analisarmos todas as células unitárias que compõe o *bulk* apenas na metade delas terão o átomo de Cu na dada posição.

Na figura 5.2a, com visão ao longo eixo cristalográfico  $c$ , o empacotamento hexagonal da rede cristalina é identificado pelos hexágonos formados por três átomos de cobre e três de enxofre, com os átomos de cobre em geometria trigonal plana. Nessa

geometria existe um átomo de cobre (menor percentual de ocorrência) entre a ligação Cu–S e os mesmos estão muito próximos, comprometendo, assim, a definição de um modelo realístico para os cálculos teóricos. A definição de um modelo implica que a desordem não é levada em conta, o que implica na perda de características da calcocita, como: fluxo iônico e os átomos de cobre em geometria trigonal distorcidas. Apesar disso, baseado no resultado de difração de raios X de policristais, Chichagov *et al.*<sup>[3]</sup> encontrou a célula unitária mostrada na figura 5.2b. Na célula unitária não existe desordem de ocupação e é composta por estruturas planas distantes em 3,61 Å. Essas estruturas planas têm centros metálicos formando hexágonos e átomos de enxofre ocupando a posição central, com ligações Cu–S e Cu–Cu de 2,29 Å. Sendo os parâmetros de rede da célula hexagonal  $a = 3,96$  e  $c = 6,72$  Å, similares a célula unitária de Will e colaboradores.<sup>[4]</sup>



**Figura 5.2:** Célula unitária da fase  $\beta$ - $\text{Cu}_2\text{S}$ . (a) Cinco átomos de cobre desordenados na célula unitária encontrada por Will e colaboradores, em que a percentagem de probabilidade de ocorrência dos átomos de cobre em cada posição estão correlacionados com a proporção de cor azul nas esferas. Visão ao longo do eixo  $c$  mostrando os sítios trigonais planos em torno do centro metálico. (b) Estrutura proposta por Chichagov *et al.*<sup>[3]</sup> em resultados de difração de raios X de policristais, em que não há desordem nos sítios metálicos, com estrutura hexagonal dos metais e átomo de enxofre ao centro dos hexágonos em arranjos planos.

Em estudo recente usando cálculos *ab initio* por simulação de dinâmica molecular, Wang e colaboradores<sup>[5]</sup> afirmam que a  $\beta$ -Cu<sub>2</sub>S é uma fase híbrida sólido-líquida. A sub-rede dos átomos de cobre está em uma fase líquida e a sub-rede dos átomos de enxofre em uma fase cristalina sólida. Ou seja, a transição de fase  $\gamma$ -Cu<sub>2</sub>S para  $\beta$ -Cu<sub>2</sub>S é uma transição de sub-rede sólido para líquido de baixa temperatura ( $\approx 105$  °C) sugerindo um mecanismo de formação diferente de materiais superiônicos.

A  $\gamma$ -Cu<sub>2</sub>S é um semicondutor. Embora os diferentes compostos Cu<sub>2-x</sub>S ( $0 \leq x \leq 1$ ) supracitados, dificultem a obtenção isolada de Cu<sub>2</sub>S e, consequentemente, a determinação do seu valor energético de transição eletrônica (*gap*), entre banda de valência e condutora. Medida realizada por McLeod *et al.*<sup>[8]</sup> de fotocondutividade mostra o *gap* de  $1,18 \pm 0,03$  eV (Pakeva e Germanova<sup>[9]</sup> relatam valor de 1,2 eV) e Partain *et al.*<sup>[10]</sup> relatam um *gap* indireto de 1,16 eV. Estudo recente de filmes Cu<sub>2</sub>S de Grozdanov *et al.*<sup>[11]</sup> determinaram que o valor é de 1,7 eV. Usando a teoria do funcional da densidade (funcional *xc* LDA) e quasipartícula auto-consistente (QSGW), Lukashev *et al.*<sup>[1]</sup> encontraram o *gap* de 0,6 eV.

Questões relacionadas a mobilidade iônica na calcocita e as ocupações dos sítios dos átomos de cobre, ainda, são entraves para a criação de modelos de superfícies ideais no estudo, por simulação computacional, da interação de agentes lixiviantes. Baseado na Teoria do Funcional de Densidade (DFT), este trabalho tem como objetivoclarear os pontos supracitados e ter maiores informações para propostas de superfícies que possam reproduzir aquilo que é observado na natureza, através da elucidação da natureza da ligação química, das propriedades estruturais, eletrônicas e locais das duas propostas de arranjo de Chichagov *et al.*<sup>[3]</sup> ( $\beta$ -Cu<sub>2</sub>S) e Evans<sup>[2]</sup> ( $\gamma$ -Cu<sub>2</sub>S).

## 5.2. METODOLOGIA

Cálculos da energia eletrônica foram realizados sob formalismo da teoria do funcional de densidade (DFT) usando os funcionais de troca-correlação PBE<sup>[12]</sup> e PBEsol, como implementado no pacote computacional QUANTUM ESPRESSO.<sup>[13]</sup> Os elétrons do caroço são descritos por pseudopotenciais *ultrasoft* (US) e *projector augmented wave* (PAW), em ambos os casos foi considerado as configurações de valência Cu 3d<sup>9.5</sup> 4s<sup>1.5</sup> 4p<sup>0.0</sup> e S 3s<sup>2.0</sup> 3p<sup>4.0</sup>. Em todos os casos, os elétrons de valência são explicitamente tratados pelas ondas planas com energia de corte igual a 80 Ry (640 Ry é

usado para densidade de carga). Integrais da primeira zona de Brillouin são aproximadas usando o esquema de Monkhorst e Pack,<sup>[14]</sup> e as energias são convergidas com respeito a malha de densidade de pontos  $k$  1x1x1 (ponto gama). Nessa malha a precisão é de 1 mRy.atomo<sup>-1</sup> no cálculo da energia total.

Análise topológica QTAIM e ELF são realizadas no presente estudo para estudar as características das ligações do *bulk*. O cálculo da densidade eletrônica total e cálculos no ponto foram realizados a partir das configurações estruturais otimizadas. A análise QTAIM foi realizada usando o código CRITIC2<sup>[15, 16]</sup> e o cálculo de ELF foi calculado usando o pacote de programs QUANTUM ESPRESSO.<sup>[13]</sup> Os programas XCRYSDEN<sup>[17]</sup> e VESTA<sup>[18]</sup> foram usados na criação das imagens e visualização gráfica de resultados.

### 5.3. RESULTADOS E DISCUSSÕES.

A estrutura cristalográfica encontrada por Chichagov *et al.*<sup>[3]</sup> ( $\beta$ -Cu<sub>2</sub>S, figura 5.2b), foi otimizada com os funcionais de *xc* PBE e PBE-sol e pseudopotencial *ultrasoft* (US). A correção de Hubbard foi aplicada na busca de melhor descrição estrutural e eletrônica do sistema, com os valores de U<sub>eff</sub> 3, 5 e 7. Os resultados dos parâmetros de rede e distâncias de ligação são mostrados na tabela 5.2. Os valores obtidos na otimização mostram-se com consideráveis desvios quando comparados aos dados experimentais, chegando a 18% ao longo do parâmetro de rede *c*. Mesmo aplicando a correção de Hubbard os desvios permaneceram elevados (ordem de 15%). Na tabela 5.2 apenas o funcional de *xc* PBE é destaque, pois o mesmo comportamento é encontrado quando usado o funcional de *xc* PBE-sol. Desta forma, o modelo encontrado por Chichagov *et al.*<sup>[3]</sup> no ajuste do difratograma da amostra policristalina não representa a correta estrutura da calcocita ou a metodologia usada neste trabalho não é capaz descrevê-lo e, por isso, não foram calculadas outras propriedades baseado na rede  $\beta$ -Cu<sub>2</sub>S. A partir de então, os resultados apresentados estão relacionados à investigação da fase  $\gamma$ -Cu<sub>2</sub>S, em que os parâmetros de entrada foram retirados dos dados de refinamento de Evans.<sup>[2]</sup>

O *bulk*  $\gamma$ -Cu<sub>2</sub>S foi otimizado com diferentes funcionais de troca-correlação (PBE e PBE-sol) e pseudopotenciais (US e PAW), sendo os desvios nos parâmetros de rede mostrados na tabela S5.1. As estruturas de bandas dos respectivos arranjos são

encontradas na figura S5.1. Os menores desvios nos parâmetros de rede são obtidos com o funcional de *xc* PBE e pseudopotencial *ultrasoft* (US), com variação de até 2,5%. Todas as estruturas de bandas indicam que o sistema  $\gamma$ -Cu<sub>2</sub>S é classificado como metálico, com nível de Fermi passando por uma das bandas em algumas regiões da primeira zona de Brillouin. No entanto, pouco acima do nível de Fermi é observado um *gap* de energia, sendo o maior valor (0,23 eV) encontrado em PBE+US. Dados experimentais<sup>[8, 9]</sup> e estudos teóricos<sup>[1]</sup> mostram que a  $\gamma$ -calcocita é um semicondutor. Buscando uma descrição eletrônica mais acurada foi aplicada a correção de Hubbard.

**Tabela 5.2:** Parâmetros de rede e distâncias de ligações  $\beta$ -Cu<sub>2</sub>S da estrutura encontrada por Chichagov *et al.*,<sup>[3]</sup> com os seus respectivos desvios. Foi usado o *xc*-funcional PBE com pseudopotencial *ultrasoft* (US), com diferentes valores da correção de Hubbard (U).

<b>Rede</b>	<b>Exp*</b>	<b>US + PBE</b>	<b>US + PBE+U3</b>	<b>US + PBE+U5</b>	<b>US + PBE+U7</b>
		Desvio	Desvio	Desvio	Desvio
<i>a</i> (Å)	3,961	0,297	0,289	0,293	0,298
<i>c</i> (Å)	6,722	-1,197	-1,128	-1,046	-0,976
V (Å <sup>3</sup> )	91,3	-4,6	-3,6	-2,3	-1,0
<b>Ligações</b>					
Cu-S (Å)	2,287	0,171	0,170	0,169	0,172
Cu-Cu (Å)	2,287	0,171	0,170	0,169	0,172
Cu-Cu (Å) <sup>†</sup>	3,361	-0,599	-0,564	-0,523	-0,488

\* Valores experimentais. Desvio = diferença entre valor teórico e experimental.

<sup>†</sup> Distância entre as duas estruturas planas que compõem a célula unitária.

Na tabela 5.3 são encontrados os desvios dos parâmetros de rede otimizados utilizando o funcional de *xc* PBE e pseudopotencial *ultrasoft* com e sem aplicação de Hubbard. Os termos corretivos são: interação de Coulomb (*U*) e interação magnética (*J*) aplicados ao termo de Coulomb e ao termo de troca, respectivamente, sendo contabilizado como  $U_{eff} = U - J$  (*U*=4, 6, 8 e *J*=1). Os dados estruturais mostram que ao longo do eixo cristalográfico *b* a aplicação da correção permite uma descrição mais acurada, o menor desvio é alcançado para o valor  $U_{eff} = 7$  eV. No entanto, no eixo *c* os desvios são maiores com o aumento dos valores da correção de Hubbard. Apesar de não existir uma descrição mais precisa de todos os parâmetros simultaneamente usando a correção, os valores dos desvios são menores que 3%, identificando uma boa descrição da estrutura.

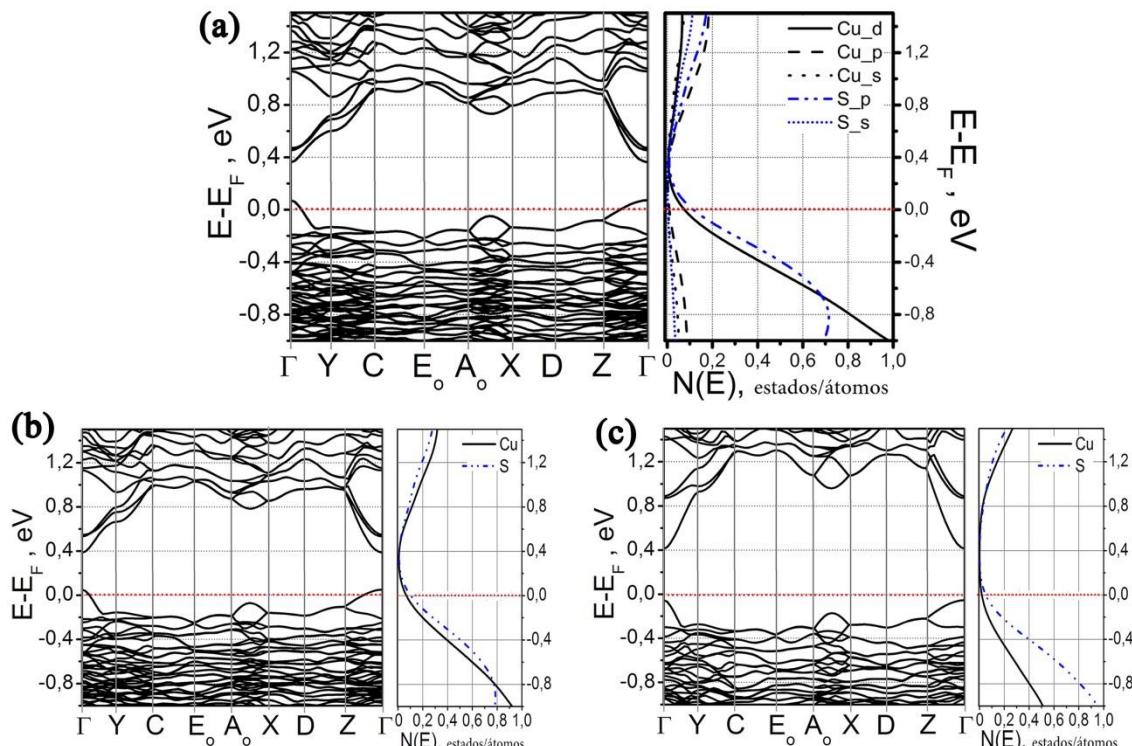
As estruturas de bandas e a densidade de estados projetados sobre os átomos (PDOS) estão mostrados na figura 5.3. Com  $U_{eff} = 3$  eV o sistema ainda continua com comportamento metálico (figura 5.3b), mas existe o aumento em 0,13 eV no *gap* pouco acima do nível de Fermi, esse assume o valor de 0,36 eV. Para  $U_{eff} = 7$  eV a calcocita

apresenta comportamento semicondutor com um valor de *gap* de 0,50 eV (figura 5.3c), sendo uma transição eletrônica de *gap* direto  $\Gamma \rightarrow \Gamma$ . O valor de 0,50 eV é semelhante aos 0,6 eV em *gap* direto relatado por Lukashev *et al.*<sup>[1]</sup> em cálculos quasipartícula auto-consistente (QSGW). Existe uma segunda transição eletrônica classificada como *gap* indireto  $\frac{1}{2}(A_o\text{-}X) \rightarrow \Gamma$ , com valor de 0,6 eV. A proximidade do *gap* indireto e direto é atribuído as diferentes ocupações dos átomos de cobre sobre os sítios de Wyckoff, levando a estrutura eletrônica de  $\gamma\text{-CuS}$  a ser similar aos materiais amorfos com estados eletrônicos degenerados.

**Tabela 5.3:** Parâmetros de rede de  $\gamma\text{-Cu}_2\text{S}$  experimental<sup>[2]</sup> e otimizados, com os seus respectivos desvios. Foi usado o funcional *xc* PBE com pseudopotencial *ultrasoft* (US), com diferentes valores da correção de Hubbard (U).

Exp*	US + PBE	US + PBE + U <sub>eff</sub> 3	US + PBE + U <sub>eff</sub> 5	US + PBE + U <sub>eff</sub> 7
	Desvio	Desvio	Desvio	Desvio
<b>a</b> (Å)	13,49	-0,02	0,01	0,05
<b>b</b> (Å)	15,25	-0,18	-0,14	-0,06
<b>c</b> (Å)	11,88	0,28	0,29	0,32
$\gamma$ (°)	116,35	0,17	0,16	0,18
<b>V</b> (Å <sup>3</sup> )	2190,9	18,5	30,3	54,4
				81,9

\* Valores experimentais. Desvio = diferença entre valor teórico e experimental.



**Figura 5.3:** Estruturas de bandas da estrutura otimizada e a densidade de estado projetada de  $\gamma\text{-Cu}_2\text{S}$ : (a) sem correção de Hubbard e (b, c) aplicando a correção de Hubbard com  $U_{eff} = 3$  e 7 eV, respectivamente.

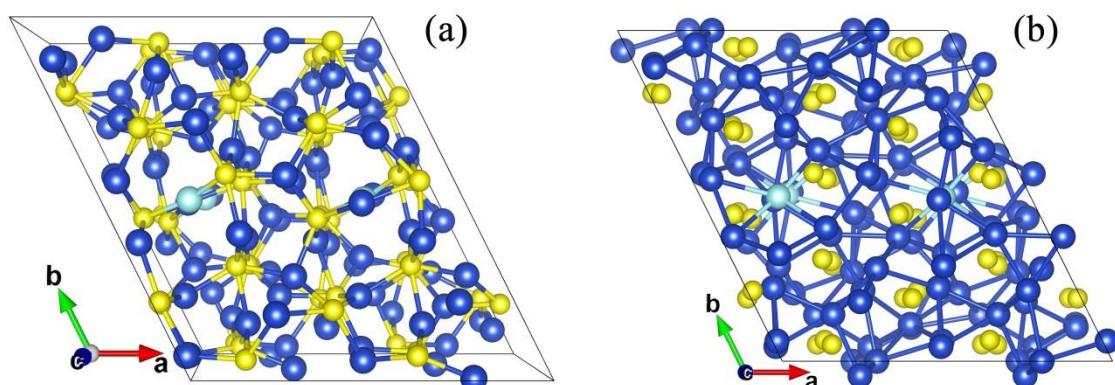
O resultado do PDOS na figura 5.3a mostra claramente as maiores contribuições dos estados projetados sobre os orbitais *p* do átomo de enxofre e orbitais *d* dos átomos de cobre próximos ao nível de Fermi, com semelhante ocupação dos orbitais supracitados. Acima desse nível, os orbitais *p* dos átomos de cobre e enxofre dominam a banda de condução. Os orbitais *p* desocupados em Cu indicam que os orbitais *d* desses mesmos átomos estão completamente preenchidos e o número de oxidação assumido é +1. Comparado à estrutura eletrônica de  $\gamma$ -CuS sem correção de Hubbard, praticamente nenhuma alteração é percebida na distribuição dos estados nos orbitais sobre os átomos de enxofre e cobre em  $U_{eff} = 3$  eV (figura 5.3b). Com correção de  $U_{eff} = 7$  eV a região ao nível de Fermi tem maiores contribuições dos orbitais localizados nos átomos de enxofre, e os estados sobre os átomos de cobre deslocam-se para menores energias. Na banda de condução existem contribuições dos orbitais centrados nos átomos de cobre e enxofre.

Arranjos estruturais da célula unitária  $\gamma$ -Cu<sub>2</sub>S otimizada com PBE+US apresentam as ligações Cu–S ( $< 2,55 \text{ \AA}$ ) e ligações Cu–Cu ( $< 3 \text{ \AA}$ ) são mostrados nas figuras 5.4a e 5.4b, respectivamente. Buscando entender o caráter dessas ligações foram realizadas as análises QTAIM e ELF. Na tabela 5.4 estão resumidos e mostrados os maiores e menores valores das densidades eletrônicas ( $\rho(r_c)$ ) e laplacianos ( $\nabla^2\rho(r_c)$ ) nos pontos críticos de ligação (BCP ou *b*) relacionados ao tipo de ligação daquele BCP (CHM). Na tabela S5.2, anexo 5, são descritos todos os pontos críticos. Os valores encontrados dos laplacianos são todos positivos, indicando que existe uma depreciação de elétrons em BCP, características de ligações iônicas. No entanto, os valores em Cu–Cu são consideravelmente menores comparados as ligações Cu–S, assim como as densidades, indicando uma ligação mais fraca ou apenas uma interação química entre dois centros metálicos.

**Tabela 5.4:** Maiores e menores valores da densidade eletrônica ( $\rho(r_c)$ ) e laplaciano ( $\nabla^2\rho(r_c)$ ) nos pontos críticos de ligação (BCP ou *b*) e seus significados químicos (CHM) na estrutura  $\gamma$ -Cu<sub>2</sub>S.

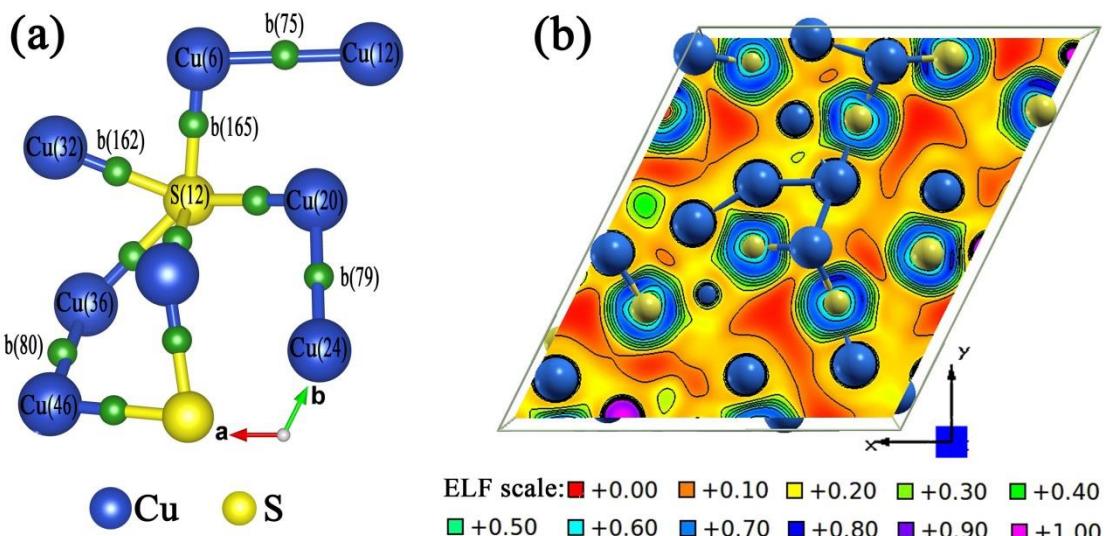
Tipo	$\rho(r_c)$ $e \text{ a}_0^{-3}$	$\nabla^2\rho(r_c)$ $e \text{ a}_0^{-5}$	CHM
<i>b</i> <sub>1</sub>	0,022	0,029	Cu-Cu
<i>b</i> <sub>9</sub>	0,041	0,068	Cu-Cu
<i>b</i> <sub>10</sub>	0,044	0,092	Cu-S
<i>b</i> <sub>137</sub>	0,089	0,168	Cu-S

Numericamente, os valores de  $\rho(r_c)$  e  $\nabla^2\rho(r_c)$  encontrados nas ligações Cu–S são semelhantes aos descritos nessas mesmas ligações iônicas dos minerais covelita<sup>[19]</sup> e bornita (discutidos nos capítulos anteriores), assim como de outros sulfetos minerais.<sup>[20, 21]</sup> Indicado pela análise PDOS e confirmado pelas cargas de Bader (discutido a seguir), a configuração eletrônica dos átomos de cobre é  $d^{10}$ . Em princípio, a camada fechada na interação metal-metal (contato  $d^{10}$ - $d^{10}$ ) deveria ser repulsiva, mas, surpreendentemente, existem sistemas no qual a distância Cu<sup>I</sup>–Cu<sup>I</sup> é menor que a soma dos raios de van der Waals de dois íons cobre(I) (140 pm), sugerindo algum tipo de interação entre os centros. Tal comportamento é denominado de *cuprophilicity*.<sup>[22]</sup> Em estudo recente de pontos críticos de ligação em complexos dinucleares de cobre(I), Dinda e Samuelson<sup>[22]</sup> mostraram que  $\rho(r_c)$  e  $\nabla^2\rho(r_c)$  em BCP das ligações Cu<sup>I</sup>–Cu<sup>I</sup> diminuem com o aumento das distâncias entre os dois centros, e os valores estão compreendidos entre 0,015 - 0,030  $e\text{ a}_0^{-3}$  e 0,040 - 0,065  $e\text{ a}_0^{-5}$ , respectivamente. Em destaque na tabela 5.4, a densidade e laplaciano estão dentro ou próximos ao intervalo dos valores supracitados. Baseado no trabalho de Nakanishi *et al.*<sup>[23]</sup> os valores supracitados são comuns aos BCP relacionados às ligações de hidrogênio. Além disso, Dinda e Samuelson<sup>[22]</sup> concluem o trabalho dizendo que a expectativa era que as interações Cu…Cu diferenciassem drasticamente para outras ligações fracas nos complexos, mas que isso não ocorre, essas têm a magnitude das ligações de hidrogênio. Desta forma, as interações metal-metal em  $\gamma$ -Cu<sub>2</sub>S não têm caráter das ligações químicas convencionais, apenas interações químicas. Fato este que reforça a mobilidade iônica dos íons Cu<sup>+</sup> em rede, justificando o seu caráter condutor híbrido, eletrônico/iônico.



**Figura 5.4:** Arranjo estrutural da  $\gamma$ -Cu<sub>2</sub>S otimizada com o funcional PBE e pseudopotencial US. (a) Ligações Cu–S com distâncias menores que 2,55 Å, com quase todos os átomos de cobre em geometria trigonal plana distorcida. (b) Ligações Cu–Cu com distâncias menores que 3,00 Å. Átomos de enxofre estão em amarelo, cobre em arranjo trigonal plano distorcido em azul e átomos de cobre que apresentam apenas duas ligações com átomos de enxofre estão em azul claro.

Vale ressaltar que não existe interação entre todos os átomos de cobre que se encontram a uma distância menor que 3,0 Å. Na tabela S5.2 são mostradas apenas 18 interações desse tipo, enquanto as ligações Cu–S encontradas são de 256, seguindo proporção 1:14. Na figura 5.5a são mostradas algumas interações e ligações BCPs da  $\gamma$ -calcocita. No plano ELF visualizado na Figura 5.5b é confirmado o caráter iônico das ligações Cu–S, visto o caráter eletrostático do acúmulo de carga nos sítios com átomos de enxofre e a menor quantidade de elétrons nas proximidades dos átomos de cobre. Valores próximos de 0,5 na escala ELF são atribuídos às ligações metálicas, no entanto os valores por volta de 0,2 indicam outro tipo de interação e confirma a descrição de interação química mostrada na análise por QTAIM.



**Figura 5.5:** (a) Alguns pontos críticos de ligação (BCP ou *b*) e (b) função de localização de elétrons (ELF) em  $\gamma$ -Cu<sub>2</sub>S.

Análises das propriedades locais baseado nas bacias atômicas ( $\Omega$ ) é interessante, pois essas ditam o comportamento geral do material (*bulk*, nesse caso). Na tabela 5.5 são resumidas algumas dessas propriedades. Nota-se que apesar da composição do *bulk* ser de dois átomos de cobre para um átomo de enxofre, a fração de ocupação da célula pelos dois átomos de enxofre chega a ser de 42%, bem maiores que os 33,3% indicado pela relação da fórmula molecular. Essa maior ocupação eletrônica (raio iônico) mostra os átomos de enxofre na sua forma reduzida, com volume de 132,7 (u.a.)<sup>3</sup>. A carga de Bader confirma que os átomos de enxofre estão reduzidos, -0,89 *e*, e os átomos de cobre oxidados, 0,40 *e*. O módulo das cargas determinam que o número de oxidação do enxofre é duas vezes maior que a dos átomos de cobre, assumindo a configuração  $(\text{Cu}^+)_2\text{S}^{2-}$ .

Baseado na média das razões dos valores das cargas topológicas de Bader,  $Q(\Omega)$ , e o estado de oxidação nominal,  $OS(\Omega)$ , é determinado o grau de ionicidade ( $c$ ). A relação é dada pela equação:  $c = 1/N \left[ \sum_{\Omega=1}^N (Q(\Omega)/OS(\Omega)) \right]$ .<sup>[24]</sup> Utilizando os valores dos números de oxidação supracitados e a carga de Bader da tabela 5.5, o valor encontrado de ionicidade é de 0,42. Esse valor indica que a  $\gamma$ -Cu<sub>2</sub>S é um sólido um pouco mais covalente que iônico. Este valor é intermediário aos encontrados nos outros dois sulfetos minerais investigados nesta tese, 0,47 em Cu<sub>5</sub>FeS<sub>4</sub> e 0,39 em CuS, e quase o dobro daquele relatado para arsenopirita<sup>[21]</sup> ( $c = 0,25$ ).

**Tabela 5.5:** Resultados da análise QTAIM com partição da compressibilidade ( $\kappa_\Omega$ ) e módulo de elasticidade ( $B_\Omega$ ) nas respectivas bacias atômicas, carga de Bader ( $Q$ ) e volume das bacias da estrutura  $\gamma$ -Cu<sub>2</sub>S.  $\chi$  é o valor da eletronegatividade de Pauling e  $f_\Omega = V_\Omega / V$  é a fração de ocupação da célula.

Bacias Atômicas ( $\Omega$ )	$\chi$	$f_\Omega$	$\gamma$ -Cu <sub>2</sub> S			
			$\kappa_\Omega$ TPa <sup>-1</sup>	$B_\Omega$ GPa	$Q$ $e$	$V_\Omega$ (u.a.) <sup>3</sup>
Cu	1,9	0,58	10,70	93,5	0,40	89,9
S	2,6	0,42	10,67	93,7	-0,89	132,7
<b>Total</b>			10,69	93,6		

Baseado nas equações 3, 4 e 5, do trabalho de Pendás *et al.*,<sup>[25]</sup> é encontrado a compressibilidade ( $\kappa$ ) total de 10,69 TPa<sup>-1</sup> (módulo de elasticidade,  $B = 1/\kappa = 93,6$  GPa) em  $\gamma$ -Cu<sub>2</sub>S. Tanto a compressibilidade local dos átomos de cobre (10,70 TPa<sup>-1</sup>) e enxofre (10,67 TPa<sup>-1</sup>) são responsáveis pela compressibilidade do mineral. Embora esse último tenha a metade do número de átomos na célula unitária, o maior volume de sua bacia justifica a sua relevante participação na propriedade mecânica do material,  $\kappa(\text{Cu}) \approx \kappa(\text{S}) \approx \kappa(\gamma\text{-Cu}_2\text{S})$ . Numericamente, o módulo de elasticidade em  $\gamma$ -calcocita é semelhante ao determinado para a bornita (Cu<sub>5</sub>FeS<sub>4</sub> - 94 GPa), assim como a importância da compressibilidade local nas bacias dos átomos de cobre e enxofre. Além disso, esse valor no módulo de elasticidade em  $\gamma$ -Cu<sub>2</sub>S são próximos aos encontrados em outros sulfetos minerais, como calcopirita (92,1 GPa – teórico<sup>[26]</sup>, e 91±15 GPa – experimental<sup>[27]</sup>) e covelita (79,5 GPa - teórico<sup>[19]</sup>, e 89±10 GPa - experimental<sup>[28]</sup>).

## 5.4. CONCLUSÕES

A estrutura  $\beta$ -Cu<sub>2</sub>S proposta por Chichagov *et al.*<sup>[3]</sup> não foi estudada, pois desvios estruturais de até 15% comparados ao experimento foram encontrados a partir da metodologia aqui utilizada, DFT/ondas planas. Assumindo a estrutura refinada por Evans,<sup>[2]</sup>  $\gamma$ -Cu<sub>2</sub>S, os cálculos teóricos predizem uma estrutura com desvios menores que 3%. No entanto, o sistema é classificado como metálico. O ajuste na descrição semicontudor do mineral é conseguido ao aplicar a correção de Hubbard, valor de  $U_{eff} = 7$  eV, com *gap* direto em ponto gama de 0,5 eV. Próximo ao nível de Fermi, as maiores contribuições são dos orbitais *d* e *p* dos átomos de cobre e enxofre, respectivamente. Análise AIM mostra que as ligações M–S são de caráter iônico e que existem interações Cu–Cu (em menor quantidade). As interações entre metais estão na mesma ordem de magnitude que as interações de hidrogênio, fator esse que contribui para mobilidade iônica dos íons Cu<sup>+1</sup>. As informações da análise QTAIM são reiteradas pela análise do ELF. As cargas de Bader indicam que os estados de oxidação são (Cu<sup>+</sup>)<sub>2</sub>S<sup>2-</sup>. Os cálculos de volume de cada bacia mostram que aproximadamente 58% da célula é ocupada pelas bacias de cobre, mas que a compressibilidade do *bulk* é governada pelas compressibilidades locais dos dois átomos que compõem a rede cristalina, visto o maior volume da bacia do átomo de enxofre,  $\kappa(\gamma\text{-Cu}_2\text{S}) \approx \kappa(\text{S}) \approx \kappa(\text{Cu})$ .

## MATERIAL ASSOCIADO

**Anexo 5** – São encontradas figuras e tabelas que complementam e fornecem algum grau de detalhamento de tópicos que foram discutidos ao longo deste capítulo.

## REFERÊNCIAS

- [1] Lukashev, P.; Lambrecht, W. R. L.; Kotani, T.; van Schilfgaarde, M. Electronic and crystal structure of Cu(2-x)S: Full-potential electronic structure calculations. **Physical Review B**, v. 76, n. 19, 2007.
- [2] Evans, H. T. Crystal-structures of low chalcocite and djurleite. **Zeitschrift Fur Kristallographie**, v. 150, n. 1-4, p. 299-320, 1979.
- [3] Chichagov, A. V.; Varlamov, D. A.; Ershov, E. V.; Dokina, T. N.; Drozhzhina, N. A.; Samokhvalova, O. L. Information computing system from structural data on minerals (MINCRYST). **Kristallografiya**, v. 35, n. 3, p. 610-616, 1990.
- [4] Will, G.; Hinze, E.; Abdelrahman, A. R. M. Crystal structure analysis and refinement of digenite, Cu<sub>1.8</sub>S, in the temperature range 20 to 500 degrees C under controlled sulfur partial pressure. **European Journal of Mineralogy**, v. 14, n. 3, p. 591-598, 2002.

- [5] Wang, L.-W. High Chalcocite Cu<sub>2</sub>S: A Solid-Liquid Hybrid Phase. **Physical Review Letters**, v. 108, n. 8, 2012.
- [6] Evans, H. T. Copper coordination in low chalcocite and djurleite and other copper-rich sulfides. **American Mineralogist**, v. 66, n. 7-8, p. 807-818, 1981.
- [7] Velasquez, P.; Leinen, D.; Pascual, J.; Ramos-Barrado, J. R.; Cordova, R.; Gomez, H.; Schrebler, R. XPS, SEM, EDX and EIS study of an electrochemically modified electrode surface of natural chalcocite (Cu<sub>2</sub>S). **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 510, n. 1-2, p. 20-28, 2001.
- [8] McLeod, P. S.; Partain, L. D.; Sawyer, D. E.; Peterson, T. M. Photoconductivity of sputtered cuxs films. **Applied Physics Letters**, v. 45, n. 4, p. 472-474, 1984.
- [9] Pakeva, S.; Germanova, K. Electric and photoelectric properties of polycrystalline copper sulfide. **Journal of Physics D-Applied Physics**, v. 18, n. 7, p. 1371-1376, 1985.
- [10] Partain, L. D.; McLeod, P. S.; Duisman, J. A.; Peterson, T. M.; Sawyer, D. E.; Dean, C. S. Degradation of a Cu<sub>x</sub>S/CdS solar cell in hot, moist air and recovery in hydrogen and air. **Journal of Applied Physics**, v. 54, n. 11, p. 6708-6720, 1983.
- [11] Grozdanov, I.; Najdoski, M. Optical and electrical-properties of copper sulfide films of variable composition. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 114, n. 2, p. 469-475, 1995.
- [12] Perdew, J. P.; Wang, Y. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. **Physical Review B**, v. 45, n. 23, p. 13244-13249, 1992.
- [13] Giannozzi, P.; Baroni, S.; Bonini, N.; Calandra, M.; Car, R.; Cavazzoni, C.; Ceresoli, D.; Chiarotti, G. L.; Cococcioni, M.; Dabo, I.; Dal Corso, A.; de Gironcoli, S.; Fabris, S.; Fratesi, G.; Gebauer, R.; Gerstmann, U.; Gougoussis, C.; Kokalj, A.; Lazzeri, M.; Martin-Samos, L.; Marzari, N.; Mauri, F.; Mazzarello, R.; Paolini, S.; Pasquarello, A.; Paulatto, L.; Sbraccia, C.; Scandolo, S.; Sclauzero, G.; Seitsonen, A. P.; Smogunov, A.; Umari, P.; Wentzcovitch, R. M. QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. **Journal of Physics-Condensed Matter**, v. 21, n. 39, 2009.
- [14] Monkhorst, H. J.; Pack, J. D. Special points for brillouin-zone integrations. **Physical Review B**, v. 13, n. 12, p. 5188-5192, 1976.
- [15] Otero-de-la-Roza, A.; Blanco, M. A.; Pendas, A. M.; Luana, V. Critic: a new program for the topological analysis of solid-state electron densities. **Computer Physics Communications**, v. 180, n. 1, p. 157-166, 2009.
- [16] Otero-de-la-Roza, A.; Johnson, E. R.; Luaña, V. Critic2: A program for real-space analysis of quantum chemical interactions in solids. **Computer Physics Communications**, v. 185, n. 3, p. 1007-1018, 2014.
- [17] Kokalj, A. XCrySDen—a new program for displaying crystalline structures and electron densities. **Journal of Molecular Graphics and Modelling**, v. 17, n. 3-4, p. 176-179, 1999.
- [18] Momma, K.; Izumi, F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. **Journal of Applied Crystallography**, v. 44, n. 6, p. 1272-1276, 2011.
- [19] Morales-Garcia, A.; Soares, A. L., Jr.; Dos Santos, E. C.; de Abreu, H. A.; Duarte, H. A. First-Principles Calculations and Electron Density Topological Analysis of Covellite (CuS). **Journal of Physical Chemistry A**, v. 118, n. 31, p. 5823-5831, 2014.

- [20] Aray, Y.; Rodriguez, J.; Vega, D.; Rodriguez-Arias, E. N. Correlation of the topology of the electron density of pyrite-type transition metal sulfides with their catalytic activity in hydrodesulfurization. **Angewandte Chemie-International Edition**, v. 39, n. 21, p. 3810+, 2000.
- [21] Silva, J. C. M.; De Abreu, H. A.; Duarte, H. A. Electronic and structural properties of bulk arsenopyrite and its cleavage surfaces - a DFT study. **RSC Advances**, v. 5, n. 3, p. 2013-2023, 2015.
- [22] Dinda, S.; Samuelson, A. G. The Nature of Bond Critical Points in Dinuclear Copper(I) Complexes. **Chemistry-a European Journal**, v. 18, n. 10, p. 3032-3042, 2012.
- [23] Nakanishi, W.; Hayashi, S.; Narahara, K. Polar Coordinate Representation of  $H_b(r_c)$  versus  $(h^2/8m)\nabla^2\rho_b(r_c)$  at BCP in AIM Analysis: Classification and Evaluation of Weak to Strong Interactions. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 113, n. 37, p. 10050-10057, 2009.
- [24] Mori-Sánchez, P.; Pendás, A. M.; Luaña, V. A Classification of Covalent, Ionic, and Metallic Solids Based on the Electron Density. **Journal of the American Chemical Society**, v. 124, n. 49, p. 14721-14723, 2002.
- [25] Martín Pendás, A.; Costales, A.; Blanco, M. A.; Recio, J. M.; Luaña, V. Local compressibilities in crystals. **Physical Review B**, v. 62, n. 21, p. 13970-13978, 2000.
- [26] Zhou, M.; Gao, X.; Cheng, Y.; Chen, X.; Cai, L. Structural, electronic, and elastic properties of CuFeS<sub>2</sub>: first-principles study. **Applied Physics A**, v. 118, n. 3, p. 1145-1152, 2014.
- [27] Kambara, T. Optical-properties of a magnetic semiconductor - chalcopyrite cufes .2. Calculated electronic-structures of CuGaFeS<sub>2</sub> and CuFeS<sub>2</sub>. **J. Phys. Soc. Jpn.**, v. 36, n. 6, p. 1625-1635, 1974.
- [28] Peiris, S. M.; Sweeney, J. S.; Campbell, A. J.; Heinz, D. L. Pressure-induced amorphization of covellite, CuS. **Journal of Chemical Physics**, v. 104, n. 1, p. 11-16, 1996.

## ***Capítulo VI: Considerações Finais e Perspectivas.***

A simulação computacional de sistemas químicos é uma ferramenta auxiliar poderosa que ganha cada vez mais espaço nas pesquisas e tem proporcionado interpretações mais acuradas de resultados experimentais. Fatores como a melhora de desempenho dos supercomputadores, algoritmos numéricos mais sofisticados e pacotes computacionais adaptados à arquitetura computacional contribuem para essa expansão. Além disso, embora haja avanços de diversas técnicas experimentais, tais como nas áreas de espectroscopia e microscopia, a compreensão em nível molecular, da reconstrução das superfícies e das reações que ocorrem na interface sólido/líquido ainda é limitada. A química computacional contribui para fornecer *insights* sobre estes processos complexos e de grande importância para a química ambiental e tecnológica.

A principal fonte de metais não ferrosos encontra-se associado ao grupo de sulfetos minerais e, portanto, é relevante economicamente. Esses minerais também são protagonistas em processos químicos ambientais, como o fenômeno de drenagem ácida de rocha (DAR). Dada a grande demanda de cobre pela sociedade, a redução do teor de metais nas fontes naturais, os problemas ambientais envolvendo sulfetos minerais e, ainda, a ineficiência das tecnologias de processamento mineral torna-se estratégico o maior conhecimento ao nível molecular dos diferentes minerais. Desta forma, novas tecnologias capazes de lixivar de forma eficiente os metais não-ferrosos dos sulfetos minerais e mitigar os problemas ambientais devido a exposição ao meio ambiente destes sulfetos podem ser desenvolvidas.

Os sulfetos minerais covelita ( $\text{CuS}$ ), bornita ( $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ ) e calcocita ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) são alguns dos sulfetos minerais mais importantes encontrados na natureza e são o foco desta tese. A falta de informações sobre as suas características estruturais, eletrônicas, mecânicas e de ligações do *bulk* desses minerais, suas superfícies e a formação de nanofolhas  $\text{CuS}$  nos levou a realizar uma investigação detalhada da estrutura atômica desses minerais através da química computacional. Além disso, esses minerais são observados no processo de lixiviação da calcopirita para obtenção do cobre como intermediários.

Algumas das propriedades do *bulk* nos minerais aqui estudados estão resumidas na tabela 6.1, juntamente com observações das características e informações preliminares que foram encontradas na literatura. Os três sistemas investigados usando

o funcional  $xc$  PBE e pseudopotencial *ultrasoft* apresentam a melhor descrição estrutural, descritos com desvios menores que 3%.

**Tabela 6.1:** Resumo de algumas propriedades discutidas ao longo do texto dos três *bulks* de sulfetos minerais estudados nesta tese: covelita, bornita e calcocita e os sulfetos minerais calcopirita, pirita e arsenopirita. OS = estado de oxidação; *gap* = transição eletrônica; *B* = modulo de elasticidade; *c* = ionicidade do sólido.

	OS (Fórmula Molecular)	<i>gap</i> eV	B GPa		<b>Observações</b>
				<i>c</i>	
Covelita	$[\text{Cu}(2)_2]^{3+}[\text{Cu}(1)]^{1+}$ $[\text{S}(2)_2]^{2+}[\text{S}(1)]^{2-}$ (CuS)	0,0	80	0,49	Sistema hexagonal. Estrutura refinada por Evans e Konnert. <sup>[1]</sup> Diferentes estados de oxidação do mesmo elemento e estrutura organizada na forma de folhas que interagem por ligações covalentes.
Bornita	$[\text{Cu}^{1+}]_5[\text{Fe}^{3+}] [\text{S}^{2-}]_4$ (Cu <sub>5</sub> FeS <sub>4</sub> )	0,0	94	0,47	Sistema ortorrômbico. Estrutura natural e refinada por Koto e Morimoto. <sup>[2]</sup> Os centros metálicos têm ocupação fracionada.
	$[\text{Cu}^{1+}]_8[\text{Fe}^{2+}]_4 [\text{S}^{2-}]_8$ (Cu <sub>8</sub> Fe <sub>4</sub> S <sub>8</sub> )				Sistema cúbico. Estrutura proposta por Ding <i>et al.</i> <sup>[3]</sup> em estudo teórico com as posições dos átomos de ferro e cobre definidas.
Calcocita	$[\text{Cu}^{1+}]_2[\text{S}^{2-}]$ ( $\gamma$ -Cu <sub>2</sub> S)	0,5	94	0,42	Sistema monoclínico. Estrutura refinada por Evans, <sup>[4]</sup> com átomos de cobre ocupando os interstícios dados pela ocupação dos átomos de enxofre em rede hexagonal, formando uma estrutura híbrida (sólida/líquida).
	-----				Sistema hexagonal (em temp. superior 105°C). Estrutura refinada por difração de policristais no trabalho de Chichagov <i>et al.</i> , <sup>[5]</sup> com os átomos de cobre e enxofre formando folhas planares.
Calcopirita	$[\text{Cu}^{2+}][\text{Fe}^{3+}] [\text{S}^{2-}]_2$ (CuFeS <sub>2</sub> ) <sup>[6, 7]</sup>	0,1 <sup>[7]</sup>	92 <sup>[8]</sup>		
Arsenopirita	$[\text{Fe}^{2+}][\text{As}^{1-}] [\text{S}^{1-}]$ (FeAsS) <sup>[9]</sup>	0,8 <sup>[9]</sup>	147 <sup>[9]</sup>	0,20	
Pirita	$[\text{Fe}^{2+}] [\text{S}^{1-}]_2$ (FeS <sub>2</sub> )	0,9 <sup>[9]</sup>	150 <sup>[10]</sup>		

A covelita tem a estrutura geométrica bem definida e bastante interessante, pois íons cobre se apresentam em ambiente trigonal planos e tetraédricos enquanto o enxofre é encontrado na forma de dissulfeto, S<sub>2</sub><sup>2-</sup>, e de sulfeto, S<sup>2-</sup> na estrutura. Através da

análise topológica baseado na teoria de Bader de átomos em moléculas (QAIM), da estrutura eletrônica e de outras técnicas de análise da densidade eletrônica como a função de localização de elétrons foi possível concluir que as ligações S-S possuem caráter covalentes, que o número de oxidação do cobre é coerente com a fórmula  $[Cu(2)_2]^{3+}[Cu(1)]^{1+}[S(2)_2]^{2+}[S(1)]^{2-}$  e que a clivagem preferencial desta estrutura deve ocorrer no plano (001) quebrando as ligações Cu(2)-S(1).

Na investigação da bornita os sistemas  $Cu_5FeS_4$  (forma nativa, Koto e Morimoto<sup>[2]</sup>) e  $Cu_8Fe_4S_8$  (proposta teórica, Ding *et al.*<sup>[3]</sup>) foram investigados. Na  $Cu_5FeS_4$  existe ocupação fracionada dos centros metálicos, situação essa contornada com a investigação de todas as possibilidades de ocupação, sendo mostrado nesta tese que a forma mais estável ocorre com os átomos de ferro nas posições M4 e M5 (numeração proposta no artigo de Koto e Morimoto<sup>[2]</sup>) das doze posições assimétricas dos sítios metálicos. Essa estrutura é assumida como a célula unitária da forma nativa da bornita, pois é, no mínimo, 30 kcal mol<sup>-1</sup> mais estável que as demais estruturas. Ambas as estruturas,  $Cu_5FeS_4$  e  $Cu_8Fe_4S_8$ , apresentam apenas ligações M–S, sendo todas de caráter iônico. Entre os centros metálicos ocorrem pontos críticos de anel, portanto não há formação de ligação metal–metal. Observou-se, também, que a bornita apresenta caráter antiferromagnético nos dois modelos investigados. Estudos de lixiviação dos sulfetos minerais têm os átomos de ferro +3 em solução funcionando como catalisador, e nesta tese é mostrado que o estado de oxidação dos átomos de ferro são diferentes:  $[Cu^{1+}]_5[Fe^{3+}][S^{2-}]_4$  e  $[Cu^{1+}]_8[Fe^{2+}]_4[S^{2-}]_8$ . Portanto apenas a forma nativa ( $Cu_5FeS_4$ ) é um modelo ideal para investigação das reconstruções das superfícies e interação com agente lixiviante, visto a importância da distribuição das cargas nesses dois processos.

Na β-calcocita (hexagonal) existem duas propostas de estruturas: (1) o arranjo de Chichagov *et al.*,<sup>[5]</sup> em princípio, não apresenta problemas estruturais, mas a estrutura de menor energia calculada por DFT/ondas planas apresentou desvios na ordem de 15%. Mais recente, a proposta (2) de Will *et al.*,<sup>[11]</sup> mostra que há desordem dos átomos de cobre na estrutura refinada o que inviabiliza a modelagem desse arranjo. Baseado nas informações de Will *et al.*<sup>[11]</sup> e nos cálculos realizados é possível inferir que a estrutura refinada da β-Cu<sub>2</sub>S por difração de raios X de policristais de Chichagov não está adequado e deve ser refinado novamente. Sendo assim, o estudo da estrutura β-Cu<sub>2</sub>S foi descartado e a fase γ-calcocita (monoclínica) do *bulk* que apresenta uma estrutura bem

definida teve as suas propriedades investigadas em detalhes. A  $\gamma$ -calcocita tem ligação Cu-Cu caracterizada pela presença de um ponto crítico de ligação com valor de densidade eletrônica de  $0,041 \text{ e } a_0^{-3}$  (Laplaciano  $0,068 \text{ e } a_0^{-5}$ ), com magnitude das ligações de hidrogênio.

Os sulfetos minerais são difíceis de serem sintetizados ou obtidos na sua forma pura e na natureza são encontrados com defeitos de estrutura, impurezas e incrustações de outros minerais, o que torna difícil a realização de medidas experimentais precisas que possam fornecer informações sobre a suas estruturas eletrônicas. Medidas experimentais indicam que esses minerais têm comportamento metálico. Cálculos teóricos da  $\gamma\text{-Cu}_2\text{S}$  utilizando a correção de Hubbard ( $U_{eff} = 7 \text{ eV}$ ) indica um *gap* direto em ponto gama de  $0,5 \text{ eV}$ . As fracas ligações Cu-Cu é um indício de que existe mobilidade iônica dos cátions  $\text{Cu}^{1+}$  pela rede. Essa característica suporta a proposta de Wang *et al.*<sup>[12]</sup> na investigação da fase  $\beta\text{-Cu}_2\text{S}$  por dinâmica molecular, que classifica a estrutura como um arranjo híbrido sólido-líquido, com os átomos de enxofre em posições estáticas (comportamento de um sólido) e os átomos de cobre fluindo pela rede (inferindo a característica líquida). A  $\gamma\text{-Cu}_2\text{S}$  é um sistema diamagnético com estados de oxidação  $[\text{Cu}^{1+}]_2[\text{S}^2]$ .

Os minerais covelita, bornita e calcocita são compostos majoritariamente por ligações de caráter iônico que envolvem a interação metal-enxofre. Tal fato justifica a classificação dos três minerais como sólidos iônicos quando comparados a outros sulfetos minerais, com grau de ionicidade mostrados na tabela 6.1. Os valores do módulo de elasticidade (*bulk modulus*) são parecidos entre si (tabela 6.1) e comparável a outros sulfetos minerais (arsenopirita e calcopirita). As bacias de cobre e enxofre governam essa característica mecânica desses minerais.

Na tabela 6.2 são mostrados os valores das energias de superfície mais favoráveis dos sulfetos minerais covelita, bornita, pirita e arsenopirita. As energias desses dois últimos minerais são descritos no trabalho de Silva *et al.*<sup>[9]</sup> usando a mesma metodologia e nível de cálculo usado na investigação das superfícies investigadas nesta tese. A ordem de grandeza nos valores é a mesma, sendo a formação da superfície (001)**B** na covelita a mais difícil de ocorrer.

A análise topológica QTAIM do *bulk* CuS, tem o ponto crítico de ligação em Cu(2)–S(1) com a menor densidade eletrônica, sugerindo assim essa ligação como a mais propícia a clivagem.<sup>[13]</sup> Dos três possíveis planos preferenciais em (001)-CuS (**A**, **B** e **C**, tabela 6.2) é mostrado que o plano **C** tem a menor energia de superfície, sendo exatamente a ligação Cu(2)–S(1) rompida na formação das superfícies em **C**. Ambas as superfícies têm arranjo final trigonal plano com o relaxamento dos átomos, em acordo com resultados experimentais de microscopia e difração de Rosso e Hochella.<sup>[14]</sup> Embora a energia de superfície do plano **B** seja a maior para a clivagem (001)-CuS, essa superfície certamente será formada na transição de fase, pois nessa é observada considerável reconstrução das superfícies, com formação de ligações S-S e Cu-Cu. Esses resultados estão de acordo com as pequenas áreas de superfícies rugosas inesperadas relatadas por Rosso e Hochella,<sup>[14]</sup> sendo essas regiões atribuídas à formação de fase secundária. A análise de densidade de elétrons dos três planos de clivagem da covelita indica que a primeira camada das superfícies reconstruídas apresentam os átomos de enxofre como receptores de elétrons (ácido de Lewis), justificando a detecção experimental de espécies como sulfatos e sulfitos na dissolução da CuS em uma atmosfera oxidante. A compreensão da reconstrução/relaxamento das superfícies irá orientar os estudos futuros relacionados com a adsorção de diferentes agentes de lixiviação, pois os potenciais sítios para a adsorção de agentes lixiviantes (bases de Lewis) e consequentemente das etapas iniciais da reação encontram-se elucidados.

**Tabela 6.2:** Energia de superfície da covelita e bornita (investigadas nesta tese), pirita e arsenopirita (outros sulfetos minerais) reportadas no trabalho de Silva *et al.*<sup>[9]</sup>

	Covelita (001) <sub>A</sub>	Bornita (001) <sub>C</sub>	Pirita (101)	Arsenopirita (001)
Energia de superfície / J m <sup>-2</sup>	0,56	1,15	0,30	0,54

As menores energias de clivagem da bornita foram encontradas para superfícies (121)<sub>(3)</sub> e (101). Na relaxação dessas superfícies, os átomos de enxofre são expostos e os resultados de PDOS indicam que esses átomos se tornam centros nucleofílicos. Os estados acima do nível de Fermi tem contribuição dos estados localizados sobre os átomos de ferro, indicando o seu caráter eletrofílico, justificando a sua interação com agentes oxidantes (formando estruturas óxidos/hidróxido de ferro). Consequentemente, a saída desses átomos ocorre prioritariamente comparados a retirada dos átomos de

cobre da rede cristalina, levando a formação de outros minerais como CuS e Cu<sub>2</sub>S. Estes indícios ajudarão nas construções de modelos iniciais para investigar o processo de oxidação da bornita.

A clivagem no plano (001)<sub>A</sub> da CuS tem gasto energético intermediário aos outros dois planos de quebra. Em A existe um grande relaxamento das superfícies, com desprendimento de uma monocamada plana (1L-CuS), como em um processo de esfoliação. 1L-CuS não está ligada a superfície. As estruturas lamelares 2D são alvo de intensa investigação nos últimos anos, desde o isolamento do grafeno pelos experimentalistas Novoselov *et al.*<sup>[15]</sup> na universidade de Manchester. Diferentes e promissoras aplicações são descritas a respeitos dos materiais 2D. Mostramos que a deposição de três estuturas 1L-CuS leva a formação de uma estrutura dinamicamente estável, com espessura de 5,5 Å e é denominada na tese como 3L-CuS. Controle da morfologia na síntese de CuS relatado nos últimos anos conduz a diferentes estruturas,<sup>[16]</sup> e a diferentes propriedades óticas e elétricas,<sup>[17]</sup> sendo a nanofolha de 32 Å a de menor espessura sintetizada até o momento.<sup>[18]</sup> Estruturalmente a monocamada 3L-CuS assemelha-se a parte do arranjo do *bulk*, com átomos de cobre em geometrias trigonais planas, trigonais planas levemente distorcidas e tetraédricas. Essa monocamada de menor espessura CuS é um material metálico e diamagnético. Assim como no *bulk* as ligações Cu–S têm caráter iônico e S–S covalente. Energia coesiva de 3,49 eV atom<sup>-1</sup> indica um material com considerável estabilidade (semelhante ao germaneno), confirmada pela alta temperatura de fusão ( $\approx$ 2700K). Considerando o rápido desenvolvimento das técnicas experimentais na fabricação de material com pequena dimensão, acreditamos que a síntese da camada de menor espessura de estequiometria CuS ocorrerá em um futuro próximo.

Esta tese contribui no sentido de fornecer uma visão molecular dos três sulfetos minerais com modelos que são capazes de descrever com excelente acurácia os seus comportamentos de natureza química. No entanto, diversos pontos ainda podem ser explorados no estudo desses materiais, algumas perspectivas ainda merecem atenção especiais, tais como: (1) a adsorção de agentes lixiviantes (H<sub>2</sub>O, Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) nas superfícies mais estáveis desses minerais, (2) explorar a saída de átomos de ferro (criar vacância) na estrutura da bornita e identificar a transição de fase para estruturas como calcocita e/ou covelita, e (3) investigar outras monocamadas do tipo 3L-CuS com

diferentes composições elementares identificando as diferentes características e potenciais aplicações desses materiais 2D.

## REFERÊNCIAS

- [1] Evans, H. T.; Konnert, J. A. Crystal-structure refinement of covellite. **American Mineralogist**, v. 61, n. 9-10, p. 996-1000, 1976.
- [2] Koto, K.; Morimoto, N. Superstructure investigation of bornite, Cu<sub>5</sub>FeS<sub>4</sub>, by modified partial patterson function. **Acta Crystallographica Section B-Structural Science**, v. 31, n. SEP15, p. 2268-2273, 1975.
- [3] Ding, Y.; Veblen, D. R.; Prewitt, C. T. Possible Fe/Cu ordering schemes in the 2a superstructure of bornite (Cu<sub>5</sub>FeS<sub>4</sub>). **American Mineralogist**, v. 90, n. 8-9, p. 1265-1269, 2005.
- [4] Evans, H. T. Crystal-structures of low chalcocite and djurleite. **Zeitschrift Fur Kristallographie**, v. 150, n. 1-4, p. 299-320, 1979.
- [5] Chichagov, A. V.; Varlamov, D. A.; Ershov, E. V.; Dokina, T. N.; Drozhzhina, N. A.; Samokhvalova, O. L. Information computing system from structural data on minerals (MINCRYST). **Kristallografiya**, v. 35, n. 3, p. 610-616, 1990.
- [6] de Oliveira, C.; de Lima, G. F.; de Abreu, H. A.; Duarte, H. A. Reconstruction of the Chalcopyrite Surfaces-A DFT Study. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, n. 10, p. 6357-6366, 2012.
- [7] de Oliveira, C.; Duarte, H. A. Disulphide and metal sulphide formation on the reconstructed (0 0 1) surface of chalcopyrite: A DFT study. **Applied Surface Science**, v. 257, n. 4, p. 1319-1324, 2010.
- [8] Zhou, M.; Gao, X.; Cheng, Y.; Chen, X. R.; Cai, L. C. Structural, electronic, and elastic properties of CuFeS<sub>2</sub>: first-principles study. **Applied Physics a-Materials Science & Processing**, v. 118, n. 3, p. 1145-1152, 2015.
- [9] Silva, J. C. M.; De Abreu, H. A.; Duarte, H. A. Electronic and structural properties of bulk arsenopyrite and its cleavage surfaces - a DFT study. **RSC Advances**, v. 5, n. 3, p. 2013-2023, 2015.
- [10] Le Page, Y.; Rodgers, J. R. Ab initio elasticity of FeS<sub>2</sub> pyrite from 0 to 135 GPa. **Physics and Chemistry of Minerals**, v. 32, n. 8, p. 564-567, 2005.
- [11] Will, G.; Hinze, E.; Abdelrahman, A. R. M. Crystal structure analysis and refinement of digenite, Cu<sub>1.8</sub>S, in the temperature range 20 to 500 degrees C under controlled sulfur partial pressure. **European Journal of Mineralogy**, v. 14, n. 3, p. 591-598, 2002.
- [12] Wang, L.-W. High Chalcocite Cu<sub>2</sub>S: A Solid-Liquid Hybrid Phase. **Physical Review Letters**, v. 108, n. 8, 2012.
- [13] Morales-García, A.; Antonio Lenito Soares , J.; Santos, E. C. D.; Abreu, H. A. d.; Duarte, H. A. First-Principles Calculations and Electron Density Topological Analysis of Covellite (CuS). **J. Phys. Chem. A**, 2014.

- [14] Rosso, K. M.; Hochella Jr, M. F. A UHV STM/STS and ab initio investigation of covellite {001} surfaces. **Surface Science**, v. 423, n. 2–3, p. 364-374, 1999.
- [15] Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S. V.; Grigorieva, I. V.; Firsov, A. A. Electric field effect in atomically thin carbon films. **Science**, v. 306, n. 5696, p. 666-669, 2004.
- [16] Hosseinpour, Z.; Alemi, A.; Khandar, A. A.; Zhao, X.; Xie, Y. A controlled solvothermal synthesis of CuS hierarchical structures and their natural-light-induced photocatalytic properties. **New Journal of Chemistry**, v. 39, n. 7, p. 5470-5476, 2015.
- [17] Maji, S. K.; Mukherjee, N.; Dutta, A. K.; Srivastava, D. N.; Paul, P.; Karmakar, B.; Mondal, A.; Adhikary, B. Deposition of nanocrystalline CuS thin film from a single precursor: Structural, optical and electrical properties. **Materials Chemistry and Physics**, v. 130, n. 1-2, p. 392-397, 2011.
- [18] Du, Y.; Yin, Z.; Zhu, J.; Huang, X.; Wu, X.-J.; Zeng, Z.; Yan, Q.; Zhang, H. A general method for the large-scale synthesis of uniform ultrathin metal sulphide nanocrystals. **Nature Communication**, v. 3, p. 1177, 2012.

# ANEXOS DA TESE

## Sumário

Anexo I .....	A-1
ESTUDO DO <i>BULK</i> DA COVELITA (CuS) .....	A-1
Anexo II .....	A-11
ESTUDO DAS SUPERFÍCIES DA COVELITA (CuS) .....	A-11
Anexo III .....	A-37
ESTUDO DAS CAMADAS CuS .....	A-37
Anexo IV .....	A-49
ESTUDO DOS <i>BULKS</i> DA BORNITA (Cu <sub>5</sub> FeS <sub>4</sub> e Cu <sub>8</sub> Fe <sub>4</sub> S <sub>8</sub> ).....	A-49
Anexo V .....	A-68
ESTUDO DOS <i>BULKS</i> DA CALCOCITA (Cu <sub>2</sub> S).....	A-68

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura S3.1.1:</b> Avaliação da energia de corte e malha de pontos k para os pseudopotencias + funcionais: US + PBE, US + PW91 e PAW + PBE. (a) Energia total e tempo de cálculo em função da variação do raio de corte na energia cinética, fixando a malha de ponto k 4x4x2. (b) Energia total, tempo de cálculo e número de pontos k em função da variação da malha de pontos k, fixando a energia de corte em 30 Ry.....	3
<b>Figura S3.1.2:</b> Gráfico com pseudopotencial + funcional: US + PBE. Energia total, tempo de cálculo e número de pontos k por amostragem usando esquema de Monkhorst-Pack em função da variação da malha de pontos k, fixando a energia de corte em 50 Ry.....	4
<b>Figura S3.1.3:</b> Energia total obtida em ciclo autoconsistente impondo diferentes momentos magnéticos totais na simulação da covelita. ....	4
<b>Figura S3.1.4:</b> Densidade de estados (DOS) da covelita para cálculos DFT, DFT+U e DFT+U+J, com os valores do parâmetro de Hubbard iguais: (a) U = 3, 5, 7 e 9 eV e (b) U = 5, 6 eV e J = 1 e 2 eV. O nível de Fermi foi deslocado para 0 eV. ....	5
Figura S3.1.5: Parte da estrutura cristalina da pirita (FeS <sub>2</sub> ), em que a geometria octaédrica do centro metálico e as ligações S–S são destacadas. <sup>[10]</sup> .....	9

**Figura S3.2.1:** Investigação de cinco diferentes interações na superfície B-Cu(2), denominada, interações: I, II, III, IV e V. A direção dos vetores (em preto) indica um deslocamento de 0,05 Å nos átomos de cobre na superfície. ....

11

**Figura S3.2.2:** Investigação de cinco diferentes interações na superfície B-S(2), denominadas interações: I, II, III, IV e V. A direção dos vetores (em preto) indica um deslocamento de 0,05 Å nos átomos de enxofre na superfície. ....

11

**Figura S3.2.3:** Visão (a) superior e (b) ao longo do eixo b nas cinco supercelulas (2x2x1) das superfícies otimizadas no processo de clivagem: A-S(2), B-Cu(2), B-S(2), C-Cu(1) e C-Cu(2). ....

12

**Figura S3.2.4:** Estrutura cristalográfica da superfície A-S(2) otimizada com PBE e PBE mais correção de Grimme-D2 não local (vdW-DF2), em que os parâmetros das ligações e ângulos são mostrados. Usando o pacote QUANTUM ESPRESSO, as estruturas

relaxadas são mostradas em duas visões diferentes com (a) PBE e (b) vdW-DF2, respectivamente. Usando o pacote VASP com (c) PBE e (d) vdW-DF2, respectivamente.....	13
<b>Figura S3.2.5:</b> Densidade de estados projetados (PDOS)/átomos no (a,b,c,d) <i>bulk</i> , (e,f) 1L-CuS e (g,h) superfícies de A-S(2) com o nível de Fermi deslocado para 0.0 eV. As curvas estão na mesma escala para permitir a comparação direta.....	14
<b>Figura S3.2.6:</b> Densidade de estados projetados (PDOS)/átomos no (a,b,c) <i>bulk</i> , (d,e) primeira e (f) segunda camadas superfícies de C-Cu(1) com o nível de Fermi deslocado para 0.0 eV. As curvas estão na mesma escala para permitir a comparação direta.....	15
<b>Figura S3.2.7:</b> Densidade de estados projetados (PDOS)/átomos no (a,b,c) <i>bulk</i> , (d,e) primeira e (f) segunda camadas superfícies de C-Cu(2) com o nível de Fermi deslocado para 0.0 eV. As curvas estão na mesma escala para permitir a comparação direta.....	16
Figura S3.2.8: Densidade de estados projetados (PDOS)/átomos no (a,b,c) <i>bulk</i> , (d) primeira, (e) segunda e (f) terceira camadas superfícies de C-Cu(1) com o nível de Fermi deslocado para 0.0 eV. As curvas estão na mesma escala para permitir a comparação direta.....	17
<b>Figura S3.2.9:</b> (a) Estrutura eletrônica de $[S_4]^{2-}$ sugerida pela carga de Bader aplicando a teoria da repulsão dos pares de elétrons da camada de valência, na qual os átomos satisfazem a regra do octeto. (b) Estrutura do anel de cinco membros formado na superfície, em que a deslocalização na estrutura $[S_4]^{2-}$ e a coordenação do cobre é mostrada. ....	18
<b>Figura S3.2.10:</b> (a) Todos os pontos críticos na célula unitária A-S(2). (b) O pontilhado preto mostra as interações de van der Waals entre superfície e monocamada com pontos críticos de ligação (BCP). (c).Monocamada 1L-CuS. Pontos críticos: BCP (ligação) em verde, RCP (anel) em azul ciano e CCP (gaiola) em rosa.....	18
<b>Figura S3.2.11:</b> ELF calculado da reconstrução C-Cu(2) em CuS mostrando diferentes planos.....	19
<b>Figura S3.2.12:</b> ELF calculado da reconstrução B-S(2) em CuS mostrando diferentes planos.....	19
<b>Figura S3.2.13:</b> ELF calculado da reconstrução B-Cu(2) em CuS mostrando diferentes planos.....	20
<b>Figura S3.2.14:</b> Densidade de estados projetados (PDOS)/átomos no <i>bulk</i> e na superfície B-Cu(2). A contribuição de cada orbital atômico é mostrada baseado nos átomos que compõem a superfície. O nível de Fermi foi deslocado para 0.0 eV. As curvas estão na mesma escala para permitir a comparação direta.....	20
<b>Figura S3.3.1:</b> (a) Três planos de clivagem preferenciais na estrutura da covelita de nominados de A-S(2), B-Cu(2) or B-S(2) and C-Cu(1) or C-Cu(2), 5.83 Å é a distância similar a espessura da camada 3L-CuS. (b) Aspectos estruturais da covelita relacionados aos átomos de cobre, A significa geometria tetraédrica e B é geometria trigonal plana.	38
<b>Figura S3.3.2:</b> (a) Cinco e (b) oito diferentes estruturas iniciais para otimização 2L e 3L, respectivamente.....	39
<b>Figura S3.3.3:</b> (a) Quatro e (b) cinco diferentes estruturas não equivalentes obtidas nas otimizações de 2L e 3L, respectivamente.....	40
<b>Figura S3.3.4:</b> Parametros de rede do <i>bulk</i> e as monocamadas 1L-CuS, 2L-CuS e 3L-CuS. ....	41
<b>Figura S3.3.5:</b> (a) Estrutura de bandas e (b) Densidade de estados projetadas para monocamada 3L-CuS. Diferente sítios de cobre e enxofre são mostrados na figura b..	41

<b>Figura S3.3.6:</b> (a) Todos os pontos críticos na célula unitária (2x2x1) da monocamada 3L-CuS. (b) Unidades [Cu(1)S(1) <sub>3</sub> ], (c) [Cu(2)S(2) <sub>3</sub> ] e [Cu(3)S(3) <sub>3</sub> ] de 3L-CuS com os pontos críticos (CPs): NCPs (nuclear ou atrator), em que azul e amarelo são os átomos de cobre e enxofre, respectivamente. BCP ( <i>bond</i> ) está em verde, CCP ( <i>cage</i> ) em rosa e RCP ( <i>ring</i> ) em azul claro.....	42
<b>Figura S3.3.7:</b> (a, b, c) Análise gráfica com diferentes visões das funções de localização de elétrons (ELF) para ligações Cu–S e S–S na monocamada 3L-CuS. ....	42
<b>Figura S3.3.8:</b> Densidade de estados projetados (PDOS) sobre os orbitais <i>d</i> e <i>p</i> dos átomos de cobre e enxofre, respectivamente, para monocamada 3L-CuS e o bulk da covelita. Diferentes átomos de cobre e enxofre são mostrados nestas figura.....	43
<b>Figura S3.3.9:</b> (a) Imagens do instante do quadro final na simulação de dinâmica molecular de Born-Oppenheimer indo de 300 até 3900 K (visão lateral e superior), ligações para átomos fora da seção (4x4x1) da supercélula existe mas não estão mostradas. (b) Todas as ligações obtidas no instante do quadro final (após 10 ps) nas simulações de 300 até 3900 K na monocamada 3L-CuS. ....	44
<b>Figura S4.1:</b> Energia relativa de acordo com os sete diferentes modelos sugeridos no artigo de Collins <i>et al.</i> <sup>[1]</sup> , em que é determinado os sítios de maior probabilidade de ocupação dos átomos de ferro em Cu <sub>5</sub> FeS <sub>4</sub> . Na unidade assimétrica existem doze posições de ocupação para os metais, duas são ocupados por átomos de ferro e o restante é ocupado por átomos de cobre (dez sítios) em cada um dos sete modelos propostos.....	49
<b>Figura S4.2:</b> Densidade de estados projetados (PDOS) sobre os átomos ordenados na estrutura Cu <sub>5</sub> FeS <sub>4</sub> , átomos de ferro com spin <i>up</i> e <i>down</i> em camadas alternadas ao longo dos eixos cristalográficos (a) <i>b</i> e (b) <i>c</i> .....	49
<b>Figura S4.3:</b> Funções de localização de elétrons calculados em diferentes planos de (a) Cu <sub>8</sub> Fe <sub>4</sub> S <sub>8</sub> e (b, c, d e e) Cu <sub>5</sub> FeS <sub>4</sub> . Nas letras c, d, e são mostrados com detalhes das ligações em diferentes arranjos dos centros metálicos em Cu <sub>5</sub> FeS <sub>4</sub> . Esferas azuis e amarelas são os átomos de cobre e enxofre respectivamente, e marrom claro e escuro são átomos de ferro com magnetização de spin opostas. ....	50
<b>Figura S4.4:</b> (a) Densidade de estados projetados (PDOS) sobre os átomos do <i>bulk</i> ordenado Cu <sub>5</sub> FeS <sub>4</sub> e PDOS sobre os átomos das superfícies: (b) (121 (3); (c) (010). Usando largura de Gaussiana de 0.001 Ry no traçado do gráfico.....	51
<b>Figura S5.1:</b> Estruturas de bandas de γ-Cu <sub>2</sub> S usando os pseudopotenciais <i>ultrasoft</i> (US) e <i>projector augmented wave</i> (PAW) e funcionais de troca e correlação PBE e PBEsol. As composições functional+pseudopotencial ficaram, (a) PBE+PAW, (b) PBEsol+PAW, (c) PBE+US e (d) PBEsol+US. ....	68

## ÍNDICE DE TABELAS

<b>Tabela S3.1.1:</b> Resultados dos desvios nos parâmetros de rede e das ligações químicas para três combinações de pseudopotencial e funcional obtidos na simulação do <i>bulk</i> da CuS. Desvio é calculado pela diferença entre resultado teórico e experimental.....	5
<b>Tabela S3.1.2:</b> Resultados dos desvios nos parâmetros de rede e das ligações químicas com o pseudopotencial US e funcionais PW91 e correções de Hubbard ( $U_{eff} = 3, 5, 7$ e 9 eV). .....	5

<b>Tabela S3.1.3:</b> Resultados dos desvios nos parâmetros de rede e das ligações químicas com o pseudopotencial PAW e funcionais PBE e correções de Hubbard ( $U_{eff} = 3, 5, 7$ e $9$ eV). ....	6
<b>Tabela S3.1.4:</b> Resultados dos desvios nos parâmetros de rede e das ligações químicas com o pseudopotencial US e funcionais PBE e correções de Hubbard ( $U = 4, 6$ e $8$ eV; $J=1$ e $2$ eV) obtidos na otimização do <i>bulk</i> da CuS. ....	6
<b>Tabela S3.1.5:</b> Resultados dos desvios nos parâmetros de rede e das ligações químicas com o pseudopotencial PAW e funcionais PBE e correções de Hubbard ( $U = 4, 6$ e $8$ eV; $J=1, 2$ e $3$ eV) obtidos na otimização do <i>bulk</i> da CuS. ....	6
<b>Tabela S3.1.6:</b> Valores dos parâmetros de rede e das ligações químicas obtidos com o pseudopotencial PAW e funcional XC GGA_PBE, através da otimização do <i>bulk</i> da CuS com os pacotes computacionais PWscf <sup>[4]</sup> e VASP <sup>[3]</sup> , com correção de Hubbard $U_{eff}$ ( $U = 6$ e $8$ eV e $J = 1$ eV) e resultados experimentais. Os desvios são encontrados pela diferença do resultado teórico e experimental. ....	7
<b>Tabela S3.1.7:</b> Valores dos parâmetros de rede e das ligações químicas obtidos com o pseudopotencial US e funcional XC com correção de Hubbard GGA_PBE+U ( $U_{eff} = U_3+J_1$ e $U_6+J_1$ ), através da otimização do <i>bulk</i> da FeS <sub>2</sub> com os pacotes computacionais PWscf <sup>[4]</sup> e resultados experimentais <sup>[10]</sup> . Os erros percentuais são em relação aos resultados experimentais. ....	9
<b>Tabela S3.1.1:</b> Resultados dos desvios nos parâmetros de rede e das ligações químicas para três combinações de pseudopotencial e funcional obtidos na simulação do <i>bulk</i> da CuS. Desvio é calculado pela diferença entre resultado teórico e experimental. ....	5
<b>Tabela S3.1.2:</b> Resultados dos desvios nos parâmetros de rede e das ligações químicas com o pseudopotencial US e funcionais PW91 e correções de Hubbard ( $U_{eff} = 3, 5, 7$ e $9$ eV). ....	5
<b>Tabela S3.1.3:</b> Resultados dos desvios nos parâmetros de rede e das ligações químicas com o pseudopotencial PAW e funcionais PBE e correções de Hubbard ( $U_{eff} = 3, 5, 7$ e $9$ eV). ....	6
<b>Tabela S3.1.4:</b> Resultados dos desvios nos parâmetros de rede e das ligações químicas com o pseudopotencial US e funcionais PBE e correções de Hubbard ( $U = 4, 6$ e $8$ eV; $J=1$ e $2$ eV) obtidos na otimização do <i>bulk</i> da CuS. ....	6
<b>Tabela S3.1.5:</b> Resultados dos desvios nos parâmetros de rede e das ligações químicas com o pseudopotencial PAW e funcionais PBE e correções de Hubbard ( $U = 4, 6$ e $8$ eV; $J=1, 2$ e $3$ eV) obtidos na otimização do <i>bulk</i> da CuS. ....	6
<b>Tabela S3.1.6:</b> Valores dos parâmetros de rede e das ligações químicas obtidos com o pseudopotencial PAW e funcional XC GGA_PBE, através da otimização do <i>bulk</i> da CuS com os pacotes computacionais PWscf <sup>[4]</sup> e VASP <sup>[3]</sup> , com correção de Hubbard $U_{eff}$ ( $U = 6$ e $8$ eV e $J = 1$ eV) e resultados experimentais. Os desvios são encontrados pela diferença do resultado teórico e experimental. ....	7
<b>Tabela S3.1.7:</b> Valores dos parâmetros de rede e das ligações químicas obtidos com o pseudopotencial US e funcional XC com correção de Hubbard GGA_PBE+U ( $U_{eff} = U_3+J_1$ e $U_6+J_1$ ), através da otimização do <i>bulk</i> da FeS <sub>2</sub> com os pacotes computacionais PWscf <sup>[4]</sup> e resultados experimentais <sup>[10]</sup> . Os erros percentuais são em relação aos resultados experimentais. ....	9

**Tabela S3.2.1:** Diferentes valares da camada de vácuo (12, 18 e 24 Å) na reconstrução da superfície A-S(2), em que os desvios nos tamanhos das ligações são comparados às

posições atômicas e a variação da energia eletrônica com o vácuo de 24 Å sendo a referência.....	21
<b>Tabela S3.2.2:</b> Distâncias das ligações no <i>bulk</i> otimizado e os desvios nos tamanhos das ligações nas superfícies. Os valores estão dispostos da superfície superior até a inferior (base). .....	21
<b>Tabela S3.2.3:</b> Posições cristalográficas e propriedades da superfície A-S(2), densidade eletrônica e laplaciano dos pontos críticos (CP). 1L-CuS---Super é a interação entre a monocamada e a superfície. Mult. é multiplicidade.....	22
<b>Tabela S3.2.4:</b> Propriedades atômicas da superfície A-S(2). V é o volume, Q é a carga de Bader, e $\chi$ é a eletronegatividade de Pauling. Mult. é a multiplicidade relacionada aos pontos criticos de mesma simetria.....	23
<b>Tabela S3.2.5:</b> Posições cristalográficas e propriedades da superfície B-Cu(2), densidade eletrônica e laplaciano dos pontos críticos (CP). Mult. é multiplicidade.....	24
<b>Tabela S3.2.6:</b> Propriedades atômicas da superfície B-Cu(2). V é o volume, Q é a carga de Bader, e $\chi$ é a eletronegatividade de Pauling. Mult. é a multiplicidade relacionada aos pontos criticos de mesma simetria.....	28
<b>Tabela S3.2.7:</b> Posições cristalográficas e propriedades da superfície C-Cu(1), densidade eletrônica e laplaciano dos pontos críticos (CP). Mult. é multiplicidade.....	29
<b>Tabela S3.2.8:</b> Propriedades atômicas da superfície C-Cu(1) V é o volume, Q é a carga de Bader, e $\chi$ é a eletronegatividade de Pauling. Mult. é a multiplicidade relacionada aos pontos criticos de mesma simetria.....	31
<b>Tabela S3.2.9:</b> Posições cristalográficas e propriedades da superfície C-Cu(2), densidade eletrônica e laplaciano dos pontos críticos (CP). Mult. é multiplicidade.....	31
<b>Tabela S3.2.10:</b> Propriedades atômicas da superfície C-Cu(2) V é o volume, Q é a carga de Bader, e $\chi$ é a eletronegatividade de Pauling. Mult. é a multiplicidade relacionada aos pontos criticos de mesma simetria.....	33
<b>Tabela S3.2.11:</b> Posições cristalográficas e propriedades da superfície B-S(2), densidade eletrônica e laplaciano dos pontos críticos (CP). Mult. é multiplicidade.....	33
<b>Tabela S3.2.12:</b> Propriedades atômicas da superfície B-S(2). V é o volume, Q é a carga de Bader, e $\chi$ é a eletronegatividade de Pauling. Mult. é a multiplicidade relacionada aos pontos criticos de mesma simetria.....	36
<b>Tabela S3.2.13:</b> Posições cristalográficas e propriedades do <i>bulk</i> CuS, densidade eletrônica dos pontos criticos ( $\rho(r_c)$ ) e laplaciano ( $\nabla^2\rho(r_c)$ ). CHM é o significado químico.....	36
<b>Tabela S3.2.14:</b> Propriedades atômicas do <i>bulk</i> CuS com funcional $xc$ PBE e pseudopotencial <i>ultrasoft</i> . V é o volume, Q é a carga de Bader, e $\chi$ é a eletronegatividade de Pauling. Mult. é a multiplicidade relacionada aos pontos criticos de mesma simetria.	
.....	37

<b>Tabela S3.3.1:</b> TM significa magnetização total e AM é magnetização absoluta, ambos após a convergência do SCF. As magnetizações 0,00; 0,10 e -0,10 são os valores de entrada para os três diferentes átomos de cobre (Cu(1), Cu(2) and Cu(3)). .....	45
<b>Tabela S3.3.2:</b> Magnetização total de spin fixada no teste de magnetização para supercélula da monocamada (2x2x1) 3L-CuS. TM significa magnetização total do sistema após a convergência do ciclo scf. ....	45
<b>Tabela S3.3.3:</b> Análise de QTAIM para monocamada 3L-CuS. “Mult.” é a multiplicidade dos pontos críticos. b01, b02, b03... e b22 são os pontos criticos de ligação. r01, r02, r03... e r16 são os pontos criticos de anel. c01, c02, c03... e c06 são os pontos criticos de gaiola. CHM é o significado químico.....	46

<b>Tabela S3.3.4:</b> Energia coesiva, $E_{coh}$ , para as estruturas de base CuS e outros sistemas 2D .....	47
--	----

**Tabela S4.1:** Distâncias de ligação no *bulk* experimental<sup>[1, 2]</sup> e os desvios no comprimento de ligação da estrutura completamente otimizada usando funcional PBE e pseudopotencial *ultrasoft*. Todos os valores estão em Å ..... 52

**Tabela S4.2:** Distâncias de ligação daproposta teórica de Ding *et al.*<sup>[3]</sup> ( $\text{Cu}_8\text{Fe}_4\text{S}_8$ ) e os desvios no comprimento de ligação da estrutura completamente otimizada usando funcional PBE e pseudopotencial *ultrasoft*. Todos os valores estão em Å ..... 53

**Tabela S4.3:** Posições cristalográficas e propriedades de  $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$  com os valores de densidade ( $\rho(r_c)$ )e laplaciano ( $\nabla^2\rho(r_c)$ ) nos pontos críticos (CP). Mult. é a multiplicidade e CHM é o significado químico da interação em BCP..... 53

**Tabela S4.4:** Posições cristalográficas e propriedades de  $\text{Cu}_8\text{Fe}_4\text{S}_8$  com os valores de densidade ( $\rho(r_c)$ )e laplaciano ( $\nabla^2\rho(r_c)$ ) nos pontos críticos (CP). Mult. é a multiplicidade e CHM é o significado químico da interação em BCP..... 62

**Tabela S5.1:** Parâmetros de rede de  $\gamma\text{-Cu}_2\text{S}$  experimental<sup>[1]</sup> e otimizados, com os seus respectivos desvios, onde são comparados diferentes xc-funcional (PBE e PBEsol) e pseudopotenciais (*ultrasoft* (US) e *projector augmented wave* (PAW))..... 69

**Tabela S5.2:** Tipo de átomos, posições cristalográficas, valores da densidade eletrônica ( $\rho(r_c)$ ) e laplaciano ( $\nabla^2\rho(r_c)$ ) nos pontos críticos (CPs) na estrutura  $\gamma$ -calcocita. Mult. é multiplicidade e CHM é o significado químico..... 69

# Anexo I

## ESTUDO DO **BULK** DA COVELITA (CuS)

### Obtenção dos parâmetros de entrada

Com objetivo de avaliar a transferibilidade dos pseudopotenciais e funcionais  $xc$  e baseado no estudo de outra fase de sulfeto mineral, calcopirita, realizado pelo grupo GPQIT (Grupo de Pesquisa em Química Inorgânica Teórica), e relatos da literatura<sup>[1]</sup>, os funcionais: PBE e PW91, e pseudopotencias: US e PAW, foram utilizados na investigação da CuS. Cálculos no ponto usando o QE foram realizados com diferentes combinações dos mesmos e os resultados de energia e tempo de cálculo de cada rearranjo estão esboçados nos gráficos da figura S3.1.1. Na figura S3.1.1a são mostrados os gráficos das variações do raio de corte da energia cinética da função de onda expandida em bases de ondas planas, denominada de energia de corte ( $E_{cut}$ ), para as combinações pseudopotencial e funcional de troca-correlação: US + PBE, US + PW91 e PAW + PBE, com a malha de pontos  $\mathbf{k}$  **4x4x2** sendo fixada. Na figura S3.1.1b é destacada a variação da malha de pontos  $\mathbf{k}$ , com as mesmas combinações de funcional e pseudopotencial citado anteriormente, mantendo constante a energia de corte em 30 Ry. Em todos os modelos avaliados a integração na zona de Brillouin foi feita com base no esquema de Monkhorst-Pack.<sup>[2]</sup>

As combinações dos pseudopotencias e funcionais  $xc$  avaliados, US + PBE, US + PW91 e PAW + PBE, têm a transferibilidade confirmada por comportamentos similares nos esboços dos gráficos: energia total em função da  $E_{cut}$  e energia total em função da malha de pontos  $\mathbf{k}$ , apontados na figura S3.1.1a e S3.1.1b, respectivamente. Na figura S3.1.1a, em energias de corte superiores a 40 Ry não são contabilizadas variações consideráveis, tendendo a um comportamento assintótico. Na figura S3.1.1b os tracejados dos gráficos se assemelham consideravelmente, e a energia total para a malha de pontos  $\mathbf{k}$  **2x2x2** apresenta-se com energia mais baixa que as demais malhas. Esse ocorrido pode ser justificado por um erro de convergência, pois para resultados confiáveis e precisos é necessária uma boa composição entre a malha de pontos  $\mathbf{k}$  e a energia de corte. A malha **2x2x2** é uma malha pobre e a energia de corte 30 Ry fixada para o estudo da melhor malha não é elevada.

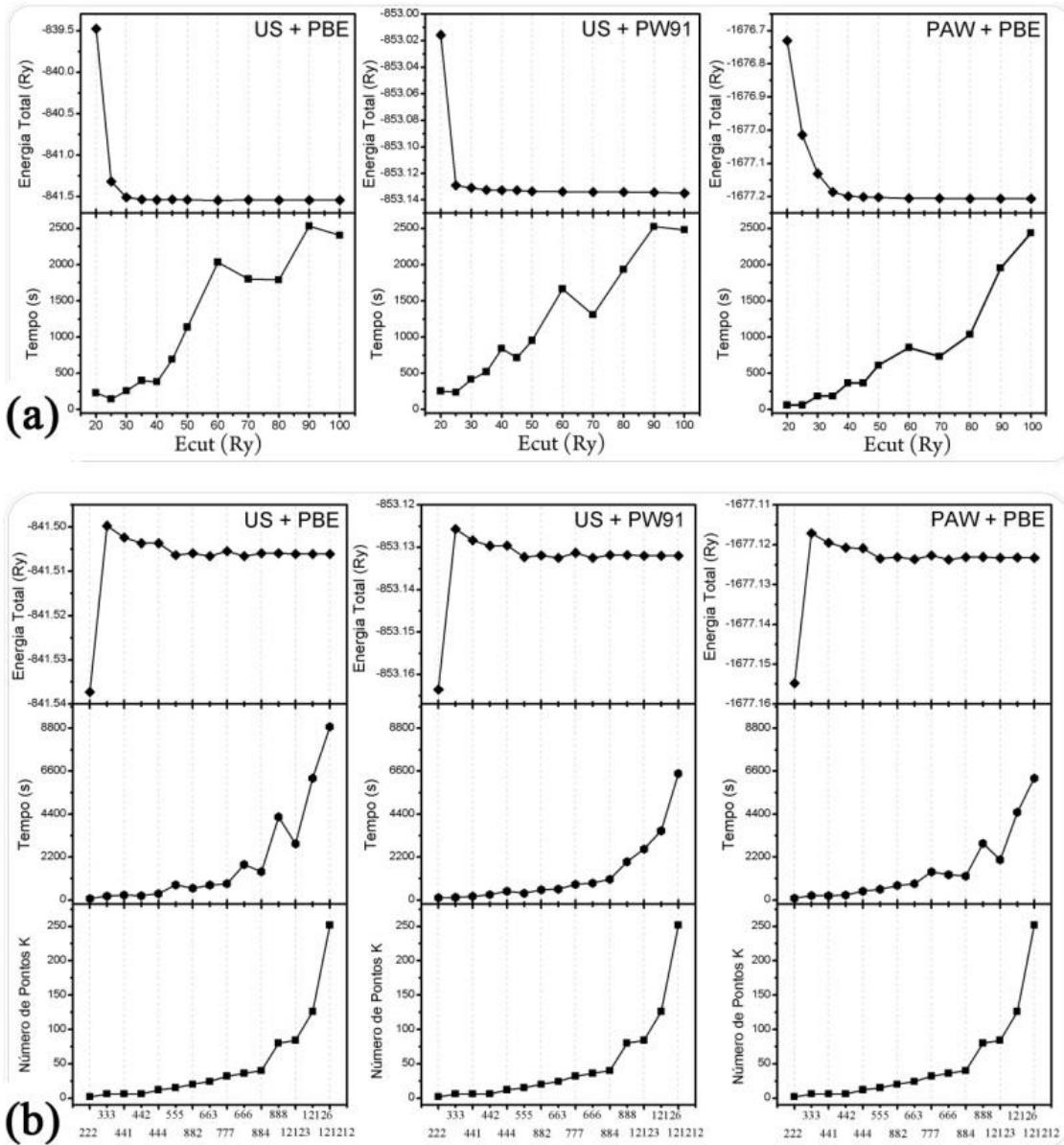
Além da transferibilidade analisada pelos perfis das curvas, outro fator que confirma o bom acordo dos pseudopotenciais e funcionais  $xc$  é encontrado nas semelhanças numéricas dos dados estruturais. Ou seja, qualquer uma das três combinações mostram-se confiáveis para simulação do sistema sob investigação. Os resultados de otimização apresentam desvios menores que 3% em relação aos dados experimentais. As comparações estruturais entre esses funcionais e pseudopotenciais é descrito na tabela S3.1.1. Quando a comparação ocorre entre os dados simulados, os desvios são menores que 1%. Confirmados os comportamentos e resultados semelhantes para as três combinações pseudopotencial e funcional, os estudos das propriedades eletrônicas e ligações químicas foram realizados com a combinação US + PBE, pois apresentou tempo mais reduzido de cálculo.

Os critérios empregados nas escolhas de energia de corte e amostragem de pontos  $\mathbf{k}$  foram baseados na variação da energia total menor que 1 kcal mol<sup>-1</sup> e apresentação do menor tempo de cálculo. Critérios esses que garantem cálculos precisos e de menores custos durante a otimização e posteriores cálculos de outras propriedades. A fim de ilustrar a escolha da malha de pontos  $\mathbf{k}$  e energia de corte a figura S3.1.2 foi esboçada. Nota-se que variações na energia total é de no máximo 3 mRy = 0,94 kcal mol<sup>-1</sup> com energia de corte de 50 Ry e um menor tempo de cálculo para a malha 4x4x2 ou 4x4x1 foram observados. Por isso, optou-se pela malha de pontos  $\mathbf{k}$  4x4x2 e  $E_{cut} = 50$  Ry para os cálculos de otimização do *bulk*. A representação mostrada é apenas para US + PBE, pois as demais combinações de pseudopotencial e funcional apresentam resultados semelhantes.

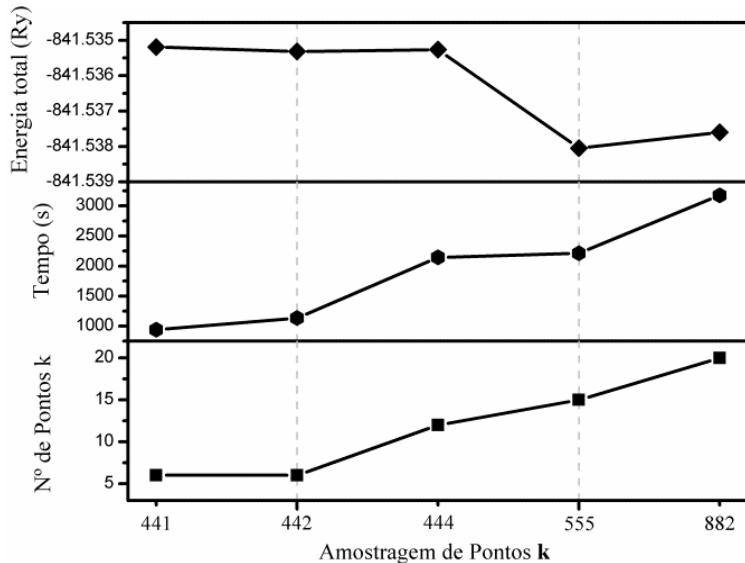
Por célula unitária têm-se seis átomos de cobre, uma possível configuração eletrônica assumida por esses átomos seria [Ar]3d<sup>9</sup> no mineral CuS. Caso todos os átomos estejam nessa configuração e com um magnéton de Bohr ( $\mu_B$ ), para cada elétron desemparelhado, as configurações 6  $\mu_B$  (todos os elétrons desemparelhados com o mesmo spin), 4  $\mu_B$ , 2  $\mu_B$ , e 0  $\mu_B$  (compensação de spin na estrutura) podem ocorrer. Dois testes foram feitos para avaliar a magnetização: primeiro com o valor fixo de magnetização e o segundo o cálculo é iniciado com magnetização sendo permitido o sistema adquirir o melhor valor de magnetização. Na figura S3.1.3 o primeiro caso de simulação é apresentado. O gráfico mostra que a energia total do sistema aumenta com acréscimo dos valores de magnéton de Bohr. No segundo caso todas as combinações

possíveis para o momento magnético relacionado a cada átomo de cobre foram investigados e o sistema evoluiu para magnetização total igual a zero. Conclui-se dessa forma que a fase covelita é não magnética.

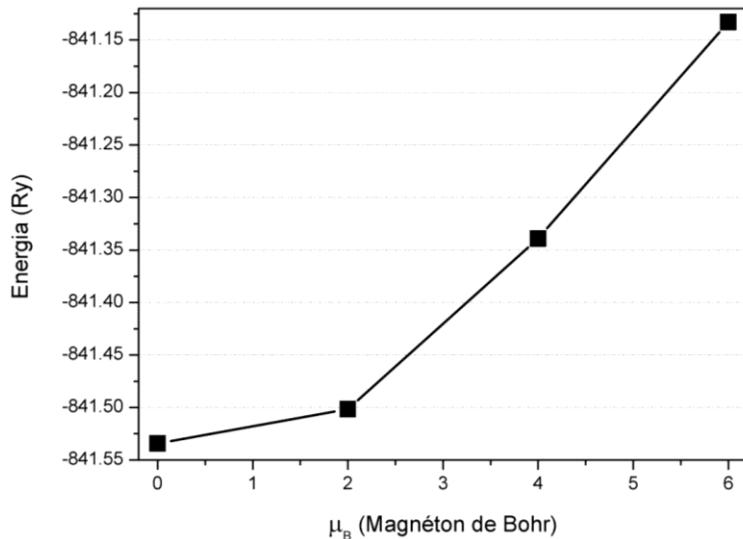
## FIGURAS



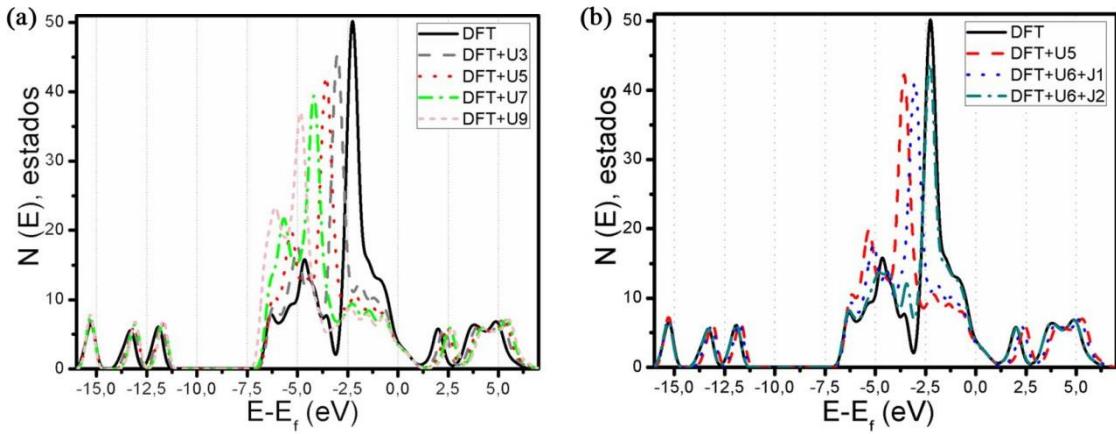
**Figura S3.1.1:** Avaliação da energia de corte e malha de pontos k para os pseudopotencias + funcionais: US + PBE, US + PW91 e PAW + PBE. (a) Energia total e tempo de cálculo em função da variação do raio de corte na energia cinética, fixando a malha de ponto k  $4 \times 4 \times 2$ . (b) Energia total, tempo de cálculo e número de pontos k em função da variação da malha de pontos k, fixando a energia de corte em 30 Ry.



**Figura S3.1.2:** Gráfico com pseudopotencial + funcional: US + PBE. Energia total, tempo de cálculo e número de pontos  $\mathbf{k}$  por amostragem usando esquema de Monkhorst-Pack em função da variação da malha de pontos  $\mathbf{k}$ , fixando a energia de corte em 50 Ry.



**Figura S3.1.3:** Energia total obtida em ciclo autoconsistente impondo diferentes momentos magnéticos totais na simulação da covelita.



**Figura S3.1.4:** Densidade de estados (DOS) da covelita para cálculos DFT, DFT+U e DFT+U+J, com os valores do parâmetro de Hubbard iguais: **(a)**  $U = 3, 5, 7$  e  $9\text{ eV}$  e **(b)**  $U = 5, 6\text{ eV}$  e  $J = 1$  e  $2\text{ eV}$ . O nível de Fermi foi deslocado para  $0\text{ eV}$ .

## TABELAS

**Tabela S3.1.1:** Resultados dos desvios nos parâmetros de rede e das ligações químicas para três combinações de pseudopotencial e funcional obtidos na simulação do *bulk* da CuS. Desvio é calculado pela diferença entre resultado teórico e experimental.

Exp.*	US + PBE	US + PW91	PAW + PBE
	Desvio ( $\text{\AA}$ )	Desvio ( $\text{\AA}$ )	Desvio ( $\text{\AA}$ )
$a=b\text{ (\AA)}$	3,7938(5)	0,014	0,010
$c\text{ (\AA)}$	16,341(1)	0,182	0,175
$V\text{ (\AA}^3)$	203,7	3,7	3,2
$\text{Cu}(1)-\text{S}(1)\text{ (\AA)} \times 3$	2,190(2)	0,008	0,006
$\text{Cu}(2)-\text{S}(1)\text{ (\AA)}$	2,331(3)	0,041	0,041
$\text{Cu}(2)-\text{S}(2)\text{ (\AA)} \times 3$	2,305(1)	0,003	-0,002
$\text{S}(2)-\text{S}(2)\text{ (\AA)}$	2,071(1)	0,044	0,055

\*Resultados experimentais retirado da referência Evans e Konnert.

**Tabela S3.1.2:** Resultados dos desvios nos parâmetros de rede e das ligações químicas com o pseudopotencial US e funcionais PW91 e correções de Hubbard ( $U_{eff} = 3, 5, 7$  e  $9\text{ eV}$ ).

Exp.*	US + PW91	$U_{eff}=3$	$U_{eff}=5$	$U_{eff}=7$	$U_{eff}=9$
	Desvio ( $\text{\AA}$ )				
$a=b\text{ (\AA)}$	3,7938(5)	0,010	0,021	0,033	0,042
$c\text{ (\AA)}$	16,341(1)	0,175	0,189	0,205	0,244
$V\text{ (\AA}^3)$	203,7	3,2	4,6	6,1	7,6
$\text{Cu}(1)-\text{S}(1)\text{ (\AA)} \times 3$	2,190(2)	0,006	0,012	0,019	0,024
$\text{Cu}(2)-\text{S}(1)\text{ (\AA)}$	2,331(3)	0,041	0,041	0,042	0,043
$\text{Cu}(2)-\text{S}(2)\text{ (\AA)} \times 3$	2,305(1)	-0,002	0,009	0,018	0,027
$\text{S}(2)-\text{S}(2)\text{ (\AA)}$	2,071(1)	0,055	0,032	0,021	0,011

\*Resultados experimentais retirado da referência Evans e Konnert.

**Tabela S3.1.3:** Resultados dos desvios nos parâmetros de rede e das ligações químicas com o pseudopotencial PAW e funcionais PBE e correções de Hubbard ( $U_{eff} = 3, 5, 7$  e  $9$  eV).

Exp.*	PAW + PBE	$U_{eff} = 3$	$U_{eff} = 5$	$U_{eff} = 7$	$U_{eff} = 9$
	Desvio (Å)	Desvio (Å)	Desvio (Å)	Desvio (Å)	Desvio (Å)
a=b (Å)	3,7938(5)	0,031	0,046	0,059	0,071
c (Å)	16,341(1)	0,231	0,259	0,293	0,325
V (Å <sup>3</sup> )	203,7	6,3	8,3	10,2	11,9
Cu(1)–S(1) (Å) x3	2,190(2)	0,018	0,027	0,035	0,042
Cu(2)–S(1) (Å)	2,331(3)	0,045	0,047	0,050	0,050
Cu(2)–S(2) (Å) x3	2,305(1)	0,016	0,029	0,039	0,050
S(2)–S(2) (Å)	2,071(1)	0,038	0,016	0,005	-0,004

\*Resultados experimentais retirado da referência Evans e Konnert.

**Tabela S3.1.4:** Resultados dos desvios nos parâmetros de rede e das ligações químicas com o pseudopotencial US e funcionais PBE e correções de Hubbard ( $U = 4, 6$  e  $8$  eV;  $J= 1$  e  $2$  eV) obtidos na otimização do *bulk* da CuS.

Exp.*	US + PBE	$U_{eff} = U4+J1$	$U_{eff} = U6+J1$	$U_{eff} = U8+J1$	$U_{eff} = U6+J2$	$U_{eff} = U8+J2$	$U_{eff} = U10+J2$
	Desvio (Å)	Desvio (Å)	Desvio (Å)	Desvio (Å)	Desvio (Å)	Desvio (Å)	Desvio (Å)
a=b (Å)	3,7938	0,01	0,02	0,03	0,03	0,02	0,02
c (Å)	16,341	0,18	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20
Cu(1)–S(1) (Å) x3	2,19	0,01	0,01	0,02	0,02	0,01	0,01
S(2)–S(2) (Å)	2,071	0,04	0,02	0,02	-0,001	0,03	0,02

\*Resultados experimentais retirado da referência Evans e Konnert.

**Tabela S3.1.5:** Resultados dos desvios nos parâmetros de rede e das ligações químicas com o pseudopotencial PAW e funcionais PBE e correções de Hubbard ( $U = 4, 6$  e  $8$  eV;  $J= 1, 2$  e  $3$  eV) obtidos na otimização do *bulk* da CuS.

Exp.*	PAW + PBE	$U_{eff} = U4+J1$	$U_{eff} = U6+J1$	$U_{eff} = U6+J2$	$U_{eff} = U8+J2$	$U_{eff} = U6+J3$	$U_{eff} = U8+J3$
	Desvio (Å)	Desvio (Å)	Desvio (Å)	Desvio (Å)	Desvio (Å)	Desvio (Å)	Desvio (Å)
a=b (Å)	3,794	0,031	0,036	0,049	0,032	0,043	0,016
c (Å)	16,341	0,231	0,249	0,269	0,259	0,269	0,279
Cu(1)–S(1) (Å) x3	2,190	0,018	0,020	0,030	0,030	0,030	0,030
S(2)–S(2) (Å)	2,071	0,038	0,029	0,019	0,029	0,019	0,049

\*Resultados experimentais retirado da referência Evans e Konnert.

## QE x VASP

Em colaboração com o então doutorando Morales-Garcia da *Universidad Complutense de Madrid*, durante seu estágio sanduíche em nosso laboratório, realizou-se simulações no pacote computacional *Vienna ab initio simulation package*<sup>[3]</sup> (VASP) para o sistema covelita, nos quais a correção de Hubbard foi aplicada. Os resultados estruturais são encontrados nas tabela S3.1.6, juntamente com resultados obtidos no pacote *QUANTUM ESPRESSO*<sup>[4]</sup> (QE).

Nos cálculos foi utilizado o pseudopotencial PAW<sup>[5]</sup> e o funcional *xc* PBE<sup>[6]</sup> implementados no programa VASP e QE. A integração da *zona de Brillouin* foi realizada com base no esquema de Monkhorst-Pack<sup>[2]</sup>, em que a energia foi convergida com amostragem de pontos **k** igual a 10x10x2 na primeira *zona de Brillouin* e energia cinética máxima avaliada em 560 eV (41,15 Ry) no pacote VASP. No pacote computacional QE é utilizado a amostragem 4x4x2 de pontos **k** e energia cinética máxima de 50 Ry.

Sem o uso da correção de Hubbard, PAW + PBE, as características estruturais mostram-se bastantes semelhantes, mostrados pelos valores dos desvios com pequenas variações ou até os mesmos valores. Salvo as diferenças na amostragem de pontos **k**, na energia de corte e alguma diferença na implementação dos programas, considera-se que ambos os programas, utilizando metodologias semelhantes, descrevem de forma análoga o comportamento estrutural do mineral covelita.

**Tabela S3.1.6:** Valores dos parâmetros de rede e das ligações químicas obtidos com o pseudopotencial PAW e funcional XC GGA\_PBE, através da otimização do *bulk* da CuS com os pacotes computacionais PWscf<sup>[4]</sup> e VASP<sup>[3]</sup>, com correção de Hubbard  $U_{eff}$  ( $U = 6$  e  $8$  eV e  $J = 1$  eV) e resultados experimentais. Os desvios são encontrados pela diferença do resultado teórico e experimental.

Exp*	a = b (Å)	PAW + PBE		$U_{eff} = U6+J1$		$U_{eff} = U8+J1$	
		Desvio QE	Desvio VASP	Desvio QE	Desvio VASP	Desvio QE	Desvio VASP
	3,7938(5)	0,031	0,032	0,049	-0,003	0,060	-0,003
c (Å)	16,341(1)	0,231	0,255	0,273	0,059	0,299	0,061
V (Å <sup>3</sup> )	203,7	6,3	6,7	8,7	0,4		
Cu(1)–S(1) (Å) x3	2,190(2)	0,018	0,018	0,029	-0,002	0,035	-0,002
Cu(2)–S(1) (Å)	2,331(3)	0,045	0,043	0,049	0,003	0,050	-0,002
Cu(2)–S(2) (Å) x3	2,305(1)	0,016	0,017	0,029	0,001	0,039	0,004
S(2)–S(2) (Å)	2,071(1)	0,038	0,042	0,015	0,003	0,000	-0,002

\*Resultados experimentais retirados de Evans *et al.*<sup>[7]</sup>

Em relação aos termos corretivos de interação de Coulomb<sup>[8]</sup> ( $U$ ) e a interação magnética<sup>[9]</sup> ( $J$ ) foram aplicadas a correção de Hubbard,  $U_{eff} = U_6 + J_1$  e  $U_{eff} = U_8 + J_1$ . Apesar de semelhanças nos comportamentos eletrônicos, discutido no tópico 3.1.3 do Cap. III, existem discrepâncias entre os valores estruturais obtidos nos dois programas.

Nas simulações usando os programas do pacote QE os resultados obtidos quando aumenta-se a correção eletrônica (maiores  $U_{eff}$ ) são computados maiores desvios nos estruturais. Comportamento inverso é observado ao utilizar o pacote computacional VASP, em que o valor de  $U_{eff} = U_6 + J_1$  é capaz de simular estruturalmente a covelita com erros na ordem de 0,1%. No QE a melhora na precisão é observada apenas na descrição da ligação de dissulfeto, com valor muito próximo ao experimental em  $U_{eff} = U_8 + J_1$  (erro percentual nulo). No tópico 3.1.3 (Propriedades de ligações químicas) a ligação S–S é confirmada como de caráter covalente. Todas as demais ligações são classificadas como iônicas (Cu–S) e apresentam uma correção eletrônica menos eficaz, pois traz uma maior distorção aos valores experimentais. As ligações de caráter iônico estão em maior número no *bulk* da covelita, contribuindo para o aumento dos parâmetros de rede observados na tabela 3.1.6.

Realizamos o estudo do mineral pirita ( $FeS_2$ ), figura S3.1.5, com o uso da correção de correlação (parâmetro de Hubbard) implementado no QE para um entendimento mais acurado acerca dessa correção. Esse sistema escolhido tem características de ligação semelhantes à covelita, ligações M–S e S–S na mesma ordem de grandeza. Sendo as ligações S–S de caráter covalente e as M – S de caráter iônico. Com o funcional  $xc$  PBE<sup>[6]</sup> as ligações Fe–S são subestimadas e as ligações S–S encontram-se superestimadas, mostradas na tabela S3.1.7. Na covelita os valores estruturais obtidos com o funcional de troca-correlação padrão encontram-se todos superestimados. Observa-se que a correção de  $U_4 + J_1$  eV proporcionou a melhor descrição da pirita, com resultados estruturais de maior exatidão.

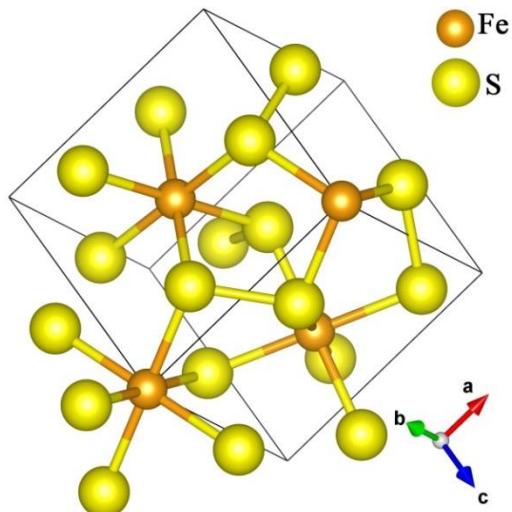
Os resultados obtidos na simulação para os dois sistemas, CuS e  $FeS_2$ , no QE com correção ao funcional  $xc$  PBE sugerem que as interações covalentes são comprimidas e as eletrostáticas são alongadas quando se aplica a correção de Hubbard. Na versão do *Quantum Espresso 5.0.2*, realizadas em 2011, já havia sido implementado a correção no fator de troca  $J$  de Hubbard.<sup>[9]</sup> Um avaliação mais criteriosa faz-se

necessário a respeito do assunto, visto que apenas dois sistemas sólidos foram comparados neste anexo.

**Tabela S3.1.7:** Valores dos parâmetros de rede e das ligações químicas obtidos com o pseudopotencial US e funcional XC com correção de Hubbard GGA\_PBE+U ( $U_{eff} = U3+J1$  e  $U6+J1$ ), através da otimização do *bulk* da  $FeS_2$  com os pacotes computacionais PWscf<sup>[4]</sup> e resultados experimentais<sup>[10]</sup>. Os erros percentuais são em relação aos resultados experimentais.

	Exp.*	PBE	$U_{eff} = U4+J1$	$U_{eff} = U6+J1$
$a = b = c (\text{\AA})$	5,407	-0,026	-0,005	0,035
Fe–S (\text{\AA})	2,262	-0,017	-0,002	0,019
S–S (\text{\AA})	2,135	0,044	-0,004	-0,029
B (GPa)	137,5	20,1	4,3	-137,5
V ( $\text{\AA}^3$ )	158,1	-2,3	-0,5	3,1

\*Resultados experimentais retirados da trabalho de Bayliss.



**Figura S3.1.5:** Parte da estrutura cristalina da pirita ( $FeS_2$ ), em que a geometria octaédrica do centro metálico e as ligações S–S são destacadas.<sup>[10]</sup>

## REFERÊNCIAS

- [1] Janthon, P.; Kozlov, S. M.; Vines, F.; Limtrakul, J.; Illas, F. Establishing the Accuracy of Broadly Used Density Functionals in Describing Bulk Properties of Transition Metals. **Journal of Chemical Theory and Computation**, v. 9, n. 3, p. 1631-1640, 2013.
- [2] Monkhorst, H. J.; Pack, J. D. SPECIAL POINTS FOR BRILLOUIN-ZONE INTEGRATIONS. **Physical Review B**, v. 13, n. 12, p. 5188-5192, 1976.
- [3] Kresse, G.; Furthmüller, J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. **Physical Review B**, v. 54, n. 16, p. 11169-11186, 1996.
- [4] Giannozzi, P.; Baroni, S.; Bonini, N.; Calandra, M.; Car, R.; Cavazzoni, C.; Ceresoli, D.; Chiarotti, G. L.; Cococcioni, M.; Dabo, I.; Dal Corso, A.; de Gironcoli, S.; Fabris, S.; Fratesi, G.; Gebauer, R.; Gerstmann, U.; Gougaud, C.; Kokalj, A.; Lazzeri, M.; Martin-

Samos, L.; Marzari, N.; Mauri, F.; Mazzarello, R.; Paolini, S.; Pasquarello, A.; Paulatto, L.; Sbraccia, C.; Scandolo, S.; Sclauzero, G.; Seitsonen, A. P.; Smogunov, A.; Umari, P.; Wentzcovitch, R. M. QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. **Journal of Physics-Condensed Matter**, v. 21, n. 39, 2009.

[5] Blochl, P. E. PROJECTOR AUGMENTED-WAVE METHOD. **Physical Review B**, v. 50, n. 24, p. 17953-17979, 1994.

[6] Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. Generalized gradient approximation made simple. **Physical Review Letters**, v. 77, n. 18, p. 3865-3868, 1996.

[7] Evans, H. T.; Konnert, J. A. CRYSTAL-STRUCTURE REFINEMENT OF COVELLITE. **American Mineralogist**, v. 61, n. 9-10, p. 996-1000, 1976.

[8] Cococcioni, M.; de Gironcoli, S. Linear response approach to the calculation of the effective interaction parameters in the LDA+U method. **Physical Review B**, v. 71, n. 3, 2005.

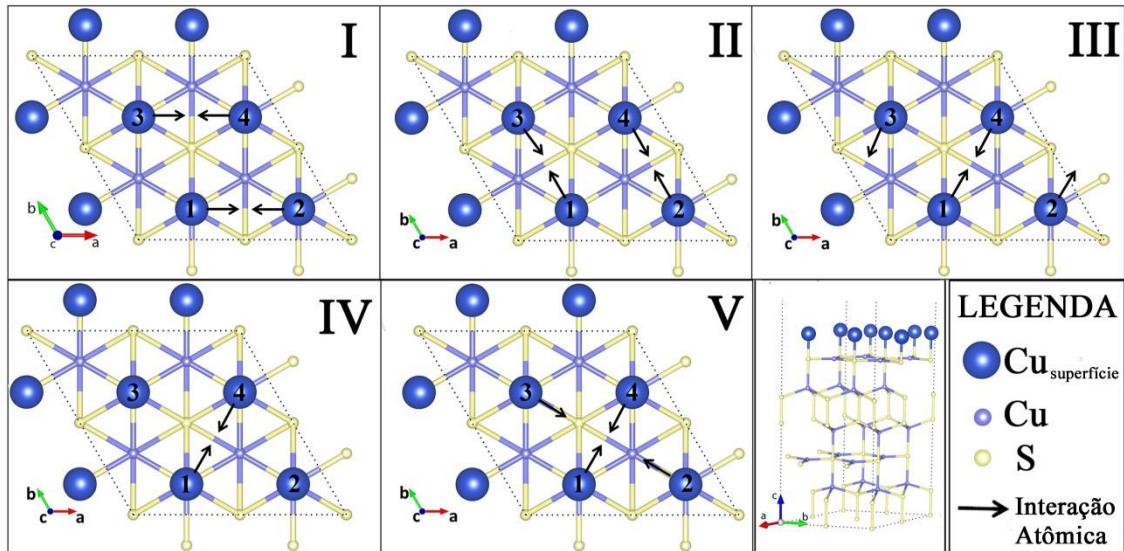
[9] Himmetoglu, B.; Wentzcovitch, R. M.; Cococcioni, M. First-principles study of electronic and structural properties of CuO. **Physical Review B**, v. 84, n. 11, 2011.

[10] Bayliss, P. CRYSTAL-STRUCTURE REFINEMENT OF A WEAKLY ANISOTROPIC PYRITE. **American Mineralogist**, v. 62, n. 11-1, p. 1168-1172, 1977.

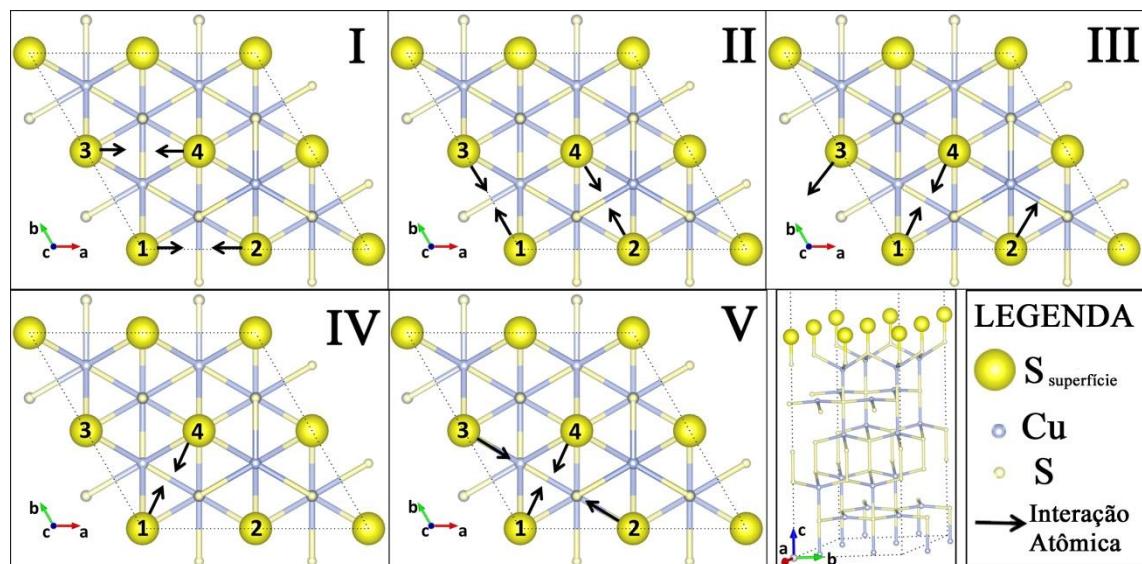
## Anexo II

### ESTUDO DAS SUPERFÍCIES DA COVELITA (CuS)

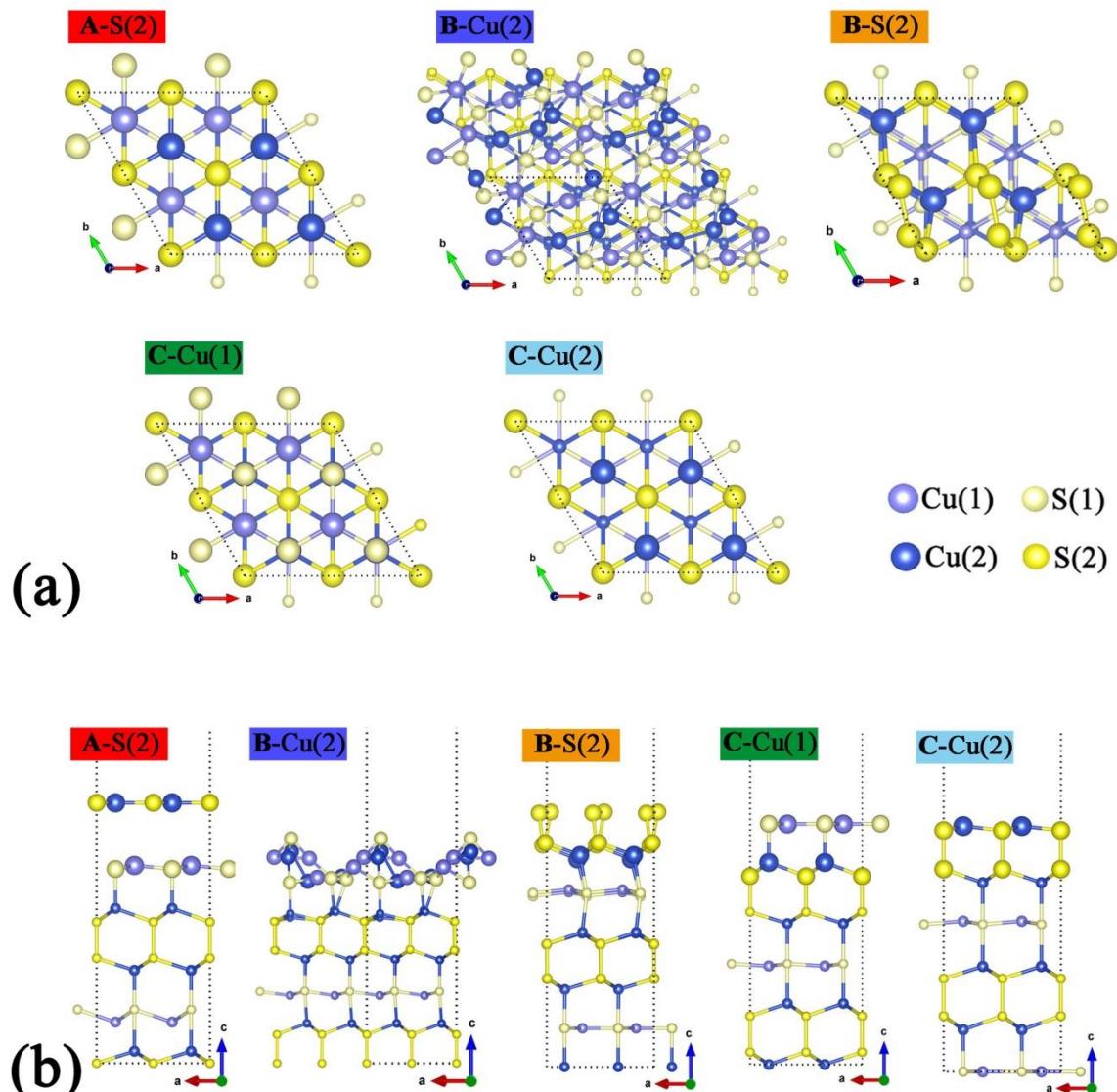
#### FIGURAS



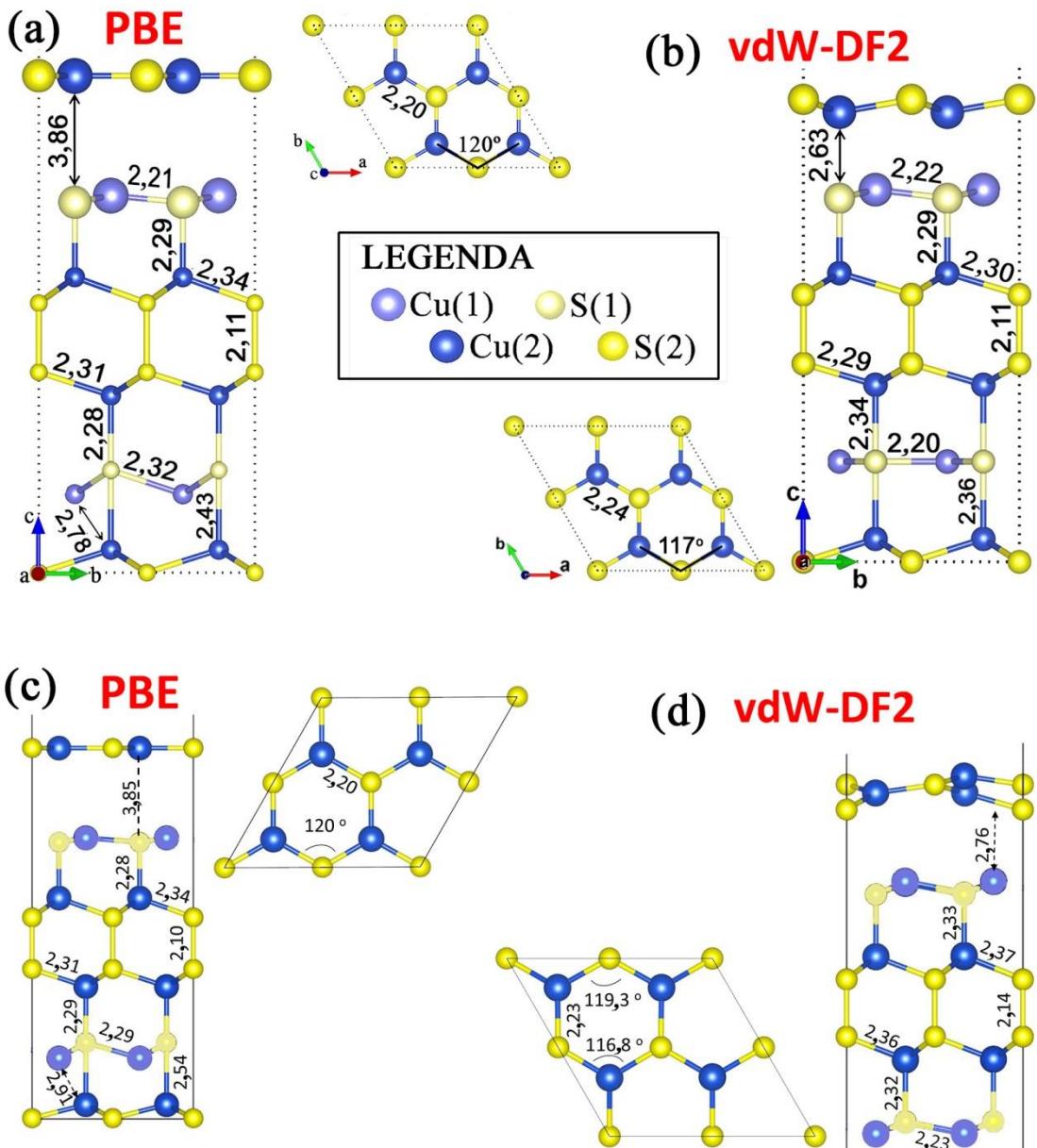
**Figura S3.2.1:** Investigação de cinco diferentes interações na superfície B-Cu(2), denominada, interações: I, II, III, IV e V. A direção dos vetores (em preto) indica um deslocamento de 0,05 Å nos átomos de cobre na superfície.



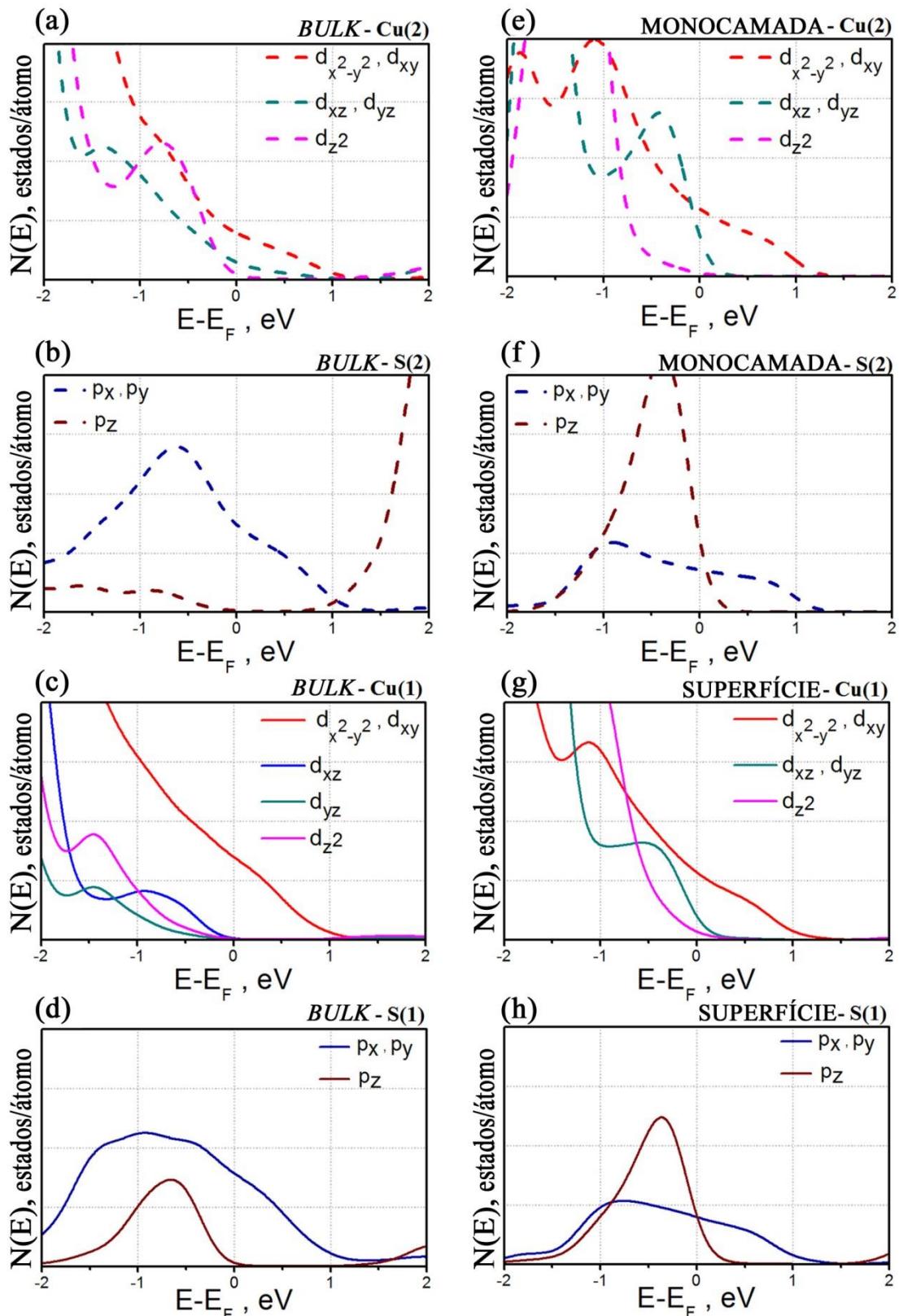
**Figura S3.2.2:** Investigação de cinco diferentes interações na superfície B-S(2), denominadas interações: I, II, III, IV e V. A direção dos vetores (em preto) indica um deslocamento de 0,05 Å nos átomos de enxofre na superfície.



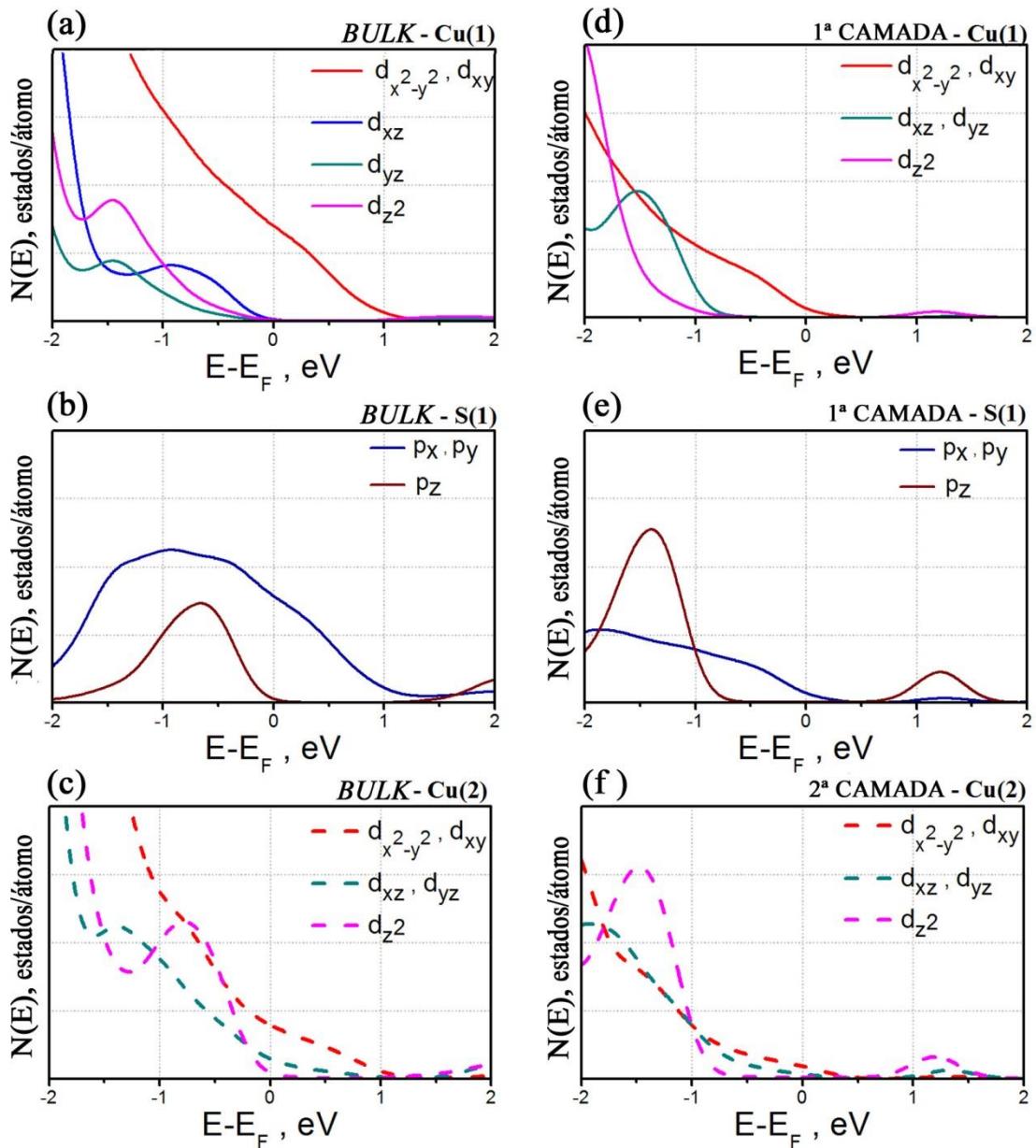
**Figura S3.2.3:** Visão **(a)** superior e **(b)** ao longo do eixo  $b$  nas cinco supercelulas ( $2 \times 2 \times 1$ ) das superfícies otimizadas no processo de clivagem: **A-S(2)**, **B-Cu(2)**, **B-S(2)**, **C-Cu(1)** e **C-Cu(2)**.



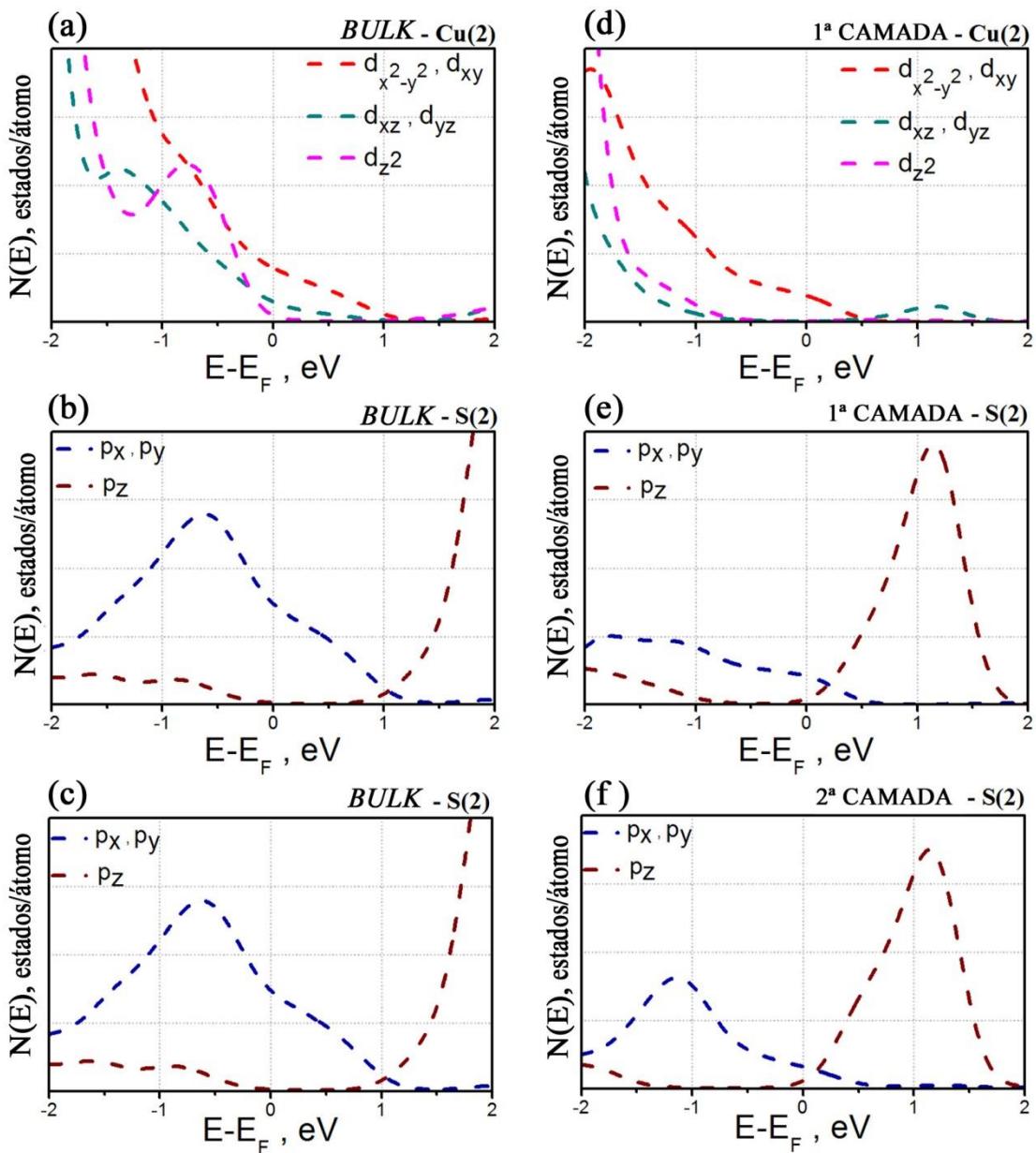
**Figura S3.2.4:** Estrutura cristalográfica da superfície A-S(2) otimizada com PBE e PBE mais correção de Grimme-D2 não local (vdW-DF2), em que os parâmetros das ligações e ângulos são mostrados. Usando o pacote QUANTUM ESPRESSO, as estruturas relaxadas são mostradas em duas visões diferentes com (a) PBE e (b) vdW-DF2, respectivamente. Usando o pacote VASP com (c) PBE e (d) vdW-DF2, respectivamente.



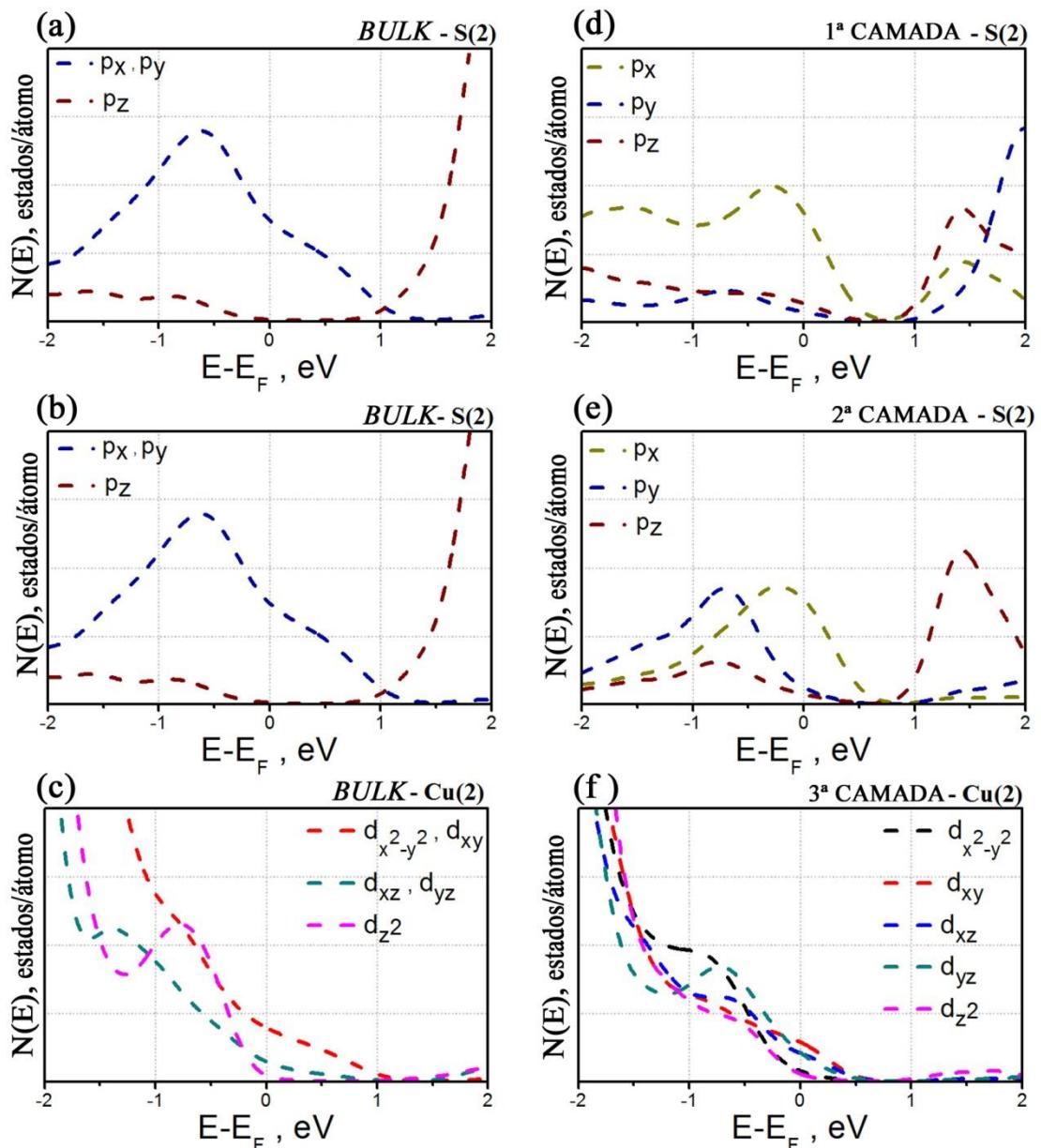
**Figura S3.2.5:** Densidade de estados projetados (PDOS)/átomos no (a,b,c,d) *bulk*, (e,f) 1L-CuS e (g,h) superfícies de A-S(2) com o nível de Fermi deslocado para 0.0 eV. As curvas estão na mesma escala para permitir a comparação direta.



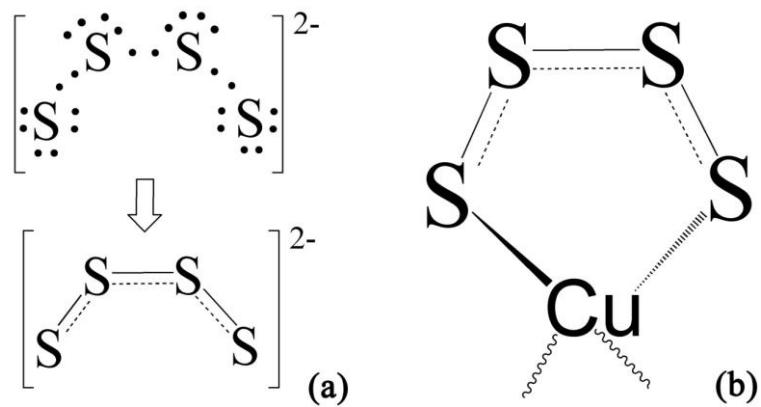
**Figura S3.2.6:** Densidade de estados projetados (PDOS)/átomos no (a,b,c) *bulk*, (d,e) primeira e (f) segunda camadas superfícies de C-Cu(1) com o nível de Fermi deslocado para 0.0 eV. As curvas estão na mesma escala para permitir a comparação direta.



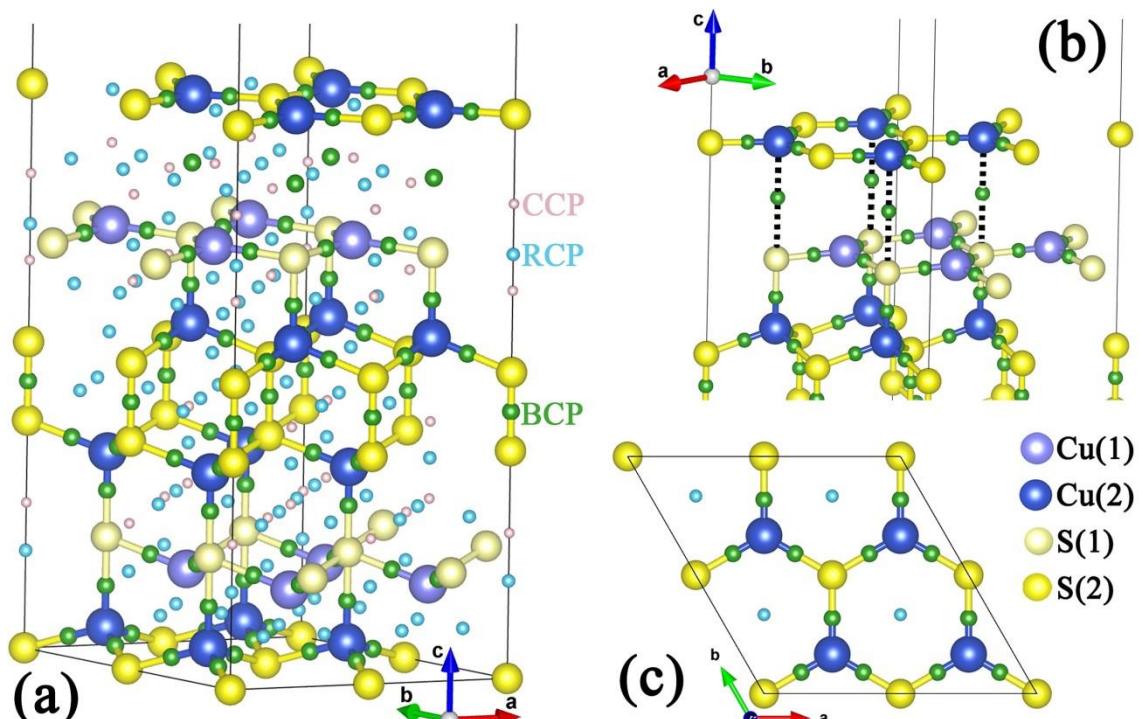
**Figura S3.2.7:** Densidade de estados projetados (PDOS)/átomos no **(a,b,c)** *bulk*, **(d,e)** primeira e **(f)** segunda camadas superfícies de C-Cu(2) com o nível de Fermi deslocado para 0.0 eV. As curvas estão na mesma escala para permitir a comparação direta.



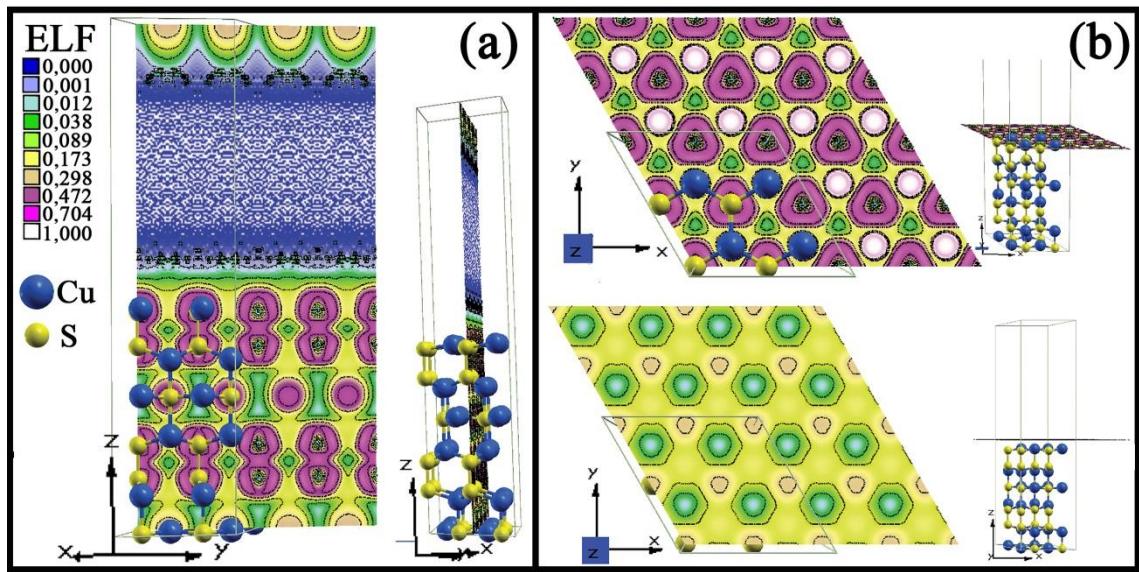
**Figura S3.2.8:** Densidade de estados projetados (PDOS)/átomos no (a,b,c) *bulk*, (d) primeira, (e) segunda e (f) terceira camadas superfícies de C-Cu(1) com o nível de Fermi deslocado para 0.0 eV. As curvas estão na mesma escala para permitir a comparação direta.



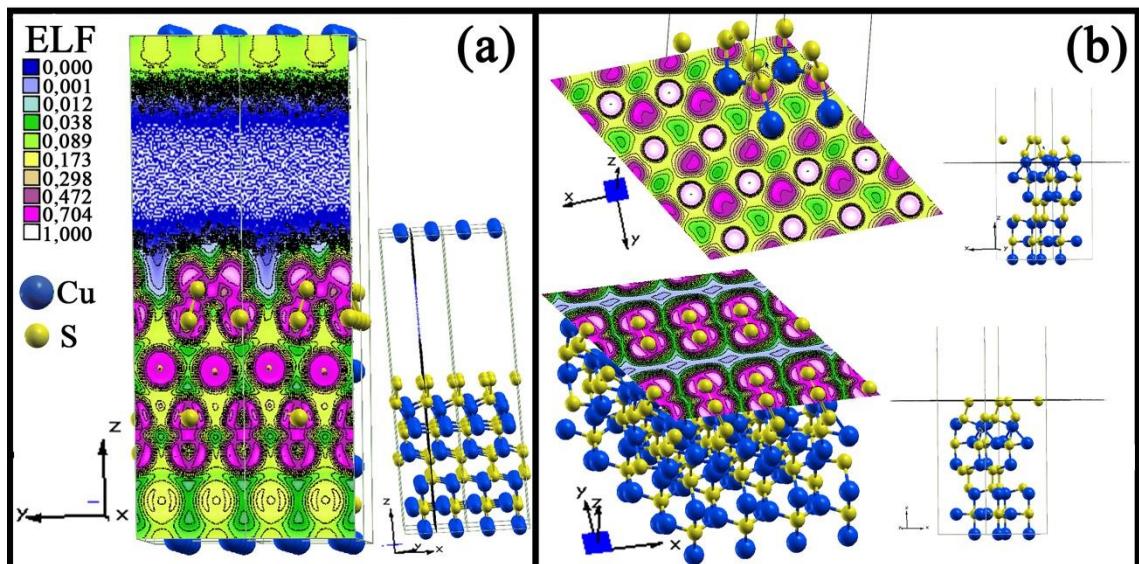
**Figura S3.2.9:** (a) Estrutura eletrônica de  $[S_4]^{2-}$  sugerida pela carga de Bader aplicando a teoria da repulsão dos pares de elétrons da camada de valência, na qual os átomos satisfazem a regra do octeto. (b) Estrutura do anel de cinco membros formado na superfície, em que a deslocalização na estrutura  $[S_4]^{2-}$  e a coordenação do cobre é mostrada.



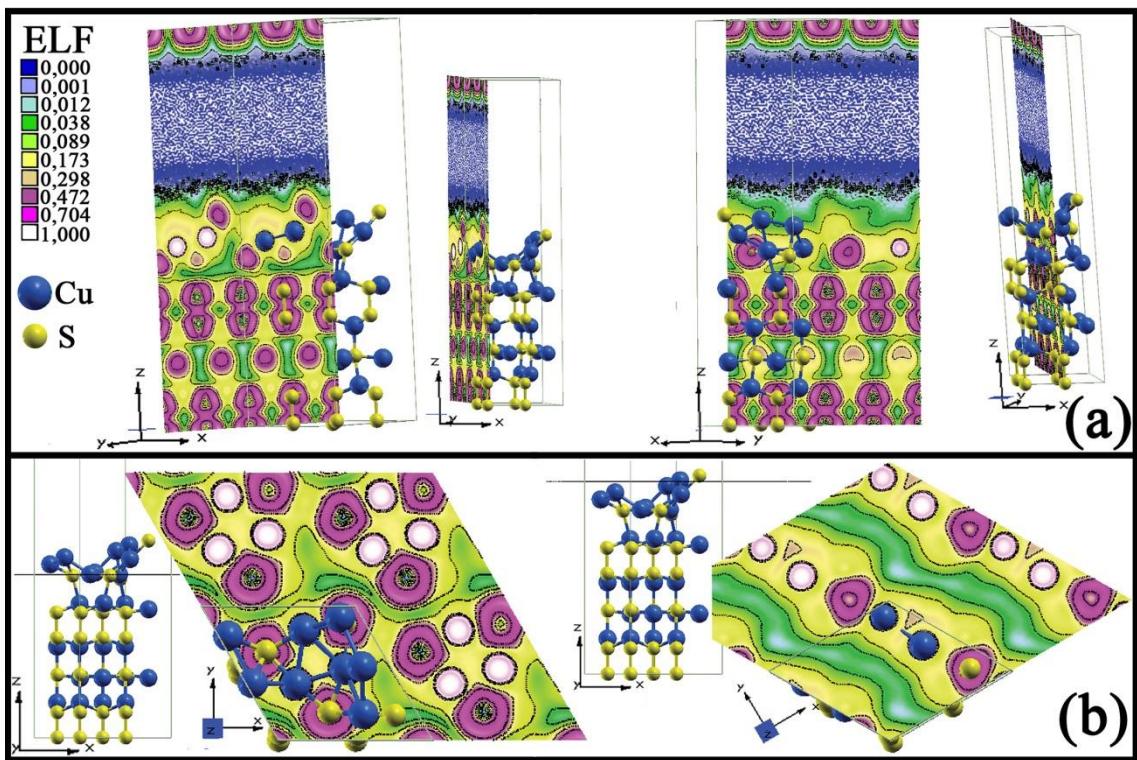
**Figura S3.2.10:** (a) Todos os pontos críticos na célula unitária A-S(2). (b) O pontilhado preto mostra as interações de van der Waals entre superfície e monocamada com pontos críticos de ligação (BCP). (c).Monocamada 1L-CuS. Pontos críticos: BCP (ligação) em verde, RCP (anel) em azul ciano e CCP (gaiola) em rosa.



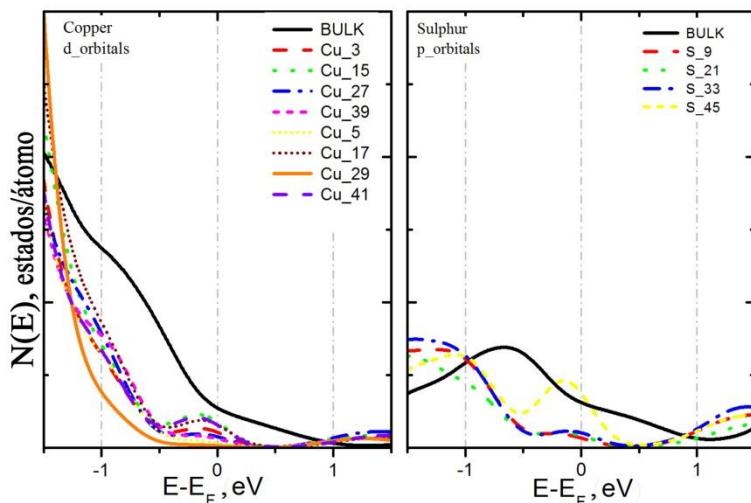
**Figura S3.2.11:** ELF calculado da reconstrução C-Cu(2) em CuS mostrando diferentes planos.



**Figura S3.2.12:** ELF calculado da reconstrução B-S(2) em CuS mostrando diferentes planos.



**Figura S3.2.13:** ELF calculado da reconstrução **B-Cu(2)** em CuS mostrando diferentes planos.



**Figura S3.2.14:** Densidade de estados projetados (PDOS)/átomos no *bulk* e na superfície **B-Cu(2)**. A contribuição de cada orbital atômico é mostrada baseado nos átomos que compõem a superfície. O nível de Fermi foi deslocado para 0.0 eV. As curvas estão na mesma escala para permitir a comparação direta.

## TABELAS

**Tabela S3.2.1:** Diferentes valares da camada de vácuo (12, 18 e 24 Å) na reconstrução da superfície A-S(2), em que os desvios nos tamanhos das ligações são comparados às posições atômicas e a variação da energia eletrônica com o vácuo de 24 Å sendo a referência.

Ligações	Tamanho (Å)		
	Vácuo 24 Å	Vácuo 18 Å	Vácuo 12 Å
S(2)-Cu(2)	2,22	-0,01	0,00
Cu(1)-S(1)	2,21	0,00	0,00
S(1)-Cu(2)	2,31	-0,01	-0,02
Cu(2)-S(2)	2,32	0,00	0,01
S(2)-S(2)	2,13	-0,01	-0,01
S(2)-Cu(2)	2,31	0,00	0,00
Cu(2)-S(1)	2,31	-0,01	-0,02
Cu(1)-S(1)	2,28	0,00	0,02
S(1)-Cu(2)	2,53	-0,02	-0,02
Cu(2)-S(2)	2,30	-0,01	-0,01
<b>Variação da energia eletrônica (meV)</b>	<b>0,0</b>	<b>3,5</b>	<b>4,8</b>

**Tabela S3.2.2:** Distâncias das ligações no *bulk* otimizado e os desvios nos tamanhos das ligações nas superfícies. Os valores estão dispostos da superfície superior até a inferior (base).

Ligações	Tamanho (Å)		Desvios (Å)				
	Bulk	A-S(2)	A-S(2)_DF2 <sup>†</sup>	B-Cu(2)	C-Cu(1)	C-Cu(2)	B-S(2)
S(2)-Cu(2)	2,31	-0,11	-0,07				
Cu(2)-S(1)	2,37	1,48	0,26	*			
Cu(1)-S(1)	2,20	0,01	0,02	*	0,00		
S(1)-Cu(2)	2,37	-0,09	-0,09	0,13	-0,08		
Cu(2)-S(2)	2,31	0,03	-0,01	-0,07	0,03	-0,10	
S(2)-S(2)	2,12	<b>-0,01</b>	<b>-0,01</b>	<b>0,02</b>	-0,01	0,07	-0,03
S(2)-Cu(2)	2,31	<b>0,00</b>	<b>-0,02</b>	<b>0,00</b>	0,00	0,02	0,05
Cu(2)-S(1)	2,37	-0,09	-0,03	-0,04	<b>0,01</b>	-0,03	-0,02
Cu(1)-S(1)	2,20	0,12	0,00	0,02	<b>0,00</b>	0,01	0,00
S(1)-Cu(2)	2,37	0,06	-0,01	0,01	-0,02	<b>0,00</b>	-0,01
Cu(2)-S(2)	2,31	FIXO	FIXO	0,03	0,01	<b>-0,01</b>	<b>0,02</b>
S(2)-S(2)	2,12			FIXO	0,01	-0,01	<b>0,01</b>
S(2)-Cu(2)	2,31				FIXO	0,02	-0,01
Cu(2)-S(1)	2,37					FIXO	0,01
Cu(1)-S(1)	2,20					FIXO	FIXO
S(1)-Cu(2)	2,37						FIXO

<sup>†</sup> DF2, correção de dispersão de Grimme vdW-DF2. \* Houve grande reconstrução, por isso não foi possível avaliar as distâncias dessas ligações.

**Tabela S3.2.3:** Posições cristalográficas e propriedades da superfície A-S(2), densidade eletrônica e laplaciano dos pontos críticos (CP). 1L-CuS---Super é a interação entre a monocamada e a superfície. Mult. é multiplicidade.

	<b>_tipo</b>	<b>Mult.</b>	<b>Posição</b>	$\rho(r_c)$	$\nabla^2\rho(r_c)$	<b>CHM</b>
1	Cu(1)	4f	(0,3333; 0,1667; 0,0761)			
2	Cu(2)	4f	(0,1667; 0,3333; 0,0223)			
3	Cu(1)	4f	(0,1667; 0,3333; 0,3654)			
4	Cu(2)	4f	(0,1667; 0,3333; 0,1718)			
5	Cu(2)	4f	(0,3333; 0,1667; 0,4813)			
6	Cu(2)	4f	(0,3333; 0,1667; 0,2864)			
7	S(1)	4f	(0,1667; 0,3333; 0,0993)			
8	S(2)	4e	(0,00; 0,00; 0,00)			
9	S(1)	4f	(0,3333; 0,1667; 0,3589)			
10	S(2)	4e	(0,00; 0,00; 0,1943)			
11	S(2)	4e	(0,00; 0,00; 0,4815)			
12	S(2)	4e	(0,00; 0,00; 0,2612)			
13	$b_1$	4	(0,3336; 0,665; 0,4229)	0,0043	0,0092	<b>1L-CuS---Super</b>
14	$b_2$	4	(0,8333; 0,1667; 0,3191)	0,0755	0,1397	<b>Cu(2)-S(1)</b>
15	$b_3$	4	(0,6667; 0,3333; 0,1389)	0,0741	0,1598	<b>Cu(2)-S(1)</b>
16	$b_4$	4	(0,6670; 0,3334; 0,0576)	0,0547	0,1108	<b>Cu(2)-S(1)</b>
17	$b_5$	4	(0,4095; 0,0905; 0,4814)	0,0887	0,1367	<b>Cu(2)-S(2)</b>
18	$b_6$	4	(0,4094; 0,8190; 0,4814)	0,0887	0,1321	<b>Cu(2)-S(2)</b>
19	$b_7$	4	(0,1810; 0,0905; 0,4814)	0,0887	0,1312	<b>Cu(2)-S(2)</b>
20	$b_8$	4	(0,9081; 0,0918; 0,2747)	0,0681	0,1388	<b>Cu(2)-S(2)</b>
21	$b_9$	4	(0,6836; 0,5918; 0,2747)	0,0681	0,1350	<b>Cu(2)-S(2)</b>
22	$b_{10}$	4	(0,9082; 0,3163; 0,2747)	0,0681	0,1356	<b>Cu(2)-S(2)</b>
23	$b_{11}$	4	(0,5917; 0,4083; 0,1822)	0,0719	0,1527	<b>Cu(2)-S(2)</b>
24	$b_{12}$	4	(0,8166; 0,4083; 0,1822)	0,0719	0,1448	<b>Cu(2)-S(2)</b>
25	$b_{13}$	4	(0,0917; 0,6834; 0,1822)	0,0719	0,1403	<b>Cu(2)-S(2)</b>
26	$b_{14}$	4	(0,5908; 0,9092; 0,0123)	0,0727	0,1191	<b>Cu(2)-S(2)</b>
27	$b_{15}$	4	(0,5908; 0,6817; 0,0123)	0,0727	0,1163	<b>Cu(2)-S(2)</b>
28	$b_{16}$	4	(0,3183; 0,9091; 0,0123)	0,0727	0,1176	<b>Cu(2)-S(2)</b>
29	$b_{17}$	4	(0,0145; 0,7572; 0,3626)	0,0873	0,1365	<b>Cu(1)-S(1)</b>
30	$b_{18}$	4	(0,7427; 0,2573; 0,3626)	0,0873	0,1340	<b>Cu(1)-S(1)</b>
31	$b_{19}$	4	(0,2427; 0,4854; 0,3626)	0,0873	0,1307	<b>Cu(1)-S(1)</b>
32	$b_{20}$	4	(0,2579; 0,7421; 0,0867)	0,0713	0,1364	<b>Cu(1)-S(1)</b>
33	$b_{21}$	4	(0,9842; 0,2420; 0,0867)	0,0713	0,1255	<b>Cu(1)-S(1)</b>
34	$b_{22}$	4	(0,2579; 0,5158; 0,0867)	0,0713	0,1279	<b>Cu(1)-S(1)</b>
35	$b_{23}$	4	(0,50; 0,00; 0,2278)	0,1361	-0,5245	<b>S(2)-S(2)</b>
36	$r_1$	4f	(0,5827; 0,4173; 0,4195)	0,0026	0,0063	
37	$r_2$	4f	(0,8347; 0,4169; 0,4195)	0,0026	0,0064	
38	$r_3$	4f	(0,0831; 0,1653; 0,4195)	0,0026	0,0062	
39	$r_4$	4f	(0,8333; 0,6666; 0,1838)	0,0042	0,0267	

40	$r_5$	4f	(0,6666; 0,3333; 0,2742)	0,0042	0,0133
41	$r_6$	4e	(0,9999; 0,4999; 0,0832)	0,0042	0,0161
42	$r_7$	4f	(0,6666; 0,3333; 0,4809)	0,0043	0,0307
43	$r_8$	4e	(1,0000; 1,0000; 0,3619)	0,0044	0,0129
44	$r_9$	4f	(0,9169; 0,5830; 0,1359)	0,0045	0,0127
45	$r_{10}$	4f	(0,9169; 0,8338; 0,1359)	0,0045	0,0127
46	$r_{11}$	4f	(0,1661; 0,5830; 0,1359)	0,0045	0,0125
47	$r_{12}$	4e	(0,0029; 0,7515; 0,2285)	0,0050	0,0158
48	$r_{13}$	4e	(0,2484; 0,9970; 0,2285)	0,0050	0,0158
49	$r_{14}$	4f	(0,7484; 0,7515; 0,2285)	0,0050	0,0157
50	$r_{15}$	4f	(0,0926; 0,6853; 0,3133)	0,0063	0,0153
51	$r_{16}$	4f	(0,0926; 0,4073; 0,3133)	0,0064	0,0048
52	$r_{17}$	4f	(0,8146; 0,4073; 0,3133)	0,0064	0,0017
53	$r_{18}$	4f	(0,1866; 0,5933; 0,0402)	0,0168	0,0322
54	$r_{19}$	4f	(0,9067; 0,3133; 0,0402)	0,0168	0,0316
55	$r_{20}$	4f	(0,9066; 0,5933; 0,0402)	0,0168	0,0315
56	$c_1$	4f	(0,6664; 0,3330; 0,4356)	0,0017	0,0042
57	$c_2$	4e	(0,00; 0,50; 0,4050)	0,0017	0,0048
58	$c_3$	4e	(1,00; 1,00; 0,1241)	0,0027	0,0074
59	$c_4$	4f	(0,3332; 0,6666; 0,1492)	0,0028	0,0067
60	$c_5$	4f	(0,8332; 0,6665; 0,2149)	0,0028	0,0071
61	$c_6$	4e	(0,00; 0,50; 0,2417)	0,0029	0,0095
62	$c_7$	4e	(0,00; 0,50; 0,3308)	0,0030	0,0099

**Tabela S3.2.4:** Propriedades atômicas da superfície A-S(2). V é o volume, Q é a carga de Bader, e  $\chi$  é a eletronegatividade de Pauling. Mult. é a multiplicidade relacionada aos pontos críticos de mesma simetria.

Átomo	Mult.	Posição	$\chi$	V Bohr <sup>3</sup>	Q $e$
1 Cu(1)	4	(0,1667; 0,3333; 0,3654)		111,12	0,60
2 Cu(1)	4	(0,3333; 0,1667; 0,0761)		90,30	0,58
3 Cu(2)	4	(0,3333; 0,1667; 0,4813)		317,81	0,59
4 Cu(2)	4	(0,3333; 0,1667; 0,2864)	1,9	94,17	0,55
5 Cu(2)	4	(0,1667; 0,3333; 0,1718)		95,21	0,58
6 Cu(2)	4	(0,1667; 0,3333; 0,0223)		97,19	0,56
7 S(1)	4	(0,3333; 0,1667; 0,3589)		166,97	-0,75
8 S(1)	4	(0,1667; 0,3333; 0,0993)		148,01	-0,73
9 S(2)	4	(0,00; 0,00; 0,4815)	2,58	539,90	-0,62
10 S(2)	4	(0,00; 0,00; 0,2612)		143,45	-0,39
11 S(2)	4	(0,00; 0,00; 0,1943)		143,75	-0,40
12 S(2)	4	(0,00; 0,00; 0,00)		713,06	-0,59
Total				10643,75	

**Tabela S3.2.5:** Posições cristalográficas e propriedades da superfície **B-Cu(2)**, densidade eletrônica e laplaciano dos pontos críticos (CP). Mult. é multiplicidade.

	<b>Tipo</b>	<b>Mult.</b>	<b>Posição</b>	$\rho(\mathbf{rc})$	$\nabla^2\rho(\mathbf{rc})$	<b>CHM</b>
1	Cu(1)	1	(0,3637; 0,2302; 0,1581)			
2	Cu(2)	1	(0,1664; 0,3332; 0,0929)			
3	Cu(1)	1	(0,0466; 0,4274; 0,4765)			
4	Cu(2)	1	(0,1891; 0,3874; 0,2412)			
5	Cu(2)	1	(0,3218; 0,4197; 0,4318)			
6	Cu(2)	1	(0,3725; 0,2211; 0,3549)			
7	S(1)	1	(0,1980; 0,3971; 0,1667)			
8	S(2)	1	(0,9999; 0,9999; 0,0670)			
9	S(1)	1	(0,4303; 0,2070; 0,4280)			
10	S(2)	1	(0,0314; 0,0539; 0,2624)			
11	S(2)	1	(0,9999; 0,9999; 0,0000)			
12	S(2)	1	(0,0381; 0,0577; 0,3301)			
13	Cu(1)	1	(0,3666; 0,7311; 0,1579)			
14	Cu(2)	1	(0,1662; 0,8326; 0,0925)			
15	Cu(1)	1	(0,0642; 0,7799; 0,4580)			
16	Cu(2)	1	(0,1904; 0,8809; 0,2403)			
17	Cu(2)	1	(0,8577; 0,9176; 0,4932)			
18	Cu(2)	1	(0,3519; 0,7109; 0,3536)			
19	S(1)	1	(0,1978; 0,8959; 0,1660)			
20	S(2)	1	(0,9999; 0,4999; 0,0670)			
21	S(1)	1	(0,2491; 0,6622; 0,4284)			
22	S(2)	1	(0,0185; 0,5502; 0,2631)			
23	S(2)	1	(0,9999; 0,4999; 0,0000)			
24	S(2)	1	(0,0197; 0,5572; 0,3307)			
25	Cu(1)	1	(0,8652; 0,2309; 0,1579)			
26	Cu(2)	1	(0,6663; 0,3330; 0,0929)			
27	Cu(1)	1	(0,6476; 0,1979; 0,4718)			
28	Cu(2)	1	(0,6832; 0,3775; 0,2414)			
29	Cu(2)	1	(0,8163; 0,5496; 0,5082)			
30	Cu(2)	1	(0,8617; 0,2196; 0,3391)			
31	S(1)	1	(0,6963; 0,3948; 0,1666)			
32	S(2)	1	(0,4999; 0,9999; 0,0670)			
33	S(1)	1	(0,8440; 0,1867; 0,5205)			
34	S(2)	1	(0,5231; 0,0433; 0,2629)			
35	S(2)	1	(0,4999; 0,9999; 0,0000)			
36	S(2)	1	(0,5240; 0,0443; 0,3306)			
37	Cu(1)	1	(0,8644; 0,7287; 0,1583)			
38	Cu(2)	1	(0,6665; 0,8328; 0,0927)			
39	Cu(1)	1	(0,5760; 0,8217; 0,4361)			
40	Cu(2)	1	(0,6961; 0,8813; 0,2411)			
41	Cu(2)	1	(0,6955; 0,5324; 0,4313)			
42	Cu(2)	1	(0,8547; 0,7227; 0,3532)			
43	S(1)	1	(0,6995; 0,8966; 0,1666)			
44	S(2)	1	(0,4999; 0,4999; 0,0670)			
45	S(1)	1	(0,8783; 0,8744; 0,4191)			

46	S(2)	1	(0,5219; 0,5494; 0,2634)			
47	S(2)	1	(0,4999; 0,4999; 0,0000)			
48	S(2)	1	(0,5223; 0,5501; 0,3310)			
49	$b_1$	1	(0,8561; 0,7406; 0,4975)	0,0333	0,0300	<b>Cu-Cu</b>
50	$b_2$	1	(0,9326; 0,4923; 0,4912)	0,0376	0,0484	<b>Cu-Cu</b>
51	$b_3$	1	(0,9398; 0,6655; 0,4828)	0,0493	0,0592	<b>Cu-Cu</b>
52	$b_4$	1	(0,7612; 0,5427; 0,4689)	0,0373	0,0412	<b>Cu-Cu</b>
53	$b_5$	1	(0,6140; 0,0091; 0,4546)	0,0208	0,0291	<b>Cu-Cu</b>
54	$b_6$	1	(0,8519; 0,0389; 0,5060)	0,0769	0,1169	<b>Cu-S</b>
55	$b_7$	1	(0,7360; 0,1922; 0,4939)	0,0941	0,1200	<b>Cu-S</b>
56	$b_8$	1	(0,9553; 0,3183; 0,4964)	0,0893	0,1188	<b>Cu-S</b>
57	$b_9$	1	(0,1392; 0,5322; 0,4547)	0,0767	0,1293	<b>Cu-S</b>
58	$b_{10}$	1	(0,5499; 0,2024; 0,4521)	0,0885	0,1399	<b>Cu-S</b>
59	$b_{11}$	1	(0,8674; 0,8962; 0,4593)	0,0618	0,1023	<b>Cu-S</b>
60	$b_{12}$	1	(0,2331; 0,9777; 0,4438)	0,0133	0,0280	<b>Cu-S</b>
61	$b_{13}$	1	(0,1489; 0,7266; 0,4448)	0,0831	0,1492	<b>Cu-S</b>
62	$b_{14}$	1	(0,9782; 0,8230; 0,4406)	0,0801	0,1386	<b>Cu-S</b>
63	$b_{15}$	1	(0,3719; 0,3243; 0,4303)	0,0951	0,1542	<b>Cu-S</b>
64	$b_{16}$	1	(0,2876; 0,5288; 0,4305)	0,0899	0,1425	<b>Cu-S</b>
65	$b_{17}$	1	(0,4278; 0,7498; 0,4330)	0,0934	0,1323	<b>Cu-S</b>
66	$b_{18}$	1	(0,7126; 0,8452; 0,4286)	0,0886	0,1326	<b>Cu-S</b>
67	$b_{19}$	1	(0,7787; 0,6869; 0,4256)	0,0746	0,1167	<b>Cu-S</b>
68	$b_{20}$	1	(0,5748; 0,3855; 0,4299)	0,0753	0,1157	<b>Cu-S</b>
69	$b_{21}$	1	(0,3998; 0,2136; 0,3878)	0,0639	0,1191	<b>Cu(2)-S(1)</b>
70	$b_{22}$	1	(0,8647; 0,7914; 0,3832)	0,0665	0,1197	<b>Cu(2)-S(1)</b>
71	$b_{23}$	1	(0,3038; 0,6885; 0,3874)	0,0527	0,0963	<b>Cu(2)-S(1)</b>
72	$b_{24}$	1	(0,6890; 0,3849; 0,2075)	0,0635	0,1206	<b>Cu(2)-S(1)</b>
73	$b_{25}$	1	(0,1929; 0,3914; 0,2075)	0,0645	0,1223	<b>Cu(2)-S(1)</b>
74	$b_{26}$	1	(0,6974; 0,8879; 0,2073)	0,0646	0,1224	<b>Cu(2)-S(1)</b>
75	$b_{27}$	1	(0,1936; 0,8874; 0,2067)	0,0653	0,1209	<b>Cu(2)-S(1)</b>
76	$b_{28}$	1	(0,1801; 0,8602; 0,1261)	0,0636	0,1191	<b>Cu(2)-S(1)</b>
77	$b_{29}$	1	(0,1801; 0,3609; 0,1266)	0,0623	0,1145	<b>Cu(2)-S(1)</b>
78	$b_{30}$	1	(0,6808; 0,8604; 0,1264)	0,0623	0,1155	<b>Cu(2)-S(1)</b>
79	$b_{31}$	1	(0,6793; 0,3598; 0,1265)	0,0630	0,1159	<b>Cu(2)-S(1)</b>
80	$b_{32}$	1	(0,2228; 0,1481; 0,3434)	0,0677	0,1310	<b>Cu(2)-S(2)</b>
81	$b_{33}$	1	(0,9370; 0,8730; 0,3426)	0,0694	0,1310	<b>Cu(2)-S(2)</b>
82	$b_{34}$	1	(0,4293; 0,8603; 0,3430)	0,0711	0,1351	<b>Cu(2)-S(2)</b>
83	$b_{35}$	1	(0,2028; 0,6420; 0,3431)	0,0720	0,1363	<b>Cu(2)-S(2)</b>
84	$b_{36}$	1	(0,7057; 0,6453; 0,3430)	0,0731	0,1426	<b>Cu(2)-S(2)</b>
85	$b_{37}$	1	(0,4396; 0,3686; 0,3439)	0,0732	0,1409	<b>Cu(2)-S(2)</b>
86	$b_{38}$	1	(0,4405; 0,1417; 0,3437)	0,0733	0,1441	<b>Cu(2)-S(2)</b>
87	$b_{39}$	1	(0,4283; 0,6388; 0,3432)	0,0737	0,1428	<b>Cu(2)-S(2)</b>
88	$b_{40}$	1	(0,9283; 0,6482; 0,3428)	0,0743	0,1431	<b>Cu(2)-S(2)</b>
89	$b_{41}$	1	(0,9409; 0,1468; 0,3350)	0,0815	0,1469	<b>Cu(2)-S(2)</b>
90	$b_{42}$	1	(0,7098; 0,1405; 0,3352)	0,0822	0,1477	<b>Cu(2)-S(2)</b>
91	$b_{43}$	1	(0,9325; 0,3715; 0,3353)	0,0824	0,1442	<b>Cu(2)-S(2)</b>
92	$b_{44}$	1	(0,1183; 0,2375; 0,2510)	0,0735	0,1395	<b>Cu(2)-S(2)</b>
93	$b_{45}$	1	(0,1191; 0,9587; 0,2505)	0,0735	0,1431	<b>Cu(2)-S(2)</b>
94	$b_{46}$	1	(0,1131; 0,7324; 0,2508)	0,0738	0,1397	<b>Cu(2)-S(2)</b>

95	$b_{47}$	1	(0,6180; 0,7324; 0,2514)	0,0732	0,1396	<b>Cu(2)-S(2)</b>
96	$b_{48}$	1	(0,1125; 0,4603; 0,2514)	0,0726	0,1470	<b>Cu(2)-S(2)</b>
97	$b_{49}$	1	(0,6108; 0,4545; 0,2516)	0,0726	0,1407	<b>Cu(2)-S(2)</b>
98	$b_{50}$	1	(0,3384; 0,4601; 0,2515)	0,0727	0,1382	<b>Cu(2)-S(2)</b>
99	$b_{51}$	1	(0,8336; 0,4550; 0,2514)	0,0712	0,1386	<b>Cu(2)-S(2)</b>
100	$b_{52}$	1	(0,6185; 0,9540; 0,2511)	0,0712	0,1385	<b>Cu(2)-S(2)</b>
101	$b_{53}$	1	(0,8465; 0,9588; 0,2509)	0,0716	0,1390	<b>Cu(2)-S(2)</b>
102	$b_{54}$	1	(0,6114; 0,2276; 0,2513)	0,0724	0,1406	<b>Cu(2)-S(2)</b>
103	$b_{55}$	1	(0,8162; 0,4079; 0,0810)	0,0675	0,1193	<b>Cu(2)-S(2)</b>
104	$b_{56}$	1	(0,3162; 0,4080; 0,0810)	0,0676	0,1191	<b>Cu(2)-S(2)</b>
105	$b_{57}$	1	(0,5915; 0,9078; 0,0809)	0,0676	0,1276	<b>Cu(2)-S(2)</b>
106	$b_{58}$	1	(0,5914; 0,4079; 0,0810)	0,0677	0,1275	<b>Cu(2)-S(2)</b>
107	$b_{59}$	1	(0,8163; 0,9079; 0,0809)	0,0678	0,1198	<b>Cu(2)-S(2)</b>
108	$b_{60}$	1	(0,0915; 0,4080; 0,0810)	0,0679	0,1278	<b>Cu(2)-S(2)</b>
109	$b_{61}$	1	(0,3162; 0,9078; 0,0808)	0,0680	0,1204	<b>Cu(2)-S(2)</b>
110	$b_{62}$	1	(0,0916; 0,1834; 0,0810)	0,0680	0,1188	<b>Cu(2)-S(2)</b>
111	$b_{63}$	1	(0,0914; 0,9077; 0,0808)	0,0680	0,1280	<b>Cu(2)-S(2)</b>
112	$b_{64}$	1	(0,5915; 0,1833; 0,0810)	0,0681	0,1190	<b>Cu(2)-S(2)</b>
113	$b_{65}$	1	(0,5916; 0,6832; 0,0809)	0,0685	0,1196	<b>Cu(2)-S(2)</b>
114	$b_{66}$	1	(0,0915; 0,6831; 0,0808)	0,0689	0,1205	<b>Cu(2)-S(2)</b>
115	$b_{67}$	1	(0,7901; 0,0794; 0,1618)	0,0849	0,1385	<b>Cu(1)-S(1)</b>
116	$b_{68}$	1	(0,2901; 0,5798; 0,1619)	0,0851	0,1386	<b>Cu(1)-S(1)</b>
117	$b_{69}$	1	(0,2886; 0,0787; 0,1617)	0,0853	0,1387	<b>Cu(1)-S(1)</b>
118	$b_{70}$	1	(0,7882; 0,5774; 0,1621)	0,0857	0,1394	<b>Cu(1)-S(1)</b>
119	$b_{71}$	1	(0,2899; 0,8060; 0,1616)	0,0860	0,1383	<b>Cu(1)-S(1)</b>
120	$b_{72}$	1	(0,7884; 0,3054; 0,1619)	0,0863	0,1383	<b>Cu(1)-S(1)</b>
121	$b_{73}$	1	(0,0160; 0,8047; 0,1618)	0,0863	0,1363	<b>Cu(1)-S(1)</b>
122	$b_{74}$	1	(0,5178; 0,8063; 0,1619)	0,0864	0,1377	<b>Cu(1)-S(1)</b>
123	$b_{75}$	1	(0,0165; 0,3064; 0,1619)	0,0864	0,1365	<b>Cu(1)-S(1)</b>
124	$b_{76}$	1	(0,7895; 0,8050; 0,1621)	0,0865	0,1382	<b>Cu(1)-S(1)</b>
125	$b_{77}$	1	(0,2885; 0,3060; 0,1620)	0,0866	0,1388	<b>Cu(1)-S(1)</b>
126	$b_{78}$	1	(0,5149; 0,3051; 0,1619)	0,0867	0,1361	<b>Cu(1)-S(1)</b>
127	$b_{79}$	1	(0,0355; 0,0559; 0,2963)	0,1302	-0,0780	<b>S(2)-S(2)</b>
128	$b_{80}$	1	(0,5228; 0,0431; 0,2967)	0,1306	-0,0780	<b>S(2)-S(2)</b>
129	$b_{81}$	1	(0,5220; 0,5498; 0,2972)	0,1310	-0,0782	<b>S(2)-S(2)</b>
130	$b_{82}$	1	(0,0192; 0,5543; 0,2968)	0,1312	-0,0782	<b>S(2)-S(2)</b>
131	$b_{83}$	1	(0,0001; 0,5001; 0,0327)	0,1330	-0,0869	<b>S(2)-S(2)</b>
132	$b_{84}$	1	(0,5000; 0,5001; 0,0327)	0,1330	-0,0888	<b>S(2)-S(2)</b>
133	$b_{85}$	1	(0,5001; 0,0002; 0,0327)	0,1330	-0,0855	<b>S(2)-S(2)</b>
134	$b_{86}$	1	(0,0000; 0,0002; 0,0327)	0,1330	-0,0854	<b>S(2)-S(2)</b>
135	$r_1$	1	(0,7386; 0,4772; 0,0299)	0,0040	0,0118	
136	$r_2$	1	(0,2385; 0,4772; 0,0299)	0,0040	0,0118	
137	$r_3$	1	(0,7385; 0,9770; 0,0299)	0,0040	0,0118	
138	$r_4$	1	(0,7385; 0,2616; 0,0299)	0,0040	0,0119	
139	$r_5$	1	(0,2385; 0,2616; 0,0299)	0,0040	0,0119	
140	$r_6$	1	(0,5230; 0,2616; 0,0299)	0,0040	0,0118	
141	$r_7$	1	(0,0231; 0,2616; 0,0299)	0,0040	0,0118	
142	$r_8$	1	(0,5231; 0,7617; 0,0298)	0,0040	0,0118	
143	$r_9$	1	(0,2383; 0,9767; 0,0298)	0,0040	0,0119	

144	$r_{10}$	1	(0,7384; 0,7617; 0,0298)	0,0040	0,0119
145	$r_{11}$	1	(0,2383; 0,7618; 0,0297)	0,0040	0,0119
146	$r_{12}$	1	(0,0234; 0,7618; 0,0297)	0,0040	0,0119
147	$r_{13}$	1	(0,7024; 0,9782; 0,3795)	0,0042	0,0089
148	$r_{14}$	1	(0,0569; 0,1628; 0,4478)	0,0042	0,0088
149	$r_{15}$	1	(0,1936; 0,8863; 0,3403)	0,0043	0,0119
150	$r_{16}$	1	(0,4118; 0,9593; 0,3959)	0,0043	0,0114
151	$r_{17}$	1	(0,6948; 0,8842; 0,3409)	0,0043	0,0116
152	$r_{18}$	1	(0,8567; 0,2152; 0,2542)	0,0044	0,0119
153	$r_{19}$	1	(0,8562; 0,7162; 0,2512)	0,0044	0,0116
154	$r_{20}$	1	(0,3558; 0,7147; 0,2518)	0,0044	0,0117
155	$r_{21}$	1	(0,1929; 0,3871; 0,3405)	0,0044	0,0118
156	$r_{22}$	1	(0,6907; 0,3844; 0,3409)	0,0044	0,0118
157	$r_{23}$	1	(0,0309; 0,5624; 0,1603)	0,0046	0,0129
158	$r_{24}$	1	(0,0312; 0,0624; 0,1603)	0,0046	0,0180
159	$r_{25}$	1	(0,5310; 0,5624; 0,1604)	0,0046	0,0137
160	$r_{26}$	1	(0,2779; 0,0478; 0,2974)	0,0050	0,0145
161	$r_{27}$	1	(0,7782; 0,8035; 0,2974)	0,0051	0,0141
162	$r_{28}$	1	(0,2696; 0,5502; 0,2976)	0,0051	0,0143
163	$r_{29}$	1	(0,5276; 0,2993; 0,2979)	0,0051	0,0142
164	$r_{30}$	1	(0,2719; 0,7990; 0,2973)	0,0051	0,0146
165	$r_{31}$	1	(0,0269; 0,8047; 0,2970)	0,0052	0,0149
166	$r_{32}$	1	(0,2761; 0,3056; 0,2978)	0,0052	0,0152
167	$r_{33}$	1	(0,5245; 0,7976; 0,2974)	0,0052	0,0151
168	$r_{34}$	1	(0,7695; 0,5496; 0,2972)	0,0052	0,0149
169	$r_{35}$	1	(0,0363; 0,6811; 0,3919)	0,0054	0,0137
170	$r_{36}$	1	(0,1491; 0,0648; 0,3962)	0,0055	0,0145
171	$r_{37}$	1	(0,7092; 0,1429; 0,2104)	0,0058	0,0135
172	$r_{38}$	1	(0,4350; 0,6467; 0,2105)	0,0058	0,0135
173	$r_{39}$	1	(0,9345; 0,1450; 0,2103)	0,0059	0,0137
174	$r_{40}$	1	(0,7105; 0,6416; 0,2109)	0,0059	0,0089
175	$r_{41}$	1	(0,2115; 0,6457; 0,2106)	0,0059	0,0132
176	$r_{42}$	1	(0,2105; 0,1466; 0,2099)	0,0059	0,0141
177	$r_{43}$	1	(0,4304; 0,1426; 0,2107)	0,0059	0,0134
178	$r_{44}$	1	(0,9293; 0,6415; 0,2105)	0,0059	0,0139
179	$r_{45}$	1	(0,9322; 0,3720; 0,2108)	0,0062	0,0145
180	$r_{46}$	1	(0,4316; 0,3713; 0,2109)	0,0062	0,0146
181	$r_{47}$	1	(0,4380; 0,8707; 0,2105)	0,0063	0,0146
182	$r_{48}$	1	(0,9366; 0,8703; 0,2108)	0,0065	0,0147
183	$r_{49}$	1	(0,7854; 0,0641; 0,2907)	0,0068	0,0179
184	$r_{50}$	1	(0,7785; 0,2900; 0,2908)	0,0070	0,0182
185	$r_{51}$	1	(0,0118; 0,2953; 0,2908)	0,0072	0,0183
186	$r_{52}$	1	(0,5916; 0,7014; 0,3845)	0,0076	0,0178
187	$r_{53}$	1	(0,3979; 0,9494; 0,4365)	0,0082	0,0208
188	$r_{54}$	1	(0,3977; 0,0959; 0,1137)	0,0084	0,0180
189	$r_{55}$	1	(0,8974; 0,5959; 0,1137)	0,0084	0,0178
190	$r_{56}$	1	(0,6980; 0,5959; 0,1138)	0,0085	0,0177
191	$r_{57}$	1	(0,1988; 0,5964; 0,1137)	0,0085	0,0177
192	$r_{58}$	1	(0,6983; 0,0953; 0,1137)	0,0085	0,0177

193	$r_{59}$	1	(0,8975; 0,0957; 0,1137)	0,0085	0,0180
194	$r_{60}$	1	(0,1972; 0,0952; 0,1137)	0,0085	0,0179
195	$r_{61}$	1	(0,3972; 0,5954; 0,1137)	0,0085	0,0180
196	$r_{62}$	1	(0,5721; 0,4766; 0,3832)	0,0104	0,0220
197	$r_{63}$	1	(0,3929; 0,5074; 0,3826)	0,0105	0,0207
198	$r_{64}$	1	(0,9191; 0,8376; 0,1125)	0,0128	0,0249
199	$r_{65}$	1	(0,4195; 0,3385; 0,1124)	0,0130	0,0251
200	$r_{66}$	1	(0,4186; 0,8389; 0,1124)	0,0131	0,0252
201	$r_{67}$	1	(0,9191; 0,3388; 0,1124)	0,0131	0,0253
202	$r_{68}$	1	(0,6972; 0,0034; 0,4710)	0,0156	0,0212
203	$r_{69}$	1	(0,5451; 0,6108; 0,4331)	0,0243	0,0309
204	$r_{70}$	1	(0,7157; 0,4195; 0,4678)	0,0268	0,0351
205	$r_{71}$	1	(0,8323; 0,3822; 0,4965)	0,0299	0,0479
206	$c_1$	1	(0,8973; 0,2340; 0,4109)	0,0016	0,0030
207	$c_2$	1	(0,8334; 0,1668; 0,0370)	0,0019	0,0065
208	$c_3$	1	(0,3334; 0,1668; 0,0370)	0,0019	0,0065
209	$c_4$	1	(0,8332; 0,6666; 0,0370)	0,0019	0,0065
210	$c_5$	1	(0,3334; 0,6667; 0,0370)	0,0019	0,0064
211	$c_6$	1	(0,1917; 0,8916; 0,3836)	0,0022	0,0062
212	$c_7$	1	(0,3607; 0,2153; 0,2842)	0,0029	0,0090
213	$c_8$	1	(0,5298; 0,5608; 0,1942)	0,0030	0,0092
214	$c_9$	1	(0,5303; 0,0600; 0,1939)	0,0030	0,0093
215	$c_{10}$	1	(0,0290; 0,5605; 0,1940)	0,0030	0,0093
216	$c_{11}$	1	(0,8570; 0,7199; 0,2833)	0,0030	0,0090
217	$c_{12}$	1	(0,3529; 0,7133; 0,2838)	0,0030	0,0090
218	$c_{13}$	1	(0,1949; 0,8861; 0,3106)	0,0030	0,0093
219	$c_{14}$	1	(0,0314; 0,0620; 0,1935)	0,0030	0,0093
220	$c_{15}$	1	(0,6941; 0,8784; 0,3111)	0,0031	0,0095
221	$c_{16}$	1	(0,6849; 0,3850; 0,3111)	0,0032	0,0095
222	$c_{17}$	1	(0,1980; 0,3934; 0,3111)	0,0032	0,0098
223	$c_{18}$	1	(0,8551; 0,2144; 0,2285)	0,0038	0,0088
224	$c_{19}$	1	(0,3548; 0,2153; 0,2282)	0,0038	0,0091
225	$c_{20}$	1	(0,5262; 0,0524; 0,1367)	0,0039	0,0114

**Tabela S3.2.6:** Propriedades atômicas da superfície **B-Cu(2)**. V é o volume, Q é a carga de Bader, e  $\chi$  é a eletronegatividade de Pauling. Mult. é a multiplicidade relacionada aos pontos críticos de mesma simetria.

Átomo	Mult.	Posição	$\chi$	V	Q	
				Bohr <sup>3</sup>	e	
1	Cu(1)	1	(0,0466; 0,4274; 0,4765)	177,27	0,38	
2	Cu(1)	1	(0,6476; 0,1979; 0,4718)	156,03	0,38	
3	Cu(1)	1	(0,0642; 0,7799; 0,4580)	137,69	0,37	
4	Cu(1)	1	(0,5760; 0,8217; 0,4361)	118,65	0,39	
5	Cu(1)	1	(0,8652; 0,2309; 0,1579)	1,9	94,87	0,53
6	Cu(1)	1	(0,3637; 0,2302; 0,1581)		94,95	0,52
7	Cu(1)	1	(0,3666; 0,7311; 0,1579)		95,06	0,53
8	Cu(1)	1	(0,8644; 0,7287; 0,1583)		94,98	0,53
9	Cu(2)	1	(0,8163; 0,5496; 0,5082)		830,65	0,10
10	Cu(2)	1	(0,8577; 0,9176; 0,4932)		283,29	0,33

11	Cu(2)	1	(0,3218; 0,4197; 0,4318)	126,83	0,40	
12	Cu(2)	1	(0,6955; 0,5324; 0,4313)	101,98	0,36	
13	Cu(2)	1	(0,8547; 0,7227; 0,3532)	92,74	0,55	
14	Cu(2)	1	(0,3725; 0,2211; 0,3549)	94,10	0,56	
15	Cu(2)	1	(0,3519; 0,7109; 0,3536)	94,34	0,56	
16	Cu(2)	1	(0,8617; 0,2196; 0,3391)	114,06	0,56	
17	Cu(2)	1	(0,1891; 0,3874; 0,2412)	93,45	0,55	
18	Cu(2)	1	(0,1904; 0,8809; 0,2403)	93,07	0,56	
19	Cu(2)	1	(0,6832; 0,3775; 0,2414)	93,79	0,55	
20	Cu(2)	1	(0,6961; 0,8813; 0,2411)	93,63	0,55	
21	Cu(2)	1	(0,1662; 0,8326; 0,0925)	90,18	0,56	
22	Cu(2)	1	(0,1664; 0,3332; 0,0929)	90,34	0,56	
23	Cu(2)	1	(0,6663; 0,3330; 0,0929)	90,42	0,56	
24	Cu(2)	1	(0,6665; 0,8328; 0,0927)	90,40	0,56	
25	S(1)	1	(0,8440; 0,1867; 0,5205)	1519,05	-0,74	
26	S(1)	1	(0,8783; 0,8744; 0,4191)	147,28	-0,75	
27	S(1)	1	(0,2491; 0,6622; 0,4284)	158,84	-0,84	
28	S(1)	1	(0,4303; 0,2070; 0,4280)	175,96	-0,82	
29	S(1)	1	(0,1980; 0,3971; 0,1667)	140,44	-0,81	
30	S(1)	1	(0,1978; 0,8959; 0,1660)	140,40	-0,82	
31	S(1)	1	(0,6963; 0,3948; 0,1666)	140,51	-0,81	
32	S(1)	1	(0,6995; 0,8966; 0,1666)	140,66	-0,81	
33	S(2)	1	(0,0381; 0,0577; 0,3301)	141,88	-0,45	
34	S(2)	1	(0,0197; 0,5572; 0,3307)	143,22	-0,39	
35	S(2)	1	(0,5240; 0,0443; 0,3306)	2,58	145,88	-0,50
36	S(2)	1	(0,5223; 0,5501; 0,3310)	137,62	-0,40	
37	S(2)	1	(0,5219; 0,5494; 0,2634)	143,67	-0,47	
38	S(2)	1	(0,5231; 0,0433; 0,2629)	139,95	-0,36	
39	S(2)	1	(0,0185; 0,5502; 0,2631)	142,00	-0,47	
40	S(2)	1	(0,0314; 0,0539; 0,2624)	140,19	-0,39	
41	S(2)	1	(0,9999; 0,9999; 0,0670)	144,98	-0,40	
42	S(2)	1	(0,9999; 0,4999; 0,0670)	144,93	-0,40	
43	S(2)	1	(0,4999; 0,9999; 0,0670)	144,91	-0,40	
44	S(2)	1	(0,4999; 0,4999; 0,0670)	144,97	-0,40	
45	S(2)	1	(0,9999; 0,9999; 0,0000)	736,23	-0,02	
46	S(2)	1	(0,9999; 0,4999; 0,0000)	737,17	-0,03	
47	S(2)	1	(0,4999; 0,4999; 0,0000)	2,58	750,38	-0,03
48	S(2)	1	(0,4999; 0,9999; 0,0000)	738,34	-0,02	
Total				10682,24		

**Tabela S3.2.7:** Posições cristalográficas e propriedades da superfície C-Cu(1), densidade eletrônica e laplaciano dos pontos críticos (CP). Mult. é multiplicidade.

<b>_tipo</b>	<b>Mult.</b>	<b>Posição</b>	$\rho(r_c)$	$\nabla^2\rho(r_c)$	<b>CHM</b>
1	Cu(1)	4	(0,3333; 0,1667; 01848)		
2	Cu(2)	4	(0,1667; 0,3333; 0,1145)		
3	Cu(1)	4	(0,1667; 0,3333; 0,4512)		
4	Cu(2)	4	(0,1667; 0,3333; 0,2646)		
5	Cu(2)	4	(0,3333; 0,1667; 0,00)		
6	Cu(2)	4	(0,3333; 0,1667; 0,3789)		
7	S(1)	4	(0,1667; 0,3333; 0,1890)		
8	S(2)	4	(0,00; 0,00; 0,0907)		

9	S(1)	4	(0,3333; 0,1667; 0,4517)				
10	S(2)	4	(0,00; 0,00; 0,2864)				
11	S(2)	4	(0,00; 0,00; 0,0232)				
12	S(2)	4	(0,00; 0,00; 0,3533)				
13	$b_1$	4	(0,8333; 0,1666; 0,4117)	0,0739	0,1362	<b>Cu(2)-S(1)</b>	
14	$b_2$	4	(0,6666; 0,8333; 0,2302)	0,0601	0,1387	<b>Cu(2)-S(1)</b>	
15	$b_3$	4	(0,1667; 0,3334; 0,1484)	0,0641	0,1252	<b>Cu(2)-S(1)</b>	
16	$b_4$	4	(0,1838; 0,5918; 0,3669)	0,0673	0,1404	<b>Cu(2)-S(2)</b>	
17	$b_5$	4	(0,9080; 0,0919; 0,3669)	0,0673	0,1383	<b>Cu(2)-S(2)</b>	
18	$b_6$	4	(0,9080; 0,3161; 0,3669)	0,0673	0,1351	<b>Cu(2)-S(2)</b>	
19	$b_7$	4	(0,5917; 0,4082; 0,2746)	0,0728	0,1555	<b>Cu(2)-S(2)</b>	
20	$b_8$	4	(0,5916; 0,1834; 0,2746)	0,0728	0,1475	<b>Cu(2)-S(2)</b>	
21	$b_9$	4	(0,8165; 0,9082; 0,2746)	0,0728	0,1458	<b>Cu(2)-S(2)</b>	
22	$b_{10}$	4	(0,0918; 0,9081; 0,1035)	0,0698	0,1457	<b>Cu(2)-S(2)</b>	
23	$b_{11}$	4	(0,3163; 0,4082; 0,1035)	0,0699	0,1416	<b>Cu(2)-S(2)</b>	
24	$b_{12}$	4	(0,0918; 0,6836; 0,1035)	0,0699	0,1423	<b>Cu(2)-S(2)</b>	
25	$b_{13}$	4	(0,4081; 0,0916; 0,0105)	0,0712	0,1433	<b>Cu(2)-S(2)</b>	
26	$b_{14}$	4	(0,6834; 0,5916; 0,0105)	0,0712	0,1387	<b>Cu(2)-S(2)</b>	
27	$b_{15}$	4	(0,9082; 0,3165; 0,0105)	0,0712	0,1394	<b>Cu(2)-S(2)</b>	
28	$b_{16}$	4	(0,0143; 0,7571; 0,4515)	0,0886	0,1382	<b>Cu(1)-S(1)</b>	
29	$b_{17}$	4	(0,7427; 0,2572; 0,4515)	0,0886	0,1342	<b>Cu(1)-S(1)</b>	
30	$b_{18}$	4	(0,7427; 0,4855; 0,4515)	0,0886	0,1325	<b>Cu(1)-S(1)</b>	
31	$b_{19}$	4	(0,7574; 0,7425; 0,1867)	0,0879	0,1463	<b>Cu(1)-S(1)</b>	
32	$b_{20}$	4	(0,9851; 0,2425; 0,1867)	0,0879	0,1462	<b>Cu(1)-S(1)</b>	
33	$b_{21}$	4	(0,7574; 0,5148; 0,1867)	0,0879	0,1407	<b>Cu(1)-S(1)</b>	
34	$b_{22}$	4	(0,50; 0,50; 0,3199)	0,1369	-0,0939	<b>S(2)-S(2)</b>	
35	$b_{23}$	4	(0,50; 0,50; 0,0573)	0,1297	-0,0742	<b>S(2)-S(2)</b>	
36	$r_1$	4	(0,3333; 0,6666; 0,2733)	0,0043	0,0226		
37	$r_2$	4	(0,6665; 0,8332; 0,0100)	0,0044	0,0116		
38	$r_3$	4	(0,5000; 0,0000; 0,4507)	0,0044	0,0121		
39	$r_4$	4	(1,0000; 1,0000; 0,1862)	0,0045	0,0150		
40	$r_5$	4	(0,9998; 0,2499; 0,0565)	0,0048	0,0157		
41	$r_6$	4	(0,7500; 0,0001; 0,0565)	0,0048	0,0157		
42	$r_7$	4	(0,7500; 0,2499; 0,0565)	0,0048	0,0156		
43	$r_8$	4	(0,2476; 0,7523; 0,3211)	0,0050	0,0159		
44	$r_9$	4	(0,0048; 0,7524; 0,3211)	0,0050	0,0158		
45	$r_{10}$	4	(0,7476; 0,9951; 0,3211)	0,0050	0,0158		
46	$r_{11}$	4	(0,9064; 0,0935; 0,2357)	0,0066	0,0149		
47	$r_{12}$	4	(0,9064; 0,3129; 0,2357)	0,0066	0,0150		
48	$r_{13}$	4	(0,6869; 0,5935; 0,2357)	0,0066	0,0148		
49	$r_{14}$	4	(0,5945; 0,4054; 0,4021)	0,0078	0,0171		
50	$r_{15}$	4	(0,8106; 0,9053; 0,4020)	0,0078	0,0171		
51	$r_{16}$	4	(0,0945; 0,6892; 0,4021)	0,0078	0,0170		
52	$r_{17}$	4	(0,4049; 0,8100; 0,1377)	0,0087	0,0182		
53	$r_{18}$	4	(0,1899; 0,5950; 0,1377)	0,0087	0,0182		
54	$r_{19}$	4	(0,9049; 0,0950; 0,1377)	0,0087	0,0181		
55	$c_1$	4	(0,8333; 0,1666; 0,3076)	0,0028	0,0094		
56	$c_2$	4	(0,1667; 0,3334; 0,0437)	0,0028	0,0095		
57	$c_3$	4	(0,8333; 0,1666; 0,0693)	0,0028	0,0096		

58	$c_4$	4	(0,6666; 0,3333; 0,3341)	0,0030	0,0152
59	$c_5$	4	(0,00; 0,00; 0,2175)	0,0031	0,0094
60	$c_6$	4	(0,00; 0,50; 0,4224)	0,0033	0,0104
61	$c_7$	4	(0,50; 0,00; 0,1595)	0,0035	0,0107

**Tabela S3.2.8:** Propriedades atômicas da superfície C-Cu(1) V é o volume, Q é a carga de Bader, e  $\chi$  é a eletronegatividade de Pauling. Mult. é a multiplicidade relacionada aos pontos críticos de mesma simetria.

Átomo	Mult.	Posição	$\chi$	V Bohr <sup>3</sup>	Q $e$
1 Cu(1)	4	(0,1667; 0,3333; 0,4512)		342.44	0.55
2 Cu(1)	4	(0,3333; 0,1667; 01848)		97.34	0.52
3 Cu(2)	4	(0,3333; 0,1667; 0,3789)		92.39	0.53
4 Cu(2)	4	(0,1667; 0,3333; 0,2646)	1.9	92.76	0.56
5 Cu(2)	4	(0,1667; 0,3333; 0,1145)		91.54	0.53
6 Cu(2)	4	(0,3333; 0,1667; 0,00)		685.57	0.50
7 S(1)	4	(0,3333; 0,1667; 0,4517)		508.34	-0.71
8 S(1)	4	(0,1667; 0,3333; 0,1890)		138.18	-0.78
9 S(2)	4	(0,00; 0,00; 0,3533)		140.76	-0.33
10 S(2)	4	(0,00; 0,00; 0,2864)	2.58	143.09	-0.47
11 S(2)	4	(0,00; 0,00; 0,0907)		141.76	-0.41
12 S(2)	4	(0,00; 0,00; 0,0232)		195.62	-0.47
Total				10679.13	

**Tabela S3.2.9:** Posições cristalográficas e propriedades da superfície C-Cu(2), densidade eletrônica e laplaciano dos pontos críticos (CP). Mult. é multiplicidade.

Tipo	Mult	Posição	$\rho(r_c)$	$\nabla^2\rho(r_c)$	CHM
1 Cu(1)	4	(0,3333; 0,1667; 0,2694)			
2 Cu(2)	4	(0,1667; 0,3333; 0,1883)			
3 Cu(1)	4	(0,1667; 0,3333; 0,00)			
4 Cu(2)	4	(0,1667; 0,3333; 0,3379)			
5 Cu(2)	4	(0,3333; 0,1667; 0,0752)			
6 Cu(2)	4	(0,3333; 0,1667; 0,4392)			
7 S(1)	4	(0,1667; 0,3333; 0,2636)			
8 S(2)	4	(0,00; 0,00; 0,1666)			
9 S(1)	4	(0,3333; 0,1667; 0,00)			
10 S(2)	4	(0,00; 0,00; 0,3622)			
11 S(2)	4	(0,00; 0,00; 0,0997)			
12 S(2)	4	(0,00; 0,00; 0,4315)			
13 $b_1$	4	(0,1667; 0,8333; 0,3042)	0,0653	0,1791	Cu(2)-S(1)
14 $b_2$	4	(0,166; 0,8333; 0,2225)	0,0608	0,1204	Cu(2)-S(1)
15 $b_3$	4	(0,8333; 0,1667; 0,0415)	0,0644	0,1564	Cu(2)-S(1)
16 $b_4$	4	(0,4085; 0,5915; 0,4357)	0,0871	0,1578	Cu(2)-S(2)
17 $b_5$	4	(0,9085; 0,8169; 0,4357)	0,0871	0,1562	Cu(2)-S(2)
18 $b_6$	4	(0,1830; 0,5915; 0,4357)	0,0871	0,1564	Cu(2)-S(2)
19 $b_7$	4	(0,0920; 0,4080; 0,3491)	0,0693	0,1379	Cu(2)-S(2)
20 $b_8$	4	(0,3160; 0,9080; 0,3491)	0,0693	0,1361	Cu(2)-S(2)
21 $b_9$	4	(0,0920; 0,6840; 0,3491)	0,0693	0,1357	Cu(2)-S(2)
22 $b_{10}$	4	(0,8162; 0,4081; 0,1782)	0,0731	0,1405	Cu(2)-S(2)

23	$b_{11}$	4	(0,0919; 0,6838; 0,1782)	0,0731	0,1400	<b>Cu(2)-S(2)</b>
24	$b_{12}$	4	(0,5919; 0,4081; 0,1783)	0,0731	0,1393	<b>Cu(2)-S(2)</b>
25	$b_{13}$	4	(0,1840; 0,5920; 0,0866)	0,0692	0,1340	<b>Cu(2)-S(2)</b>
26	$b_{14}$	4	(0,9080; 0,0920; 0,0866)	0,0692	0,1350	<b>Cu(2)-S(2)</b>
27	$b_{15}$	4	(0,9080; 0,8160; 0,0866)	0,0692	0,1315	<b>Cu(2)-S(2)</b>
28	$b_{16}$	4	(0,4847; 0,2423; 0,2668)	0,0874	0,1425	<b>Cu(1)-S(1)</b>
29	$b_{17}$	4	(0,7577; 0,5153; 0,2668)	0,0874	0,1425	<b>Cu(1)-S(1)</b>
30	$b_{18}$	4	(0,2577; 0,7423; 0,2668)	0,0874	0,1424	<b>Cu(1)-S(1)</b>
31	$b_{19}$	4	(0,2425; 0,7574; 0,00)	0,0887	0,1340	<b>Cu(1)-S(1)</b>
32	$b_{20}$	4	(0,2425; 0,4851; 0,00)	0,0887	0,1328	<b>Cu(1)-S(1)</b>
33	$b_{21}$	4	(0,0149; 0,7575; 0,00)	0,0887	0,1327	<b>Cu(1)-S(1)</b>
34	$b_{22}$	4	(0,50; 0,00; 0,3966)	0,1172	-0,0700	<b>S(2)-S(2)</b>
35	$b_{23}$	4	(0,50; 0,50; 0,1330)	0,1364	-0,2497	<b>S(2)-S(2)</b>
36	$r_1$	4	(0,3333; 0,1667; 0,1793)	0,0044	0,0108	
37	$r_2$	4	(0,00; 0,00 0,0008)	0,0045	0,0119	
38	$r_3$	4	(0,6667; 0,8333 0,4363)	0,0045	0,0137	
39	$r_4$	4	(0,00; 0,00; 0,2676)	0,0046	0,0131	
40	$r_5$	4	(0,2485; 0,7515; 0,1323)	0,0052	0,0144	
41	$r_6$	4	(0,0031; 0,7515; 0,1323)	0,0052	0,0143	
42	$r_7$	4	(0,7485; 0,9969; 0,1323)	0,0052	0,0143	
43	$r_8$	4	(0,4068; 0,0932; 0,2178)	0,0063	0,0145	
44	$r_9$	4	(0,9068; 0,3136; 0,2179)	0,0063	0,0144	
45	$r_{10}$	4	(0,1865; 0,5932; 0,2178)	0,0063	0,0143	
46	$r_{11}$	4	(0,9819; 0,7409; 0,3896)	0,0066	0,0174	
47	$r_{12}$	4	(0,2591; 0,7409; 0,3896)	0,0066	0,0174	
48	$r_{13}$	4	(0,7591; 0,5181; 0,3896)	0,0066	0,0174	
49	$r_{14}$	4	(0,0946; 0,9054; 0,0501)	0,0073	0,0157	
50	$r_{15}$	4	(0,0946; 0,6892; 0,0501)	0,0073	0,0156	
51	$r_{16}$	4	(0,8108; 0,4054; 0,0501)	0,0073	0,0156	
52	$r_{17}$	4	(0,9053; 0,5947; 0,3159)	0,0092	0,0186	
53	$r_{18}$	4	(0,4053; 0,3105; 0,3159)	0,0092	0,0186	
54	$r_{19}$	4	(0,1895; 0,5947; 0,3159)	0,0092	0,0185	
55	$c_1$	4	(0,3333; 0,6667; 0,1463)	0,0029	0,0090	
56	$c_2$	4	(0,00; 0,00; 0,2356)	0,0031	0,0059	
57	$c_3$	4	(0,1667; 0,8333; 0,1185)	0,0031	0,0105	
58	$c_4$	4	(0,6667; 0,3333; 0,4083)	0,0032	0,0102	
59	$c_5$	4	(0,00; 0,50; 0,0304)	0,0032	0,0097	
60	$c_6$	4	(0,50; 0,00; 0,2933)	0,0037	0,0064	
61	$c_7$	4	(0,3333; 0,6667; 0,3723)	0,0040	0,0109	
62	$c_8$	4	(0,1667; 0,8333; 0,0748)	0,0043	0,0111	

**Tabela S3.2.10:** Propriedades atômicas da superfície C-Cu(2) V é o volume, Q é a carga de Bader, e  $\chi$  é a eletronegatividade de Pauling. Mult. é a multiplicidade relacionada aos pontos críticos de mesma simetria.

	<b>Átomo</b>	<b>Mult.</b>	<b>Position</b>	$\chi$	<b>V</b> Bohr <sup>3</sup>	<b>Q</b> e
1	Cu(1)	4	(0,3333; 0,1667; 0,2694)		96,25565464	0,53
2	Cu(1)	4	(0,1667; 0,3333; 0,00)		362,8289447	0,58
3	Cu(2)	4	(0,3333; 0,1667; 0,4392)		591,5816144	0,55
4	Cu(2)	4	(0,1667; 0,3333; 0,3379)	1,9	89,63692935	0,55
5	Cu(2)	4	(0,1667; 0,3333; 0,1883)		92,63623545	0,58
6	Cu(2)	4	(0,3333; 0,1667; 0,0752)		93,06026917	0,57
7	S(1)	4	(0,1667; 0,3333; 0,2636)		139,9349915	-0,82
8	S(1)	4	(0,3333; 0,1667; 0,00)		510,9772151	-0,77
9	S(2)	4	(0,00; 0,00; 0,4315)		268,1250217	-0,49
10	S(2)	4	(0,00; 0,00; 0,3622)	2,58	139,5647267	-0,45
11	S(2)	4	(0,00; 0,00; 0,0997)		142,3003398	-0,40
12	S(2)	4	(0,00; 0,00; 0,1666)		141,6325753	-0,42
<b>Total</b>					10674,14	

**Tabela S3.2.11:** Posições cristalográficas e propriedades da superfície B-S(2), densidade eletrônica e laplaciano dos pontos críticos (CP). Mult. é multiplicidade.

	<b>Tipos</b>	<b>Mult.</b>	<b>Posição</b>	$\rho(r_c)$	$\nabla^2 \rho(r_c)$	<b>CHM</b>
1	Cu(1)	2	(0,2936; 0,1413; 0,3407)			
2	Cu(1)	2	(0,2930; 0,6397; 0,3459)			
3	Cu(2)	2	(0,1715; 0,3332; 0,2601)			
4	Cu(2)	2	(0,1659; 0,8317; 0,2628)			
5	Cu(1)	2	(0,1666; 0,3333; 0,0752)			
6	Cu(1)	2	(0,1666; 0,8333; 0,0752)			
7	Cu(2)	2	(0,2143; 0,3478; 0,4045)			
8	Cu(2)	2	(0,1887; 0,8516; 0,4129)			
9	Cu(2)	2	(0,3294; 0,1616; 0,1512)			
10	Cu(2)	2	(0,3307; 0,6625; 0,1507)			
11	Cu(2)	2	(0,3333; 0,1666; 0,00)			
12	Cu(2)	2	(0,3333; 0,6666; 0,00)			
13	S(1)	2	(0,1278; 0,3084; 0,3330)			
14	S(1)	2	(0,1274; 0,8076; 0,3388)			
15	S(2)	2	(0,9985; 0,9974; 0,2398)			
16	S(2)	2	(0,0022; 0,4986; 0,2389)			
17	S(1)	2	(0,3333; 0,1666; 0,0752)			
18	S(1)	2	(0,3333; 0,6666; 0,0752)			
19	S(2)	2	(0,0154; 0,0312; 0,4372)			
20	S(2)	2	(0,0369; 0,5025; 0,4326)			
21	S(2)	2	(0,9955; 0,9942; 0,1723)			
22	S(2)	2	(0,9977; 0,4965; 0,1716)			
23	S(2)	2	(0,9640; 0,1197; 0,4970)			
24	S(2)	2	(0,0706; 0,4317; 0,4948)			
25	<i>b</i> <sub>1</sub>	2	(0,1615; 0,8318; 0,3792)	0,0613	0,1125	<b>Cu(2)-S(1)</b>

26	$b_2$	2	(0,6764; 0,3308; 0,3719)	0,0672	0,1262	<b>Cu(2)-S(1)</b>
27	$b_3$	2	(0,6486; 0,8209; 0,2972)	0,0576	0,1054	<b>Cu(2)-S(1)</b>
28	$b_4$	2	(0,6521; 0,3222; 0,2932)	0,0695	0,1284	<b>Cu(2)-S(1)</b>
29	$b_5$	2	(0,3311; 0,1639; 0,1164)	0,0585	0,1000	<b>Cu(2)-S(1)</b>
30	$b_6$	2	(0,3318; 0,6643; 0,1161)	0,0601	0,1033	<b>Cu(2)-S(1)</b>
31	$b_7$	2	(0,3333; 0,6666; 0,0342)	0,0622	0,2660	<b>Cu(2)-S(1)</b>
32	$b_8$	2	(0,8333; 0,1666; 0,0342)	0,0623	0,3065	<b>Cu(2)-S(1)</b>
33	$b_9$	2	(0,3353; 0,9329; 0,4239)	0,0756	0,1363	<b>Cu(2)-S(2)</b>
34	$b_{10}$	2	(0,1123; 0,9342; 0,4245)	0,0538	0,0983	<b>Cu(2)-S(2)</b>
35	$b_{11}$	2	(0,1210; 0,6946; 0,4222)	0,0598	0,1196	<b>Cu(2)-S(2)</b>
36	$b_{12}$	2	(0,6349; 0,4176; 0,4172)	0,0651	0,1303	<b>Cu(2)-S(2)</b>
37	$b_{13}$	2	(0,6251; 0,2066; 0,4195)	0,0665	0,1335	<b>Cu(2)-S(2)</b>
38	$b_{14}$	2	(0,3588; 0,4172; 0,4176)	0,0723	0,1361	<b>Cu(2)-S(2)</b>
39	$b_{15}$	2	(0,0925; 0,6824; 0,2518)	0,0703	0,1336	<b>Cu(2)-S(2)</b>
40	$b_{16}$	2	(0,5908; 0,9060; 0,2522)	0,0715	0,1394	<b>Cu(2)-S(2)</b>
41	$b_{17}$	2	(0,8151; 0,9060; 0,2522)	0,0720	0,1367	<b>Cu(2)-S(2)</b>
42	$b_{18}$	2	(0,0955; 0,4074; 0,2503)	0,0723	0,1407	<b>Cu(2)-S(2)</b>
43	$b_{19}$	2	(0,5938; 0,1824; 0,2507)	0,0724	0,1380	<b>Cu(2)-S(2)</b>
44	$b_{20}$	2	(0,8200; 0,4074; 0,2504)	0,0760	0,1433	<b>Cu(2)-S(2)</b>
45	$b_{21}$	2	(0,9049; 0,3118; 0,1606)	0,0734	0,1423	<b>Cu(2)-S(2)</b>
46	$b_{22}$	2	(0,6796; 0,0865; 0,1609)	0,0735	0,1396	<b>Cu(2)-S(2)</b>
47	$b_{23}$	2	(0,9039; 0,0865; 0,1609)	0,0737	0,1446	<b>Cu(2)-S(2)</b>
48	$b_{24}$	2	(0,1813; 0,5880; 0,1603)	0,0746	0,1401	<b>Cu(2)-S(2)</b>
49	$b_{25}$	2	(0,9058; 0,5882; 0,1603)	0,0746	0,1450	<b>Cu(2)-S(2)</b>
50	$b_{26}$	2	(0,4046; 0,8113; 0,1607)	0,0748	0,1443	<b>Cu(2)-S(2)</b>
51	$b_{27}$	2	(0,2178; 0,7160; 0,3426)	0,0865	0,1393	<b>Cu(1)-S(1)</b>
52	$b_{28}$	2	(0,2178; 0,4890; 0,3401)	0,0846	0,1396	<b>Cu(1)-S(1)</b>
53	$b_{29}$	2	(0,9446; 0,7159; 0,3426)	0,0856	0,1410	<b>Cu(1)-S(1)</b>
54	$b_{30}$	2	(0,9449; 0,2168; 0,3372)	0,0857	0,1428	<b>Cu(1)-S(1)</b>
55	$b_{31}$	2	(0,2179; 0,2170; 0,3372)	0,0868	0,1381	<b>Cu(1)-S(1)</b>
56	$b_{32}$	2	(0,2181; 0,9895; 0,3398)	0,0879	1,4551	<b>Cu(1)-S(1)</b>
57	$b_{33}$	2	(0,7423; 0,9846; 0,0752)	0,0885	0,1434	<b>Cu(1)-S(1)</b>
58	$b_{34}$	2	(0,7423; 0,4846; 0,0752)	0,0885	0,1431	<b>Cu(1)-S(1)</b>
59	$b_{35}$	2	(0,7422; 0,2577; 0,0752)	0,0885	0,1459	<b>Cu(1)-S(1)</b>
60	$b_{36}$	2	(0,2422; 0,7577; 0,0752)	0,0885	0,1459	<b>Cu(1)-S(1)</b>
61	$b_{37}$	2	(0,5154; 0,7576; 0,0752)	0,0886	0,1433	<b>Cu(1)-S(1)</b>
62	$b_{38}$	2	(0,5154; 0,2577; 0,0752)	0,0886	0,1435	<b>Cu(1)-S(1)</b>
63	$b_{39}$	2	(0,0176; 0,2754; 0,4951)	0,1401	-0,1044	<b>S(2)-S(2)</b>
64	$b_{40}$	2	(0,9923; 0,0766; 0,4669)	0,1358	-0,0922	<b>S(2)-S(2)</b>
65	$b_{41}$	2	(0,0512; 0,4659; 0,4635)	0,1415	-0,1012	<b>S(2)-S(2)</b>
66	$b_{42}$	2	(0,4968; 0,9954; 0,2061)	0,1319	-0,0806	<b>S(2)-S(2)</b>
67	$b_{43}$	2	(0,5000; 0,4978; 0,2053)	0,1328	-0,0852	<b>S(2)-S(2)</b>
68	$r_1$	2	(0,9999; 0,4999; 0,9974)	0,0036	0,0038	
69	$r_2$	2	(0,9999; 0,9999; 0,9974)	0,0036	0,0037	
70	$r_3$	2	(0,3347; 0,1651; 0,2516)	0,0043	0,0117	
71	$r_4$	2	(0,8344; 0,6654; 0,2506)	0,0043	0,0118	
72	$r_5$	2	(0,7676; 0,2765; 0,4970)	0,0045	0,0138	
73	$r_6$	2	(0,6631; 0,3282; 0,1554)	0,0045	0,0115	
74	$r_7$	2	(0,0000; 0,9999; 0,0753)	0,0045	0,0168	

75	$r_8$	2	(0,0000; 0,5000; 0,0754)	0,0045	0,0151
76	$r_9$	2	(0,4607; 0,9742; 0,3403)	0,0045	0,0127
77	$r_{10}$	2	(0,8156; 0,2025; 0,4540)	0,0047	0,0153
78	$r_{11}$	2	(0,9965; 0,7457; 0,2064)	0,0052	0,0146
79	$r_{12}$	2	(0,7498; 0,7457; 0,2064)	0,0052	0,0149
80	$r_{13}$	2	(0,7482; 0,9982; 0,2066)	0,0053	0,0148
81	$r_{14}$	2	(0,9982; 0,2465; 0,2055)	0,0054	0,0152
82	$r_{15}$	2	(0,8945; 0,8036; 0,2931)	0,0054	0,0124
83	$r_{16}$	2	(0,7483; 0,2463; 0,2053)	0,0055	0,0153
84	$r_{17}$	2	(0,2498; 0,4978; 0,2051)	0,0055	0,0155
85	$r_{18}$	2	(0,8991; 0,5850; 0,2926)	0,0055	0,0129
86	$r_{19}$	2	(0,8222; 0,4466; 0,4767)	0,0058	0,0167
87	$r_{20}$	2	(0,9004; 0,3084; 0,2901)	0,0062	0,0149
88	$r_{21}$	2	(0,1666; 0,5826; 0,2921)	0,0065	0,0141
89	$r_{22}$	2	(0,8996; 0,0847; 0,2906)	0,0065	0,0156
90	$r_{23}$	2	(0,4256; 0,8203; 0,3916)	0,0073	0,0157
91	$r_{24}$	2	(0,5915; 0,1858; 0,1239)	0,0074	0,0159
92	$r_{25}$	2	(0,0926; 0,6862; 0,1234)	0,0076	0,0163
93	$r_{26}$	2	(0,0918; 0,9022; 0,1238)	0,0077	0,0164
94	$r_{27}$	2	(0,0896; 0,4009; 0,1234)	0,0077	0,0166
95	$r_{28}$	2	(0,8092; 0,9023; 0,1238)	0,0077	0,0165
96	$r_{29}$	2	(0,9303; 0,1196; 0,3856)	0,0078	0,0173
97	$r_{30}$	2	(0,8103; 0,4016; 0,1235)	0,0078	0,0167
98	$r_{31}$	2	(0,6689; 0,0813; 0,2898)	0,0079	0,0169
99	$r_{32}$	2	(0,9491; 0,3193; 0,3832)	0,0085	0,0199
100	$r_{33}$	2	(0,9498; 0,6151; 0,3883)	0,0094	0,0206
101	$r_{34}$	2	(0,6900; 0,0825; 0,3906)	0,0111	0,0207
102	$r_{35}$	2	(0,5697; 0,2869; 0,4503)	0,0146	0,0461
103	$r_{36}$	2	(0,1870; 0,6300; 0,3889)	0,0147	0,0301
104	$c_1$	2	(0,4999; 0,9999; 0,0333)	0,0026	0,0050
105	$c_2$	2	(0,9999; 0,4999; 0,0333)	0,0026	0,0059
106	$c_3$	2	(0,6626; 0,8282; 0,1924)	0,0030	0,0092
107	$c_4$	2	(0,9704; 0,4852; 0,3081)	0,0031	0,0094
108	$c_5$	2	(0,8355; 0,6667; 0,2201)	0,0031	0,0092
109	$c_6$	2	(0,3323; 0,1628; 0,2204)	0,0031	0,0093
110	$c_7$	2	(0,6633; 0,3288; 0,1902)	0,0031	0,0095
111	$c_8$	2	(0,9625; 0,9691; 0,3091)	0,0032	0,0096
112	$c_9$	2	(0,9998; 0,9999; 0,1036)	0,0033	0,0105
113	$c_{10}$	2	(0,9997; 0,4995; 0,1031)	0,0034	0,0107
114	$c_{11}$	2	(0,9717; 0,9849; 0,3667)	0,0036	0,0108
115	$c_{12}$	2	(0,1635; 0,8291; 0,1483)	0,0045	0,0110
116	$c_{13}$	2	(0,9732; 0,4755; 0,3599)	0,0045	0,0121

**Tabela S3.2.12:** Propriedades atómicas da superfície **B-S(2)**. V é o volume, Q é a carga de Bader, e  $\chi$  é a eletronegatividade de Pauling. Mult. é a multiplicidade relacionada aos pontos criticos de mesma simetria.

	Átomo	Mult.	Posição	$\chi$	$\frac{V}{\text{Bohr}^3}$	Q
1	Cu(1)	2	(0,2936; 0,1413; 0,3407)		95,09	0,51
2	Cu(1)	2	(0,2930; 0,6397; 0,3459)		94,18	0,53
3	Cu(1)	2	(0,1666; 0,3333; 0,0752)		103,16	0,46
4	Cu(1)	2	(0,1666; 0,8333; 0,0752)		103,25	0,46
5	Cu(2)	2	(0,2143; 0,3478; 0,4045)		86,08	0,53
6	Cu(2)	2	(0,1887; 0,8516; 0,4129)		96,72	0,55
7	Cu(2)	2	(0,1715; 0,3332; 0,2601)	1,9	91,43	0,57
8	Cu(2)	2	(0,1659; 0,8317; 0,2628)		94,49	0,56
9	Cu(2)	2	(0,3294; 0,1616; 0,1512)		92,05	0,54
10	Cu(2)	2	(0,3307; 0,6625; 0,1507)		91,26	0,54
11	Cu(2)	2	(0,3333; 0,1666; 0,00)		746,36	0,15
12	Cu(2)	2	(0,3333; 0,6666; 0,00)		752,22	0,15
13	S(1)	2	(0,1278; 0,3084; 0,3330)		138,03	-0,81
14	S(1)	2	(0,1274; 0,8076; 0,3388)		141,43	-0,80
15	S(1)	2	(0,3333; 0,1666; 0,0752)		140,23	-0,71
16	S(1)	2	(0,3333; 0,6666; 0,0752)		139,81	-0,71
17	S(2)	2	(0,9640; 0,1197; 0,4970)		778,03	-0,01
18	S(2)	2	(0,0706; 0,4317; 0,4948)	2,58	697,31	0,01
19	S(2)	2	(0,0154; 0,0312; 0,4372)		152,24	-0,42
20	S(2)	2	(0,0369; 0,5025; 0,4326)		145,88	-0,40
21	S(2)	2	(0,9985; 0,9974; 0,2398)		140,50	-0,37
22	S(2)	2	(0,0022; 0,4986; 0,2389)		142,70	-0,46
23	S(2)	2	(0,9955; 0,9942; 0,1723)		141,39	-0,48
24	S(2)	2	(0,9977; 0,4965; 0,1716)		138,30	-0,38
Total					10684,27	

**Tabela S3.2.13:** Posições cristalográficas e propriedades do *bulk* CuS, densidade eletrônica dos pontos criticos ( $\rho(r_c)$ ) e laplaciano ( $\nabla^2\rho(r_c)$ ). CHM é o significado químico.

Tipo	Wyckoff	Posição	$\rho(r_c)$	$\nabla^2\rho(r_c)$	CHM
Cu(1)	2d	(0,6667;0;3333;0,25)			
Cu(2)	4f	(0,3333;0,6666;0,1065)			
S(1)	2c	(0,3333;0,6666;0,25)			
S(2)	4e	(0,00;0,00;0,0640)			
$b_1$	4f	(0,6667;0,3333;0,8275)	0,0628	0,1317	Cu(2)-S(1)
$b_2$	12k	(0,6375;0,8187;0,0865)	0,0741	0,1665	Cu(2)-S(2)
$b_3$	6h	(0,4881;0,5119;0,75)	0,0912	0,1980	Cu(1)-S(1)
$b_4$	2a	(0,00;0,00;0,00)	0,1351	-0,1001	S(2)-S(2)
$r_1$	4f	(0,3333;0,6667;0,9043)	0,00445	0,01116	
$r_2$	2b	(0,00;0,00;0,75)	0,00438	0,01298	
$r_3$	6g	(0,50;0,00;0,00)	0,00525	0,01488	
$r_4$	12k	(0,1890;0,3781;0,6565)	0,00759	0,01617	
$c_1$	4f	(0,3333;0,6666;0,5271)	0,00306	0,00915	
$c_2$	4e	(0,00;0,00;0,1945)	0,00321	0,0103	

**Tabela S3.2.14:** Propriedades atômicas do *bulk* CuS com funcional *xc* PBE e pseudopotencial *ultrasoft*. V é o volume, Q é a carga de Bader, e  $\chi$  é a eletronegatividade de Pauling. Mult. é a multiplicidade relacionada aos pontos críticos de mesma simetria.

Átomo	Wyck	$\chi$	V	Q
			Bohr <sup>3</sup>	e
Cu(1)	2d	1,9	96,57	0,54
Cu(2)	4f		90,99	0,58
S(1)	2c		140,18	-0,85
S(2)	4e	2,58	140,57	-0,42
Total			1399,8	

## Anexo III

### ESTUDO DAS CAMADAS CuS

#### METODOLOGIA COMPUTACIONAL

#### CÁLCULOS DAS CAMADAS 1L-CuS, 2L-CuS e 3L-CuS

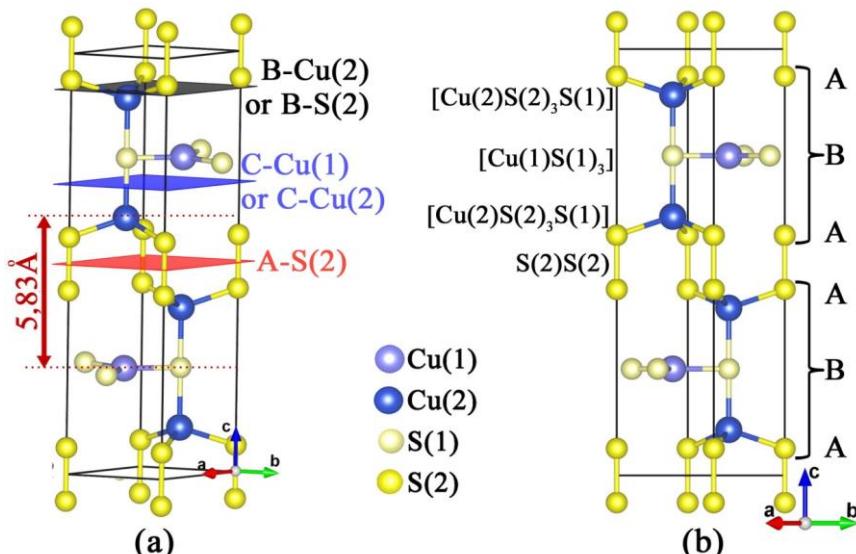
As camadas foram modeladas como um conjunto infinito repetindo periodicamente as camadas em uma orientação apropriada nas três dimensões da célula. Os cálculos foram realizados no pacote computacional QE<sup>[1]</sup> usando a metodologia DFT/ondas planas. A aproximação do gradiente generalizado (GGA) Perdew, Burke and Erzerhof (PBE) foi utilizado<sup>[2]</sup> como funcional de troca e correlação. Segundo o esquema de Monkhost-Pack, a integração da primeira zona Brillouin foi realizada com o gride especial de pontos k 4x4x1 na zona de Brillouin 2D, e a amostragem 12x12x1 foi usada nos cálculos de densidade de estados (DOS) e densidade de estados projetada (PDOS). Os orbitais eletrônicos de Kohn-Sham (KS) são expandidos em um conjunto de ondas planas com energia cinética de corte 680 eV (50 Ry). Esta energia de cutoff é usada para assegurar a convergência da energia total em 10<sup>-4</sup> eV. Pseudopotencial de Vanderbilt<sup>[3]</sup> com distribuição dos elétrons de valência igual a 3d<sup>9.5</sup> 4s<sup>1.5</sup> 4p<sup>0.0</sup> e 3s<sup>2.0</sup> 3p<sup>4.0</sup> 3d<sup>0.0</sup> foram utilizados para os átomos de cobre e enxofre, respectivamente. Um smearing Fermi-Dirac de 0,2 eV na ocupação dos estados em torno do nível de Fermi foram empregados. Os parâmetros de rede e a geometria atômica foram otimizados usando o método de gradiente conjugado e todos os átomos na célula moveram-se até que a força máxima é menor do que 10<sup>-3</sup>. Todas as folhas são locadas no plano xy com

condições periódicas de contorno e ao longo do eixo  $z$  existe uma região de vácuo de 15 Å, evitando dessa maneira a interação entre duas folhas adjacentes.

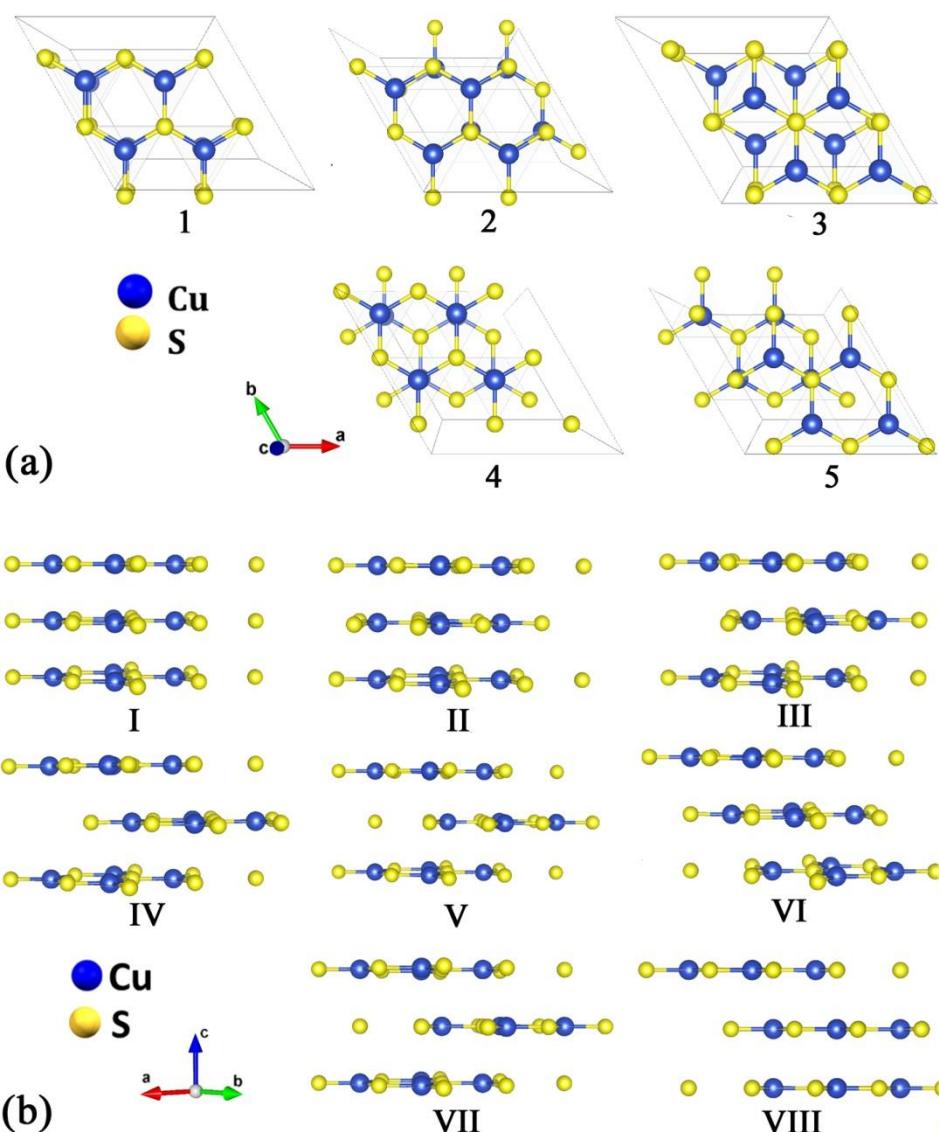
Cálculos de dispersão de fônlons foram realizados usando a Téoria da Pertubação do Funcional de Densidade (DFPT), como implementado no pacote QE. Esse foi feito com o mesmo funcional  $xc$  PBE e pseudopotencial US usados no processo de otimização. Energias *cutoff* de 1088 eV (80 Ry) e 13606 eV (1000 Ry) foram aplicadas para funções de onda e densidade de carga, respectivamente. Esquema de Monkhorst-Pack na primeira zona de Brillouin com as malhas 32x32x1, 24x24x1, 16x16x1 e 12x12x1 foram usadas em 1L-CuS, 2L-CuS, 3L-CuS e *bulk* da covelita, respectivamente. A matriz densidade em todas as estruturas foram obtidas com a malha 6x6x1 usando o esquema de Monkhorst-Pack.

As cargas topológicas da camada 3L-CuS é avaliada pela teoria de Bader<sup>[4]</sup> como implementado no código CRITIC2.<sup>[5]</sup> Para garantir a melhor descrição das funções de onda, na análise QTAIM um cálculo no ponto (SCF) foi feito com energia de corte de 1088 eV (80 Ry) e malha de pontos k 12x12x6 no programa *pw.x* do pacote QE. ELF foi calculado com o QE.<sup>[1]</sup> Os programas XCRYSDEN<sup>[6]</sup> e VESTA<sup>[7]</sup> foram usados para visualização e na obtenção das imagens.

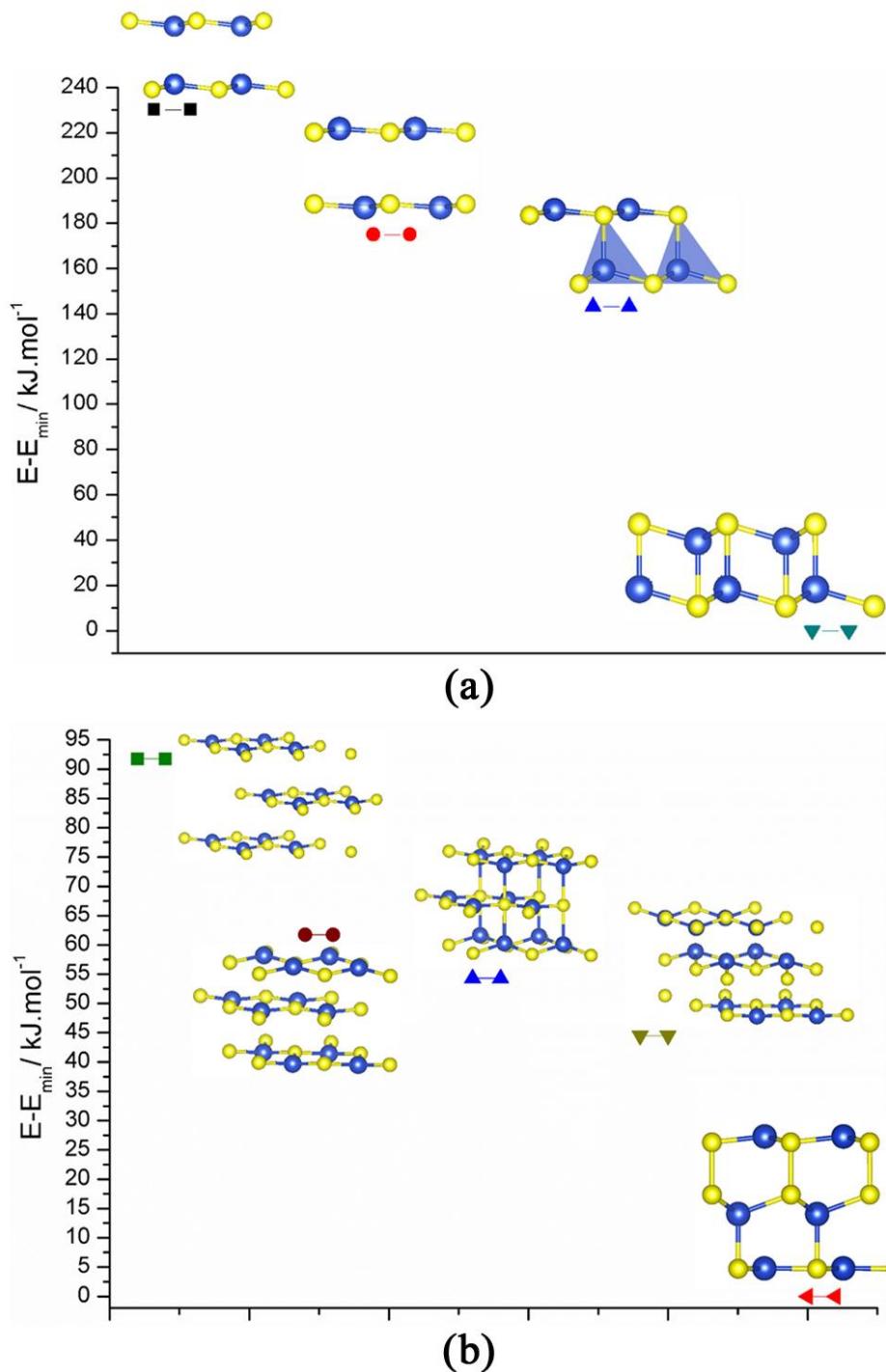
## FIGURAS



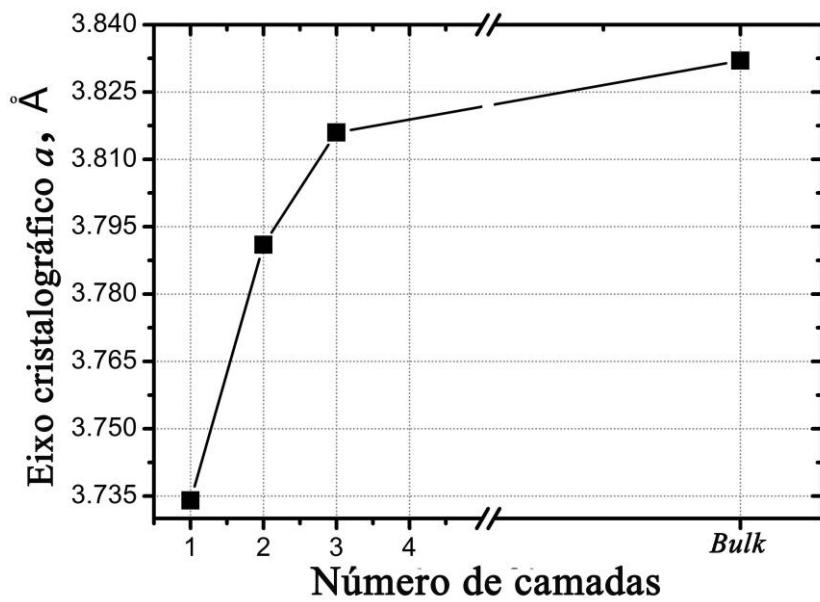
**Figura S3.3.1:** (a) Três planos de clivagem preferenciais na estrutura da covelita de nominados de A-S(2), B-Cu(2) or B-S(2) and C-Cu(1) or C-Cu(2), 5.83 Å é a distância similar a espessura da camada 3L-CuS. (b) Aspectos estruturais da covelita relacionados aos átomos de cobre, A significa geometria tetraédrica e B é geometria trigonal plana.



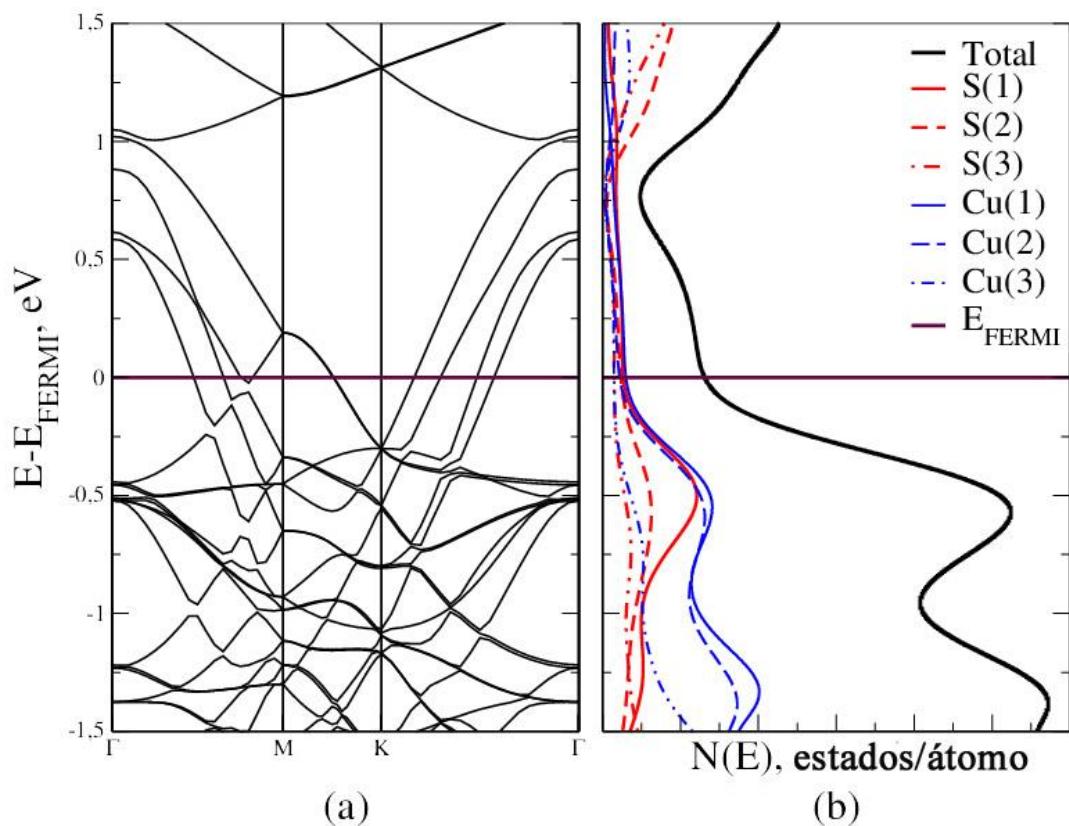
**Figura S3.3.2:** (a) Cinco e (b) oito diferentes estruturas iniciais para otimização 2L e 3L, respectivamente.



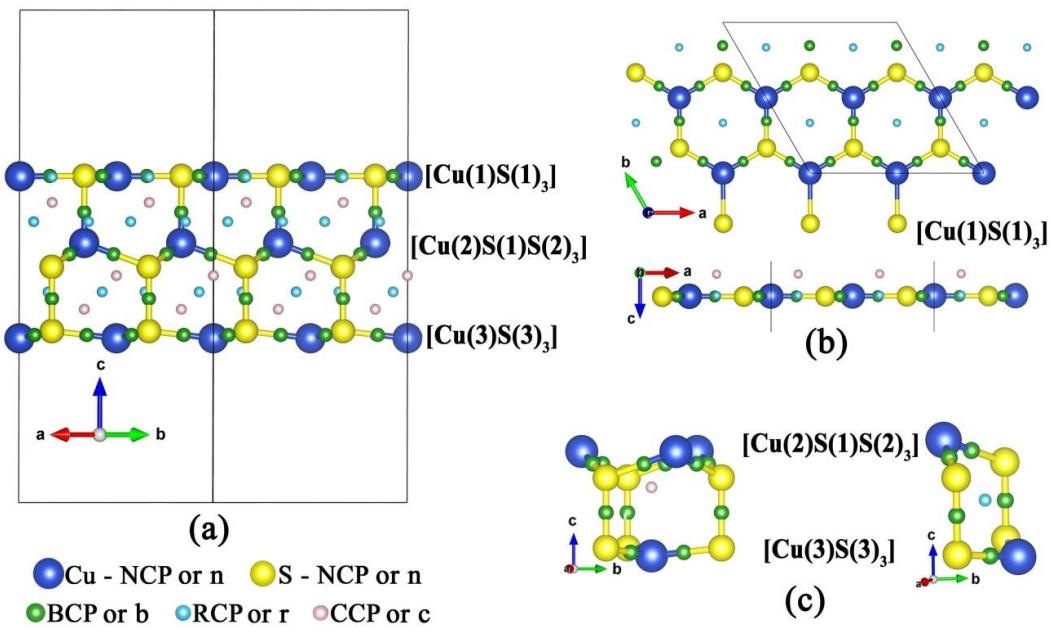
**Figura S3.3.3:** (a) Quatro e (b) cinco diferentes estruturas não equivalentes obtidas nas optimizações de 2L e 3L, respectivamente.



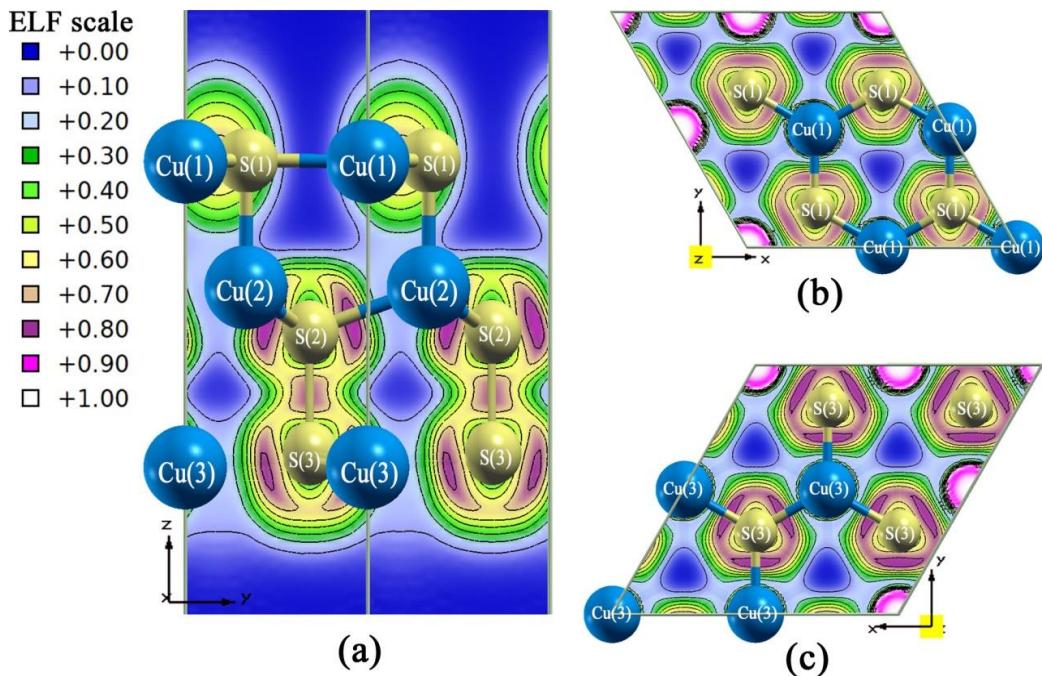
**Figura S3.3.4:** Parâmetros de rede do *bulk* e as monocamadas 1L-CuS, 2L-CuS e 3L-CuS.



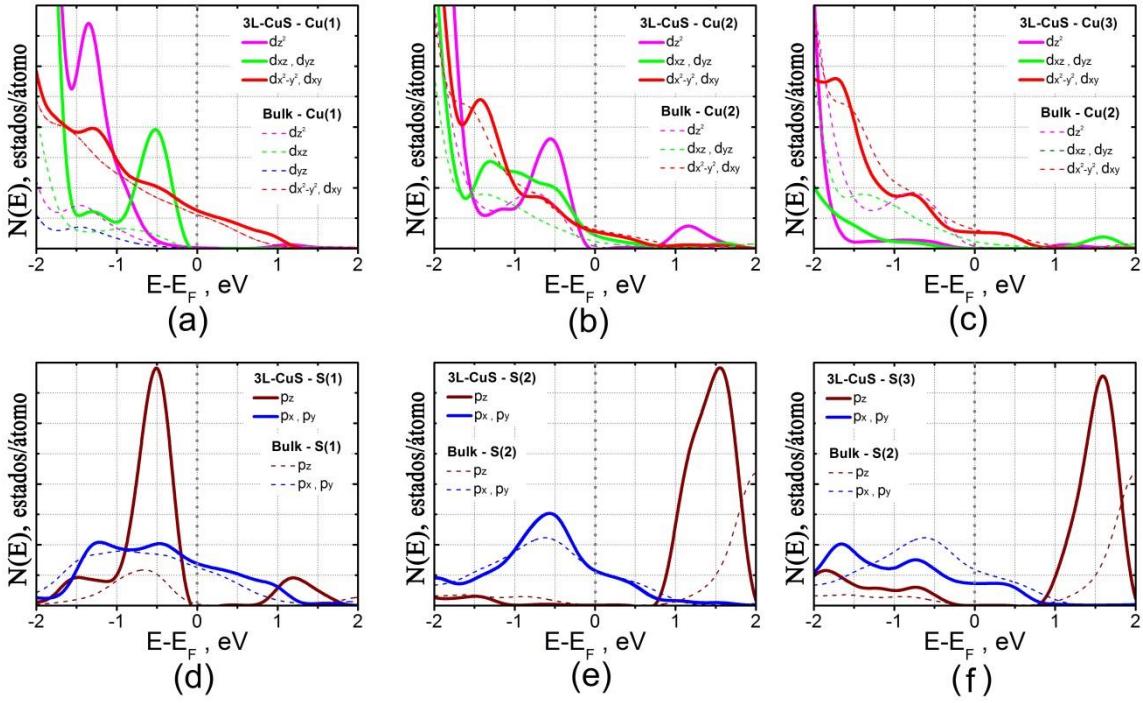
**Figura S3.3.5:** (a) Estrutura de bandas e (b) Densidade de estados projetadas para monocamada 3L-CuS. Diferente sítios de cobre e enxofre são mostrados na figura b.



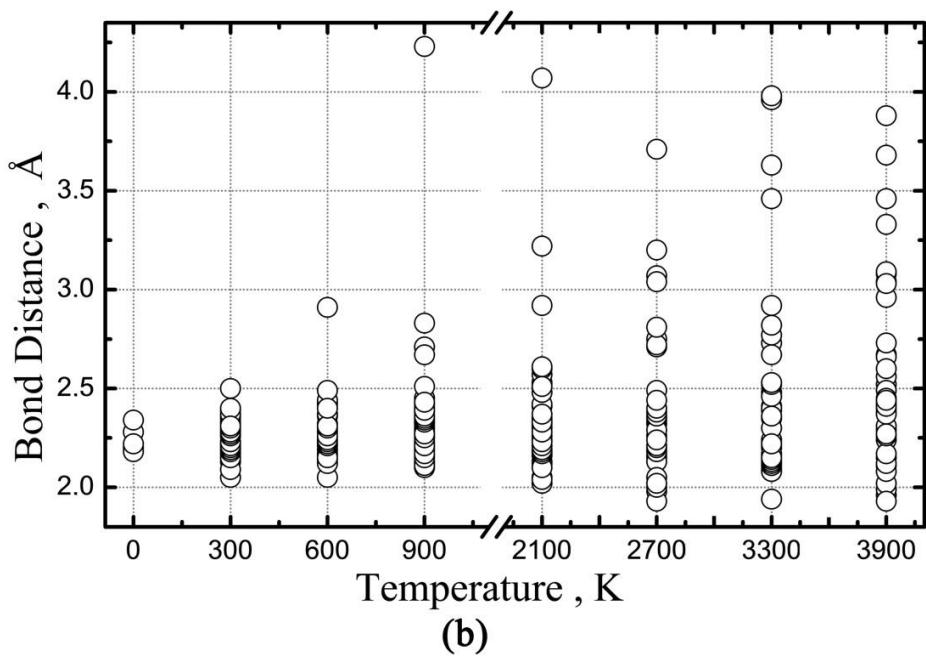
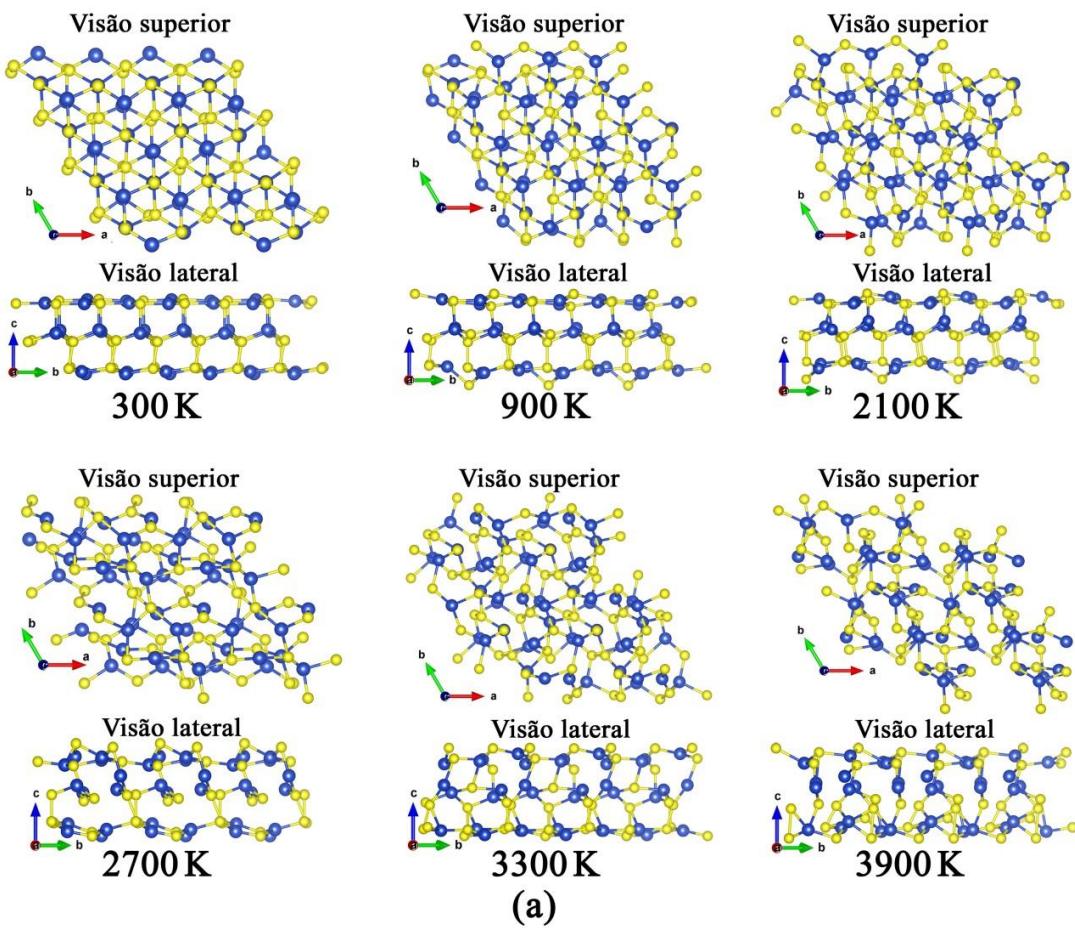
**Figura S3.3.6:** (a) Todos os pontos críticos na célula unitária ( $2 \times 2 \times 1$ ) da monocamada 3L-CuS. (b) Unidades  $[\text{Cu}(1)\text{S}(1)_3]$ , (c)  $[\text{Cu}(2)\text{S}(2)_3]$  e  $[\text{Cu}(3)\text{S}(3)_3]$  de 3L-CuS com os pontos críticos (CPs): NCPs (nuclear ou atrator), em que azul e amarelo são os átomos de cobre e enxofre, respectivamente. BCP (bond) está em verde, CCP (cage) em rosa e RCP (ring) em azul claro.



**Figura S3.3.7:** (a, b, c) Análise gráfica com diferentes visões das funções de localização de elétrons (ELF) para ligações Cu–S e S–S na monocamada 3L-CuS.



**Figura S3.3.8:** Densidade de estados projetados (PDOS) sobre os orbitais  $d$  e  $p$  dos átomos de cobre e enxofre, respectivamente, para monocamada 3L-CuS e o bulk da covelita. Diferentes átomos de cobre e enxofre são mostrados nestas figuras.



**Figura S3.3.9:** (a) Imagens do instante do quadro final na simulação de dinâmica molecular de Born-Oppenheimer indo de 300 até 3900 K (visão lateral (ao longo do eixo cristalográfico  $a$ ) e superior (ao longo do eixo cristalográfico  $c$ )), ligações para átomos fora da seção ( $4 \times 4 \times 1$ ) da supercélula existe mas não estão mostradas. (b) Todas as ligações obtidas no instante do quadro final (após 10 ps) nas simulações de 300 até 3900 K na monocamada 3L-CuS.

## TABELAS

**Tabela S3.3.1:** TM significa magnetização total e AM é magnetização absoluta, ambos após a convergência do SCF. As magnetizações 0,00; 0,10 e -0,10 são os valores de entrada para os três diferentes átomos de cobre (Cu(1), Cu(2) and Cu(3)).

Cu(1)	Cu(2)	Cu(3)	Energia / Ry	TM / $\mu_B$	AM / $\mu_B$
0,00	0,00	0,00	-420,54163	0,00	0,00
0,00	0,00	-0,10	-420,54163	0,00	0,00
0,00	0,00	0,10	-420,54163	0,00	0,00
0,00	-0,10	0,00	-420,54163	0,00	0,00
0,00	0,10	0,00	-420,54163	0,00	0,00
0,00	-0,10	0,00	-420,54163	0,00	0,00
0,00	-0,10	0,10	-420,54163	0,00	0,00
0,00	0,10	-0,10	-420,54163	0,00	0,00
0,00	0,10	0,10	-420,54163	0,00	0,00
-0,10	0,00	0,00	-420,54163	0,00	0,00
0,10	0,00	0,00	-420,54163	0,00	0,00
-0,10	0,00	-0,10	-420,54163	0,00	0,00
-0,10	0,00	0,10	-420,54163	0,00	0,00
0,10	0,00	-0,10	-420,54163	0,00	0,00
0,10	0,00	0,10	-420,54163	0,00	0,00
-0,10	-0,10	0,00	-420,54163	0,00	0,00
-0,10	0,10	0,00	-420,54163	0,00	0,00
0,10	-0,10	0,00	-420,54163	0,00	0,00
0,10	0,10	0,00	-420,54163	0,00	0,00
-0,10	-0,10	-0,10	-420,54163	0,00	0,00
-0,10	-0,10	0,10	-420,54163	0,00	0,00
-0,10	0,10	-0,10	-420,54163	0,00	0,00
-0,10	0,10	0,10	-420,54163	0,00	0,00
0,10	-0,10	-0,10	-420,54163	0,00	0,00
0,10	-0,10	0,10	-420,54163	0,00	0,00
0,10	0,10	-0,10	-420,54163	0,00	0,00
0,10	0,10	0,10	-420,54163	0,00	0,00

**Tabela S3.3.2:** Magnetização total de spin fixada no teste de magnetização para supercélula da monocamada (2x2x1) 3L-CuS. TM significa magnetização total do sistema após a convergência do ciclo scf.

TM / $\mu_B$	Energia / Ry
0,00	-420,53979
1,00	-420,52122
3,00	-420,32749

**Tabela S3.3.3:** Análise de QTAIM para monocamada 3L-CuS. “Mult.” é a multiplicidade dos pontos críticos. b01, b02, b03... e b22 são os pontos críticos de ligação. r01, r02, r03... e r16 são os pontos críticos de anel. c01, c02, c03... e c06 são os pontos críticos de gaiola. CHM é o significado químico.

Tipo	Mult.	x/a	y/b	z/c	$\rho(r)$ $e a_0^{-3}$	$\nabla^2 \rho(r)$ $e a_0^{-5}$	CHM
Cu(1)	2	0,499	0,501	0,663			
Cu(1)	2	0,999	0,501	0,663			
S(1)	2	0,333	0,167	0,664			
S(1)	2	0,833	0,167	0,664			
S(2)	2	0,667	0,833	0,479			
S(2)	2	0,167	0,833	0,479			
Cu(2)	2	0,333	0,667	0,527			
Cu(2)	2	0,833	0,667	0,527			
S(3)	2	0,666	0,834	0,348			
S(3)	2	0,166	0,834	0,348			
Cu(3)	2	0,499	0,500	0,334			
Cu(3)	2	0,999	0,500	0,334			
b18	2	0,257	0,242	0,504	0,0683	0,1617	Cu(2)-S(2)
b13	2	0,757	0,242	0,504	0,0684	0,1624	Cu(2)-S(2)
b20	2	0,257	0,015	0,504	0,0685	0,1519	Cu(2)-S(2)
b16	2	0,485	0,742	0,504	0,0685	0,1522	Cu(2)-S(2)
b12	2	0,757	0,015	0,504	0,0686	0,1526	Cu(2)-S(2)
b04	2	0,985	0,242	0,504	0,0686	0,1528	Cu(2)-S(2)
b19	2	0,333	0,667	0,590	0,0785	0,1563	Cu(2)-S(1)
b15	2	0,833	0,167	0,590	0,0785	0,1560	Cu(2)-S(1)
b09	2	0,076	0,654	0,340	0,0892	0,1937	Cu(3)-S(3)
b22	2	0,845	0,423	0,340	0,0892	0,1948	Cu(3)-S(3)
b06	2	0,345	0,424	0,340	0,0892	0,1949	Cu(3)-S(3)
b08	2	0,576	0,154	0,340	0,0892	0,1939	Cu(3)-S(3)
b02	2	0,076	0,923	0,340	0,0894	0,1954	Cu(3)-S(3)
b21	2	0,576	0,423	0,340	0,0895	0,1958	Cu(3)-S(3)
b01	2	0,155	0,078	0,663	0,0906	0,1751	Cu(1)-S(1)
b10	2	0,922	0,345	0,663	0,0906	0,1750	Cu(1)-S(1)
b05	2	0,655	0,078	0,663	0,0906	0,1754	Cu(1)-S(1)
b03	2	0,422	0,845	0,663	0,0907	0,1749	Cu(1)-S(1)
b14	2	0,922	0,078	0,663	0,0911	0,1753	Cu(1)-S(1)
b11	2	0,422	0,078	0,663	0,0911	0,1752	Cu(1)-S(1)
b17	2	0,666	0,333	0,414	0,1187	-0,0493	S(3)-S(2)
b07	2	0,166	0,833	0,414	0,1188	-0,0457	S(3)-S(2)
r16	2	0,832	0,667	0,339	0,0044	0,0126	
r08	2	0,332	0,667	0,339	0,0044	0,0126	
r02	2	0,166	0,834	0,661	0,0045	0,0127	
r13	2	0,666	0,834	0,661	0,0045	0,0127	
r04	2	0,147	0,573	0,428	0,0065	0,0169	
r09	2	0,426	0,853	0,428	0,0065	0,0170	
r10	2	0,926	0,353	0,428	0,0065	0,0170	
r03	2	0,647	0,074	0,428	0,0065	0,0170	

r11	2	0,426	0,073	0,428	0,0065	0,0172
r14	2	0,926	0,574	0,428	0,0065	0,0172
r12	2	0,573	0,427	0,571	0,0079	0,0170
r05	2	0,073	0,427	0,571	0,0079	0,0170
r06	2	0,573	0,146	0,571	0,0080	0,0085
r15	2	0,854	0,427	0,571	0,0080	0,0172
r01	2	0,073	0,646	0,571	0,0080	0,0116
r07	2	0,354	0,427	0,571	0,0080	0,0141
c01	2	0,332	0,667	0,393	0,0031	0,0098
c06	2	0,832	0,667	0,393	0,0031	0,0099
c04	2	0,666	0,334	0,610	0,0035	0,0105
c05	2	0,166	0,334	0,610	0,0035	0,0105
c02	2	0,500	0,500	0,461	0,0040	0,0109
c03	2	0,000	1,000	0,461	0,0040	0,0109

**Tabela S3.3.4:** Energia coesiva,  $E_{coh}$ , para as estruturas de base CuS e outros sistemas 2D.

Sistemas	$E_{coh} / \text{eV.atom}^{-1}$
Bulk-CuS*	3,57
3L-CuS*	3,49
Germaneno	3,26
1L-Cu <sub>2</sub> Si	3,46
Siliceno	3,98
Grafeno	7,85

\* $E_{coh} = (E_{Cu} + E_S - E_{CuS}) / 2$

## REFERÊNCIAS

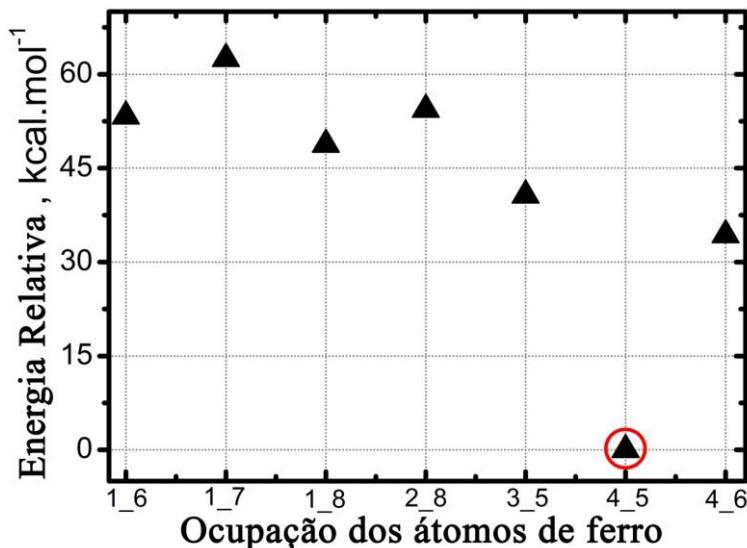
- [1] Giannozzi, P.; Baroni, S.; Bonini, N.; Calandra, M.; Car, R.; Cavazzoni, C.; Ceresoli, D.; Chiarotti, G. L.; Cococcioni, M.; Dabo, I.; Dal Corso, A.; de Gironcoli, S.; Fabris, S.; Fratesi, G.; Gebauer, R.; Gerstmann, U.; Gougaussis, C.; Kokalj, A.; Lazzeri, M.; Martin-Samos, L.; Marzari, N.; Mauri, F.; Mazzarello, R.; Paolini, S.; Pasquarello, A.; Paulatto, L.; Sbraccia, C.; Scandolo, S.; Sclauzero, G.; Seitsonen, A. P.; Smogunov, A.; Umari, P.; Wentzcovitch, R. M. QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. **Journal of Physics-Condensed Matter**, v. 21, n. 39, 2009.
- [2] Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. **Physical Review Letters**, v. 77, p. 3865-3868, 1996.
- [3] Vanderbilt, D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. **Physical review. B, Condensed matter**, v. 41, n. 11, p. 7892-7895, 1990.
- [4] Bader, R. F. W.; Nguyendang, T. T. Quantum-Theory of Atoms in Molecules - Dalton Revisited. **Advances in Quantum Chemistry**, v. 14, p. 63-124, 1981.
- [5] Otero-de-la-Roza, A.; Johnson, E. R.; Luana, V. CRITIC2: A program for real-space analysis of quantum chemical interactions in solids. **Computer Physics Communications**, v. 185, n. 3, p. 1007-1018, 2014.
- [6] Kokalj, A. XCrySDen—a new program for displaying crystalline structures and electron densities. **Journal of Molecular Graphics and Modelling**, v. 17, n. 3–4, p. 176-179, 1999.

[7] Momma, K.; Izumi, F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. **Journal of Applied Crystallography**, v. 44, n. 6, p. 1272-1276, 2011.

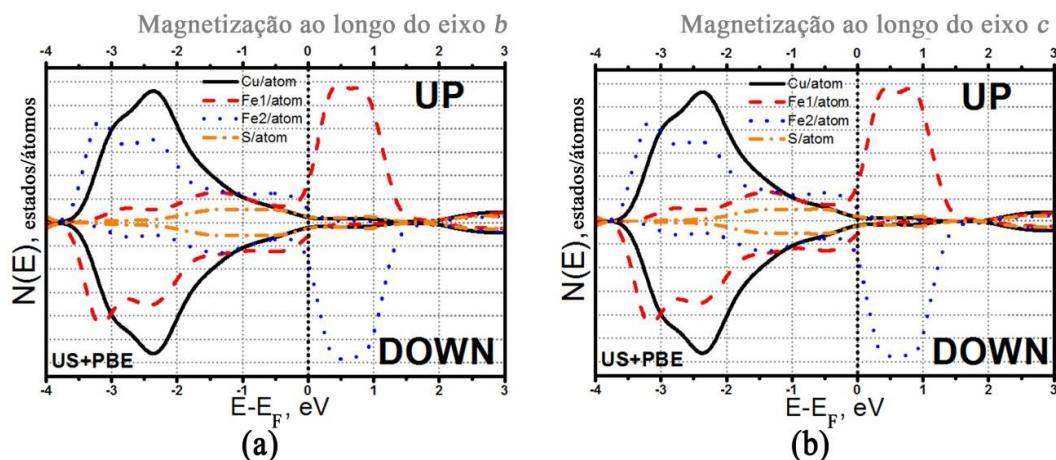
## Anexo IV

### ESTUDO DOS BULKS DA BORNITA ( $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ e $\text{Cu}_8\text{Fe}_4\text{S}_8$ )

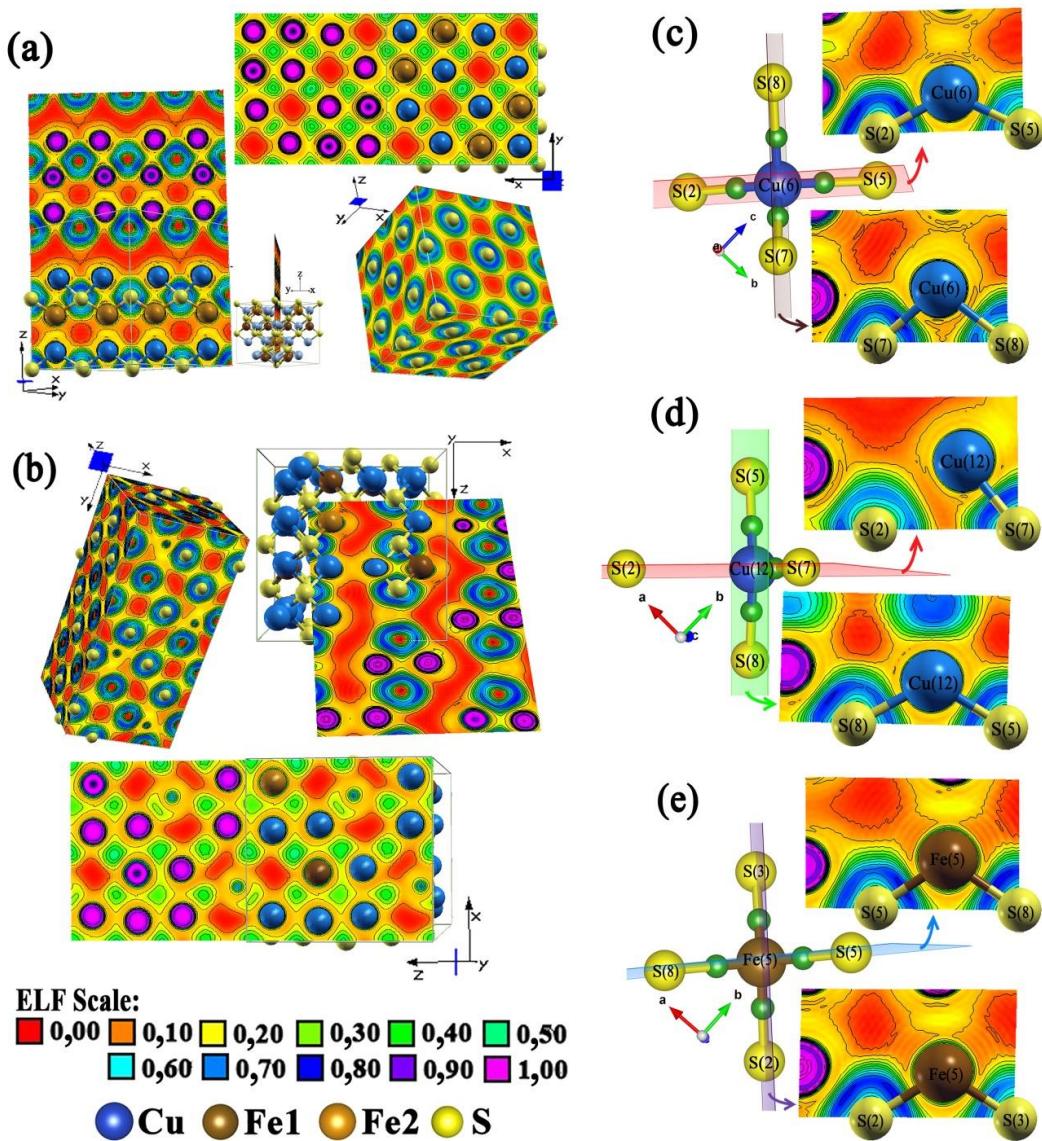
#### FIGURAS



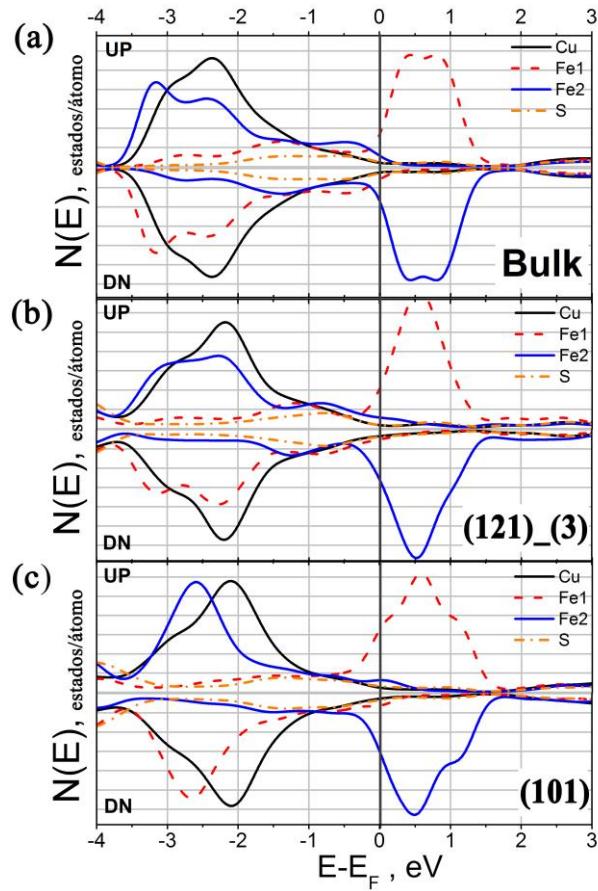
**Figura S4.1:** Energia relativa de acordo com os sete diferentes modelos sugeridos no artigo de Collins *et al.*<sup>[1]</sup>, em que é determinado os sítios de maior probabilidade de ocupação dos átomos de ferro em  $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ . Na unidade assimétrica existem doze posições de ocupação para os metais, duas são ocupadas por átomos de ferro e o restante é ocupado por átomos de cobre (dez sítios) em cada um dos sete modelos propostos.



**Figura S4.2:** Densidade de estados projetados (PDOS) sobre os átomos ordenados na estrutura  $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ , átomos de ferro com spin *up* e *down* em camadas alternadas ao longo dos eixos cristalográficos (a) *b* e (b) *c*.



**Figura S4.3:** Funções de localização de elétrons calculados em diferentes planos de (a)  $\text{Cu}_8\text{Fe}_4\text{S}_8$  e (b, c, d e e)  $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ . Nas letras c, d, e são mostrados com detalhes das ligações em diferentes arranjos dos centros metálicos em  $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ . Esferas azuis e amarelas são os átomos de cobre e enxofre respectivamente, e marrom claro e escuro são átomos de ferro com magnetização de spin opostas.



**Figura S4.4:** (a) Densidade de estados projetados (PDOS) sobre os átomos do *bulk* ordenado Cu<sub>5</sub>FeS<sub>4</sub> e PDOS sobre os átomos das superfícies: (b) 121 (3); (c) (010). Usando largura de Gaussiana de 0.001 Ry no traçado do gráfico.

## TABELAS

**Tabela S4.1:** Distâncias de ligação no *bulk* experimental<sup>[1, 2]</sup> e os desvios no comprimento de ligação da estrutura completamente otimizada usando funcional PBE e pseudopotencial *ultrasoft*. Todos os valores estão em Å.

	S(1)		S(2)		S(3)		S(4)		S(5)		S(6)		S(7)		S(8)	
	Exp. <sup>†</sup>	Dev. <sup>‡</sup>														
Cu(1)	2,27	0,02			2,28	0,02	2,34	-0,03	2,52 <sup>≡</sup>	-0,05						
Cu(2)	2,25	0,01					2,43	-0,04	2,29	0,05			2,50 <sup>≡</sup>	-0,06		
Cu(3)	2,27	-0,02			2,49 <sup>≡</sup>	0,15	2,48	-0,13			2,33	-0,02				
Fe(4)	2,27	-0,01					2,31	-0,01			2,32	0,00	2,29	-0,01		
Fe(5)			2,26	0,00	2,34	-0,05			2,32	-0,04					2,31	-0,02
Cu(6)			2,25	0,01					2,48	-0,13			2,31	0,05	2,47 <sup>≡</sup>	0,04
Cu(7)			2,26	-0,02	2,33	-0,01					2,54 <sup>≡</sup>	0,03			2,43	-0,07
Cu(8)			2,31	0,04							2,31	-0,01	2,53 <sup>≡</sup>	-0,09	2,31	-0,01
Cu(9)	2,74 <sup>≡</sup>	-0,10					2,31	0,10			2,30	0,00	2,29	0,02		
Cu(10)	2,98*	0,74			2,30	-0,04	2,26	0,01	2,27	0,04						
Cu(11)			2,77 <sup>≡</sup>	-0,24	2,34	0,02					2,32	0,01			2,33	0,03
Cu(12)			2,84*	0,15					2,30	0,01			2,30	-0,02	2,27	0,00

<sup>†</sup> Exp. = valores experimentais; <sup>‡</sup> Dev. = Desvio, é a diferença entre os valores teórico e experimental; <sup>≡</sup> Maior distância Cu–S em relação aos átomos de cobre tetraédrico. \* Maior distância Cu–S, em princípio com geometria trigonal pyramidal, Cu(10) e Cu(12).

**Tabela S4.2:** Distâncias de ligação daproposta teórica de Ding *et al.*<sup>[3]</sup> ( $\text{Cu}_8\text{Fe}_4\text{S}_8$ ) e os desvios no comprimento de ligação da estrutura completamente otimizada usando funcional PBE e pseudopotencial *ultrasoft*. Todos os valores estão em Å.

	S(1)		S(2)		S(3)	
	Teórico	Desvio <sup>‡</sup>	Teórico	Desvio <sup>‡</sup>	Teórico	Desvio <sup>‡</sup>
<b>Cu(1)</b>	2,32	-0,08			2,32 (x3) <sup>¶</sup>	0,02
<b>Cu(2)</b>			2,32	0,32	2,32 (x3) <sup>¶</sup>	-0,01
<b>Fe</b>			2,32	-0,07	2,32 (x3) <sup>¶</sup>	0,02

<sup>‡</sup> Desvio é a diferença entre os valores teórico e valor teórico do modelo de Ding *et al.*

<sup>¶</sup> (x3) indica três distâncias iguais.

**Tabela S4.3:** Posições cristalográficas e propriedades de  $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$  com os valores de densidade ( $\rho(r_c)$ )e laplaciano ( $\nabla^2\rho(r_c)$ ) nos pontos críticos (CP). Mult. é a multiplicidade e CHM é o significado químico da interação em BCP.

Átomos	Tipo	Mult	Posição	$\rho(r_c)$	$\nabla^2\rho(r_c)$	CHM
1	S	2	(0,01282; 0,99583; 0,25284)			
2	S	2	(0,48526; 0,00233; 0,75104)			
3	S	2	(0,98342; 0,49673; 0,24526)			
4	S	2	(0,51099; 0,50138; 0,74343)			
5	S	2	(0,00410; 0,24931; 0,26585)			
6	S	2	(0,49417; 0,74886; 0,76393)			
7	S	2	(0,99234; 0,74839; 0,23230)			
8	S	2	(0,50227; 0,24979; 0,73053)			
9	S	2	(0,25151; 0,12536; 0,26059)			
10	S	2	(0,24660; 0,87278; 0,75882)			
11	S	2	(0,74479; 0,62444; 0,23749)			
12	S	2	(0,74970; 0,37372; 0,73569)			
13	S	2	(0,25147; 0,00072; 0,51008)			
14	S	2	(0,24668; 0,99740; 0,01198)			
15	S	2	(0,74483; 0,49981; 0,98432)			
16	S	2	(0,74962; 0,49834; 0,48622)			
17	S	2	(0,99104; 0,12403; 0,49138)			
18	S	2	(0,50343; 0,87412; 0,98963)			
19	S	2	(0,00524; 0,62312; 0,00668)			
20	S	2	(0,49286; 0,37505; 0,50490)			
21	S	2	(0,99326; 0,12168; 0,00117)			
22	S	2	(0,50137; 0,87641; 0,49931)			
23	S	2	(0,00312; 0,62077; 0,49697)			
24	S	2	(0,49499; 0,37736; 0,99515)			
25	S	2	(0,24943; 0,12653; 0,73893)			
26	S	2	(0,24857; 0,87158; 0,24080)			
27	S	2	(0,74676; 0,62565; 0,75547)			
28	S	2	(0,74762; 0,37254; 0,25740)			
29	S	2	(0,23514; 0,24814; 0,49726)			
30	S	2	(0,26312; 0,74998; 0,99532)			
31	S	2	(0,76123; 0,74726; 0,00095)			

32	S	2	(0,73327; 0,25095; 0,49906)
33	Cu	2	(0,13583; 0,05786; 0,37423)
34	Cu	2	(0,36240; 0,94025; 0,87247)
35	Cu	2	(0,86053; 0,55696; 0,12383)
36	Cu	2	(0,63396; 0,44120; 0,62206)
37	Cu	2	(0,10793; 0,06152; 0,62359)
38	Cu	2	(0,39008; 0,93662; 0,12560)
39	Cu	2	(0,88827; 0,56062; 0,87072)
40	Cu	2	(0,60612; 0,43756; 0,37266)
41	Cu	2	(0,39541; 0,04923; 0,38107)
42	Cu	2	(0,10285; 0,94885; 0,87918)
43	Cu	2	(0,60097; 0,54833; 0,11708)
44	Cu	2	(0,89357; 0,44983; 0,61526)
45	Cu	2	(0,09967; 0,18502; 0,63379)
46	Cu	2	(0,39832; 0,81312; 0,13562)
47	Cu	2	(0,89649; 0,68410; 0,86068)
48	Cu	2	(0,59783; 0,31405; 0,36249)
49	Cu	2	(0,36753; 0,20109; 0,35292)
50	Cu	2	(0,13098; 0,79680; 0,85070)
51	Cu	2	(0,62895; 0,70030; 0,14539)
52	Cu	2	(0,86555; 0,29789; 0,64356)
53	Cu	2	(0,37521; 0,18996; 0,60368)
54	Cu	2	(0,12291; 0,80819; 0,10506)
55	Cu	2	(0,62111; 0,68905; 0,89105)
56	Cu	2	(0,87341; 0,30913; 0,39279)
57	Cu	2	(0,13752; 0,06964; 0,87828)
58	Cu	2	(0,36063; 0,92840; 0,38016)
59	Cu	2	(0,85874; 0,56877; 0,61617)
60	Cu	2	(0,63567; 0,42937; 0,11797)
61	Cu	2	(0,29534; 0,09527; 0,06733)
62	Cu	2	(0,20285; 0,90290; 0,56560)
63	Cu	2	(0,70105; 0,59434; 0,43073)
64	Cu	2	(0,79358; 0,40383; 0,92890)
65	Cu	2	(0,12621; 0,18128; 0,12372)
66	Cu	2	(0,37177; 0,81688; 0,62172)
67	Cu	2	(0,86999; 0,68035; 0,37453)
68	Cu	2	(0,62446; 0,31782; 0,87265)
69	Cu	2	(0,34166; 0,17667; 0,89734)
70	Cu	2	(0,15662; 0,82149; 0,39945)
71	Cu	2	(0,65463; 0,67575; 0,59695)
72	Cu	2	(0,83965; 0,32244; 0,09883)
73	Fe	2	(0,37315; 0,06350; 0,62700)
74	Fe	2	(0,12490; 0,93462; 0,12884)
75	Fe	2	(0,62309; 0,56259; 0,86741)
76	Fe	2	(0,87135; 0,43556; 0,36935)
77	Fe	2	(0,12079; 0,18420; 0,37640)
78	Fe	2	(0,37750; 0,81395; 0,87451)
79	Fe	2	(0,87559; 0,68330; 0,12179)
80	Fe	2	(0,61890; 0,31489; 0,61991)

81	b <sub>1</sub>	2	(0,07062; 0,83184; 0,92061)	0,032	0,0699	Cu-S
82	b <sub>2</sub>	2	(0,56872; 0,66529; 0,07564)	0,032	0,0701	Cu-S
83	b <sub>3</sub>	2	(0,42765; 0,16614; 0,42253)	0,033	0,0701	Cu-S
84	b <sub>4</sub>	2	(0,60337; 0,67959; 0,99909)	0,035	0,0712	Cu-S
85	b <sub>5</sub>	2	(0,32647; 0,08370; 0,32692)	0,038	0,0613	Cu-S
86	b <sub>6</sub>	2	(0,82464; 0,41537; 0,66938)	0,038	0,0740	Cu-S
87	b <sub>7</sub>	2	(0,32645; 0,41535; 0,82509)	0,038	0,0742	Cu-S
88	b <sub>8</sub>	2	(0,82463; 0,08374; 0,17122)	0,038	0,0743	Cu-S
89	b <sub>9</sub>	2	(0,43046; 0,96031; 0,31983)	0,039	0,0746	Cu-S
90	b <sub>10</sub>	2	(0,06772; 0,03777; 0,81800)	0,039	0,0769	Cu-S
91	b <sub>11</sub>	2	(0,06999; 0,28714; 0,68884)	0,047	0,0412	Cu-S
92	b <sub>12</sub>	2	(0,56819; 0,21190; 0,30751)	0,047	0,0975	Cu-S
93	b <sub>13</sub>	2	(0,42808; 0,71099; 0,19066)	0,047	0,0974	Cu-S
94	b <sub>14</sub>	2	(0,92628; 0,78621; 0,80554)	0,047	0,0976	Cu-S
95	b <sub>15</sub>	2	(0,16170; 0,21362; 0,56890)	0,048	0,0986	Cu-S
96	b <sub>16</sub>	2	(0,65983; 0,28545; 0,42739)	0,048	0,0916	Cu-S
97	b <sub>17</sub>	2	(0,83455; 0,71273; 0,92559)	0,048	0,0921	Cu-S
98	b <sub>18</sub>	2	(0,65989; 0,21364; 0,92559)	0,048	0,0920	Cu-S
99	b <sub>19</sub>	2	(0,36710; 0,10835; 0,99737)	0,052	0,0922	Cu-S
100	b <sub>20</sub>	2	(0,92449; 0,90924; 0,56758)	0,053	0,0309	Cu-S
101	b <sub>21</sub>	2	(0,42636; 0,58798; 0,42872)	0,053	0,0991	Cu-S
102	b <sub>22</sub>	2	(0,07179; 0,41014; 0,92695)	0,053	0,0993	Cu-S
103	b <sub>23</sub>	2	(0,56992; 0,08892; 0,06934)	0,053	0,0997	Cu-S
104	b <sub>24</sub>	2	(0,81568; 0,15985; 0,82958)	0,054	0,1000	Cu-S
105	b <sub>25</sub>	2	(0,67882; 0,65895; 0,82946)	0,054	0,1083	Cu-S
106	b <sub>26</sub>	2	(0,18066; 0,65890; 0,66502)	0,054	0,1088	Cu-S
107	b <sub>27</sub>	2	(0,31745; 0,15985; 0,66513)	0,054	0,1086	Cu-S
108	b <sub>28</sub>	2	(0,82288; 0,90648; 0,31946)	0,055	0,1088	Cu-S
109	b <sub>29</sub>	2	(0,82277; 0,59076; 0,81751)	0,055	0,1232	Cu-S
110	b <sub>30</sub>	2	(0,32472; 0,59073; 0,67686)	0,055	0,1219	Cu-S
111	b <sub>31</sub>	2	(0,32459; 0,90647; 0,17880)	0,055	0,1244	Cu-S
112	b <sub>32</sub>	2	(0,31038; 0,96101; 0,44027)	0,059	0,1220	Cu-S
113	b <sub>33</sub>	2	(0,31039; 0,53617; 0,93845)	0,059	0,1188	Cu-S
114	b <sub>34</sub>	2	(0,80853; 0,96108; 0,05787)	0,059	0,1181	Cu-S
115	b <sub>35</sub>	2	(0,80852; 0,53618; 0,55605)	0,059	0,1192	Cu-S
116	b <sub>36</sub>	2	(0,82183; 0,96439; 0,42574)	0,061	0,1189	Cu-S
117	b <sub>37</sub>	2	(0,67264; 0,46532; 0,42572)	0,061	0,1257	Cu-S
118	b <sub>38</sub>	2	(0,82176; 0,53284; 0,92378)	0,061	0,1256	Cu-S
119	b <sub>39</sub>	2	(0,32360; 0,96438; 0,07251)	0,061	0,1254	Cu-S
120	b <sub>40</sub>	2	(0,30521; 0,22262; 0,41960)	0,064	0,1257	Cu-S
121	b <sub>41</sub>	2	(0,19302; 0,72172; 0,41949)	0,064	0,1263	Cu-S
122	b <sub>42</sub>	2	(0,82005; 0,78470; 0,92999)	0,064	0,1262	Cu-S
123	b <sub>43</sub>	2	(0,69121; 0,72179; 0,07867)	0,064	0,1306	Cu-S
124	b <sub>44</sub>	2	(0,32187; 0,71252; 0,06626)	0,064	0,1265	Cu-S
125	b <sub>45</sub>	2	(0,32179; 0,78468; 0,56441)	0,064	0,1307	Cu-S
126	b <sub>46</sub>	2	(0,17633; 0,28560; 0,56443)	0,064	0,1308	Cu-S
127	b <sub>47</sub>	2	(0,19318; 0,77537; 0,91750)	0,064	0,1309	Cu-S
128	b <sub>48</sub>	2	(0,31454; 0,84267; 0,68555)	0,066	0,1270	Cu-S
129	b <sub>49</sub>	2	(0,18355; 0,34358; 0,68558)	0,066	0,1301	Cu-S

130	b <sub>50</sub>	2	(0,68172; 0,34360; 0,80888)	0,066	0,1296	Cu-S
131	b <sub>51</sub>	2	(0,81280; 0,84266; 0,80884)	0,066	0,1297	Cu-S
132	b <sub>52</sub>	2	(0,66642; 0,34102; 0,31426)	0,066	0,1299	Cu-S
133	b <sub>53</sub>	2	(0,82804; 0,84009; 0,31426)	0,066	0,1330	Cu-S
134	b <sub>54</sub>	2	(0,82791; 0,65716; 0,81240)	0,066	0,1332	Cu-S
135	b <sub>55</sub>	2	(0,32973; 0,84007; 0,18389)	0,066	0,1333	Cu-S
136	b <sub>56</sub>	2	(0,06446; 0,78064; 0,16348)	0,066	0,1338	Cu-S
137	b <sub>57</sub>	2	(0,56263; 0,71661; 0,83270)	0,066	0,1346	Cu-S
138	b <sub>58</sub>	2	(0,06437; 0,71657; 0,66178)	0,066	0,1349	Cu-S
139	b <sub>59</sub>	2	(0,43375; 0,21753; 0,66191)	0,066	0,1349	Cu-S
140	b <sub>60</sub>	2	(0,16876; 0,52581; 0,44126)	0,067	0,1349	Cu-S
141	b <sub>61</sub>	2	(0,82748; 0,02677; 0,05687)	0,067	0,1320	Cu-S
142	b <sub>62</sub>	2	(0,66696; 0,52582; 0,05685)	0,067	0,1322	Cu-S
143	b <sub>63</sub>	2	(0,66691; 0,97141; 0,55502)	0,067	0,1324	Cu-S
144	b <sub>64</sub>	2	(0,44698; 0,65587; 0,56797)	0,067	0,1324	Cu-S
145	b <sub>65</sub>	2	(0,54940; 0,15680; 0,92646)	0,067	0,1391	Cu-S
146	b <sub>66</sub>	2	(0,05117; 0,15681; 0,56795)	0,067	0,1390	Cu-S
147	b <sub>67</sub>	2	(0,94504; 0,65589; 0,92647)	0,067	0,1383	Cu-S
148	b <sub>68</sub>	2	(0,56467; 0,15375; 0,43108)	0,068	0,1385	Cu-S
149	b <sub>69</sub>	2	(0,56466; 0,34534; 0,92920)	0,068	0,1384	Cu-S
150	b <sub>70</sub>	2	(0,92978; 0,65281; 0,43105)	0,068	0,1381	Cu-S
151	b <sub>71</sub>	2	(0,92979; 0,84441; 0,92914)	0,068	0,1390	Cu-S
152	b <sub>72</sub>	2	(0,55381; 0,09026; 0,93134)	0,069	0,1382	Cu-S
153	b <sub>73</sub>	2	(0,05566; 0,40878; 0,06494)	0,069	0,1381	Cu-S
154	b <sub>74</sub>	2	(0,44256; 0,58932; 0,56301)	0,069	0,1379	Cu-S
155	b <sub>75</sub>	2	(0,94074; 0,90788; 0,43331)	0,069	0,1385	Cu-S
156	b <sub>76</sub>	2	(0,38618; 0,39029; 0,53718)	0,071	0,1382	Cu-S
157	b <sub>77</sub>	2	(0,88437; 0,10878; 0,45909)	0,071	0,1467	Cu-S
158	b <sub>78</sub>	2	(0,11185; 0,60785; 0,03899)	0,071	0,1465	Cu-S
159	b <sub>79</sub>	2	(0,80722; 0,90227; 0,18269)	0,072	0,1468	Cu-S
160	b <sub>80</sub>	2	(0,68726; 0,40317; 0,18267)	0,072	0,1418	Cu-S
161	b <sub>81</sub>	2	(0,30899; 0,90220; 0,31549)	0,072	0,1421	Cu-S
162	b <sub>82</sub>	2	(0,18916; 0,40315; 0,31548)	0,072	0,1418	Cu-S
163	b <sub>83</sub>	2	(0,31364; 0,16640; 0,31073)	0,072	0,1415	Cu-S
164	b <sub>84</sub>	2	(0,68276; 0,66555; 0,18747)	0,072	0,1223	Cu-S
165	b <sub>85</sub>	2	(0,18457; 0,66552; 0,31063)	0,072	0,1415	Cu-S
166	b <sub>86</sub>	2	(0,18468; 0,83161; 0,80871)	0,072	0,1413	Cu-S
167	b <sub>87</sub>	2	(0,08672; 0,65114; 0,94655)	0,072	0,1417	Cu-S
168	b <sub>88</sub>	2	(0,41152; 0,15208; 0,94646)	0,072	0,1369	Cu-S
169	b <sub>89</sub>	2	(0,08670; 0,84607; 0,44850)	0,072	0,1375	Cu-S
170	b <sub>90</sub>	2	(0,41152; 0,34699; 0,44843)	0,072	0,1374	Cu-S
171	b <sub>91</sub>	2	(0,30948; 0,96679; 0,93503)	0,073	0,1375	Cu-S
172	b <sub>92</sub>	2	(0,80762; 0,53042; 0,06127)	0,073	0,1493	Cu-S
173	b <sub>93</sub>	2	(0,30945; 0,53040; 0,43681)	0,073	0,1487	Cu-S
174	b <sub>94</sub>	2	(0,18872; 0,03132; 0,43679)	0,073	0,1489	Cu-S
175	b <sub>95</sub>	2	(0,68699; 0,08916; 0,17622)	0,074	0,1494	Cu-S
176	b <sub>96</sub>	2	(0,18884; 0,40991; 0,82007)	0,074	0,1523	Cu-S
177	b <sub>97</sub>	2	(0,18887; 0,08913; 0,32184)	0,074	0,1527	Cu-S
178	b <sub>98</sub>	2	(0,30928; 0,58821; 0,32185)	0,074	0,1528	Cu-S

179	b <sub>99</sub>	2	(0,92387; 0,59278; 0,56135)	0,074	0,1528	Cu-S
180	b <sub>100</sub>	2	(0,57051; 0,09375; 0,56135)	0,074	0,1440	Cu-S
181	b <sub>101</sub>	2	(0,07244; 0,09367; 0,93310)	0,074	0,1446	Cu-S
182	b <sub>102</sub>	2	(0,42577; 0,59278; 0,93313)	0,074	0,1448	Cu-S
183	b <sub>103</sub>	2	(0,56675; 0,90733; 0,43019)	0,074	0,1449	Fe-S
184	b <sub>104</sub>	2	(0,55554; 0,91566; 0,56147)	0,074	0,1347	Cu-S
185	b <sub>105</sub>	2	(0,42961; 0,40825; 0,06799)	0,074	0,1496	Fe-S
186	b <sub>106</sub>	2	(0,92776; 0,40826; 0,43023)	0,074	0,1346	Fe-S
187	b <sub>107</sub>	2	(0,05734; 0,58155; 0,43481)	0,074	0,1346	Cu-S
188	b <sub>108</sub>	2	(0,44074; 0,41658; 0,93299)	0,074	0,1499	Cu-S
189	b <sub>109</sub>	2	(0,92783; 0,09080; 0,92835)	0,074	0,1502	Fe-S
190	b <sub>110</sub>	2	(0,05737; 0,91565; 0,93295)	0,074	0,1343	Cu-S
191	b <sub>111</sub>	2	(0,91725; 0,52930; 0,17990)	0,074	0,1500	Cu-S
192	b <sub>112</sub>	2	(0,41911; 0,96791; 0,81640)	0,074	0,1520	Cu-S
193	b <sub>113</sub>	2	(0,07905; 0,03022; 0,31817)	0,074	0,1522	Cu-S
194	b <sub>114</sub>	2	(0,41910; 0,52930; 0,31820)	0,074	0,1521	Cu-S
195	b <sub>115</sub>	2	(0,56600; 0,83979; 0,44164)	0,075	0,1522	Cu-S
196	b <sub>116</sub>	2	(0,92853; 0,34075; 0,44174)	0,075	0,1530	Cu-S
197	b <sub>117</sub>	2	(0,56598; 0,65742; 0,93995)	0,075	0,1534	Cu-S
198	b <sub>118</sub>	2	(0,06775; 0,83983; 0,05625)	0,075	0,1532	Cu-S
199	b <sub>119</sub>	2	(0,31090; 0,21692; 0,55491)	0,076	0,1531	Cu-S
200	b <sub>120</sub>	2	(0,80907; 0,28217; 0,44150)	0,076	0,1502	Cu-S
201	b <sub>121</sub>	2	(0,68544; 0,71602; 0,93973)	0,076	0,1501	Cu-S
202	b <sub>122</sub>	2	(0,18728; 0,78122; 0,05646)	0,076	0,1495	Cu-S
203	b <sub>123</sub>	2	(0,79719; 0,15354; 0,67031)	0,076	0,1498	Cu-S
204	b <sub>124</sub>	2	(0,69722; 0,65264; 0,67034)	0,076	0,1519	Cu-S
205	b <sub>125</sub>	2	(0,69728; 0,84460; 0,17230)	0,076	0,1521	Cu-S
206	b <sub>126</sub>	2	(0,19920; 0,65258; 0,82405)	0,076	0,1525	Cu-S
207	b <sub>127</sub>	2	(0,70405; 0,78697; 0,05393)	0,078	0,1529	Cu-S
208	b <sub>128</sub>	2	(0,70400; 0,71027; 0,55196)	0,078	0,1523	Cu-S
209	b <sub>129</sub>	2	(0,20599; 0,71024; 0,94242)	0,078	0,1528	Cu-S
210	b <sub>130</sub>	2	(0,79037; 0,21120; 0,55192)	0,078	0,1527	Cu-S
211	b <sub>131</sub>	2	(0,72347; 0,94722; 0,95466)	0,078	0,1526	Cu-S
212	b <sub>132</sub>	2	(0,72352; 0,55001; 0,45650)	0,078	0,1602	Cu-S
213	b <sub>133</sub>	2	(0,22528; 0,54998; 0,04166)	0,078	0,1603	Cu-S
214	b <sub>134</sub>	2	(0,77096; 0,05092; 0,45649)	0,078	0,1606	Cu-S
215	b <sub>135</sub>	2	(0,72150; 0,88879; 0,83964)	0,079	0,1610	Cu-S
216	b <sub>136</sub>	2	(0,22329; 0,60841; 0,15669)	0,079	0,1643	Cu-S
217	b <sub>137</sub>	2	(0,72155; 0,60844; 0,34143)	0,079	0,1640	Cu-S
218	b <sub>138</sub>	2	(0,77295; 0,10935; 0,34141)	0,079	0,1644	Cu-S
219	b <sub>139</sub>	2	(0,31665; 0,65583; 0,32222)	0,079	0,1643	Fe-S
220	b <sub>140</sub>	2	(0,67962; 0,15677; 0,17593)	0,079	0,1323	Fe-S
221	b <sub>141</sub>	2	(0,81483; 0,65587; 0,17592)	0,079	0,1318	Fe-S
222	b <sub>142</sub>	2	(0,81478; 0,84136; 0,67408)	0,079	0,1322	Fe-S
223	b <sub>143</sub>	2	(0,44192; 0,78332; 0,19596)	0,080	0,1329	Cu-S
224	b <sub>144</sub>	2	(0,94009; 0,71389; 0,80030)	0,080	0,1592	Cu-S
225	b <sub>145</sub>	2	(0,94022; 0,78333; 0,30213)	0,080	0,1591	Cu-S
226	b <sub>146</sub>	2	(0,44206; 0,71389; 0,69413)	0,080	0,1600	Cu-S
227	b <sub>147</sub>	2	(0,81584; 0,03413; 0,92127)	0,081	0,1598	Fe-S

228	b <sub>148</sub>	2	(0,67863; 0,53320; 0,92124)	0,081	0,1299	Fe-S
229	b <sub>149</sub>	2	(0,67866; 0,96403; 0,42314)	0,081	0,1302	Fe-S
230	b <sub>150</sub>	2	(0,18049; 0,53319; 0,57313)	0,081	0,1297	Fe-S
231	b <sub>151</sub>	2	(0,94398; 0,96402; 0,31769)	0,081	0,1303	Cu-S
232	b <sub>152</sub>	2	(0,94396; 0,53322; 0,81579)	0,081	0,1562	Cu-S
233	b <sub>153</sub>	2	(0,55051; 0,03413; 0,81577)	0,081	0,1562	Cu-S
234	b <sub>154</sub>	2	(0,44582; 0,53319; 0,67862)	0,081	0,1563	Cu-S
235	b <sub>155</sub>	2	(0,67151; 0,21397; 0,06624)	0,082	0,1562	Fe-S
236	b <sub>156</sub>	2	(0,82289; 0,71308; 0,06623)	0,082	0,1224	Fe-S
237	b <sub>157</sub>	2	(0,67158; 0,28512; 0,56434)	0,082	0,0791	Fe-S
238	b <sub>158</sub>	2	(0,17345; 0,21397; 0,43199)	0,082	-0,4989	Fe-S
239	b <sub>159</sub>	2	(0,18155; 0,90548; 0,18125)	0,083	0,0604	Fe-S
240	b <sub>160</sub>	2	(0,31656; 0,40640; 0,18129)	0,083	0,1241	Fe-S
241	b <sub>161</sub>	2	(0,18163; 0,59171; 0,67936)	0,083	0,1245	Fe-S
242	b <sub>162</sub>	2	(0,67982; 0,90550; 0,31691)	0,083	0,1245	Fe-S
243	b <sub>163</sub>	2	(0,04968; 0,97244; 0,81611)	0,084	0,1243	Cu-S
244	b <sub>164</sub>	2	(0,54780; 0,52476; 0,18017)	0,084	0,1601	Cu-S
245	b <sub>165</sub>	2	(0,54775; 0,97248; 0,67833)	0,084	0,1602	Cu-S
246	b <sub>166</sub>	2	(0,04959; 0,52473; 0,31794)	0,084	0,1605	Cu-S
247	b <sub>167</sub>	2	(0,93461; 0,65557; 0,06911)	0,084	0,1599	Fe-S
248	b <sub>168</sub>	2	(0,93458; 0,84168; 0,56728)	0,084	0,1313	Fe-S
249	b <sub>169</sub>	2	(0,55980; 0,15645; 0,06910)	0,084	0,1312	Fe-S
250	b <sub>170</sub>	2	(0,43647; 0,65551; 0,42903)	0,084	0,1313	Fe-S
251	b <sub>171</sub>	2	(0,43149; 0,71349; 0,32537)	0,087	0,1312	Fe-S
252	b <sub>172</sub>	2	(0,06667; 0,21444; 0,32539)	0,087	-0,0163	Fe-S
253	b <sub>173</sub>	2	(0,43162; 0,78372; 0,82350)	0,087	0,1261	Fe-S
254	b <sub>174</sub>	2	(0,56657; 0,77490; 0,69932)	0,087	0,1009	Cu-S
255	b <sub>175</sub>	2	(0,06656; 0,28461; 0,82353)	0,087	0,1652	Fe-S
256	b <sub>176</sub>	2	(0,42971; 0,27576; 0,79505)	0,087	0,1272	Cu-S
257	b <sub>177</sub>	2	(0,06849; 0,72238; 0,29684)	0,087	0,1648	Cu-S
258	b <sub>178</sub>	2	(0,06854; 0,77476; 0,79489)	0,087	0,1647	Cu-S
259	b <sub>179</sub>	2	(0,57194; 0,96291; 0,31166)	0,088	0,1649	Fe-S
260	b <sub>180</sub>	2	(0,07371; 0,96291; 0,18646)	0,088	0,1300	Fe-S
261	b <sub>181</sub>	2	(0,57189; 0,53430; 0,80980)	0,088	0,1248	Fe-S
262	b <sub>182</sub>	2	(0,07378; 0,53431; 0,68463)	0,088	0,1240	Fe-S
263	r <sub>1</sub>	1	(0,49390; 0,99977; 0,99894)	0,003		
264	r <sub>2</sub>	1	(0,49773; 0,49959; 0,49546)	0,003		
265	r <sub>3</sub>	2	(0,75147; 0,99968; 0,25811)	0,003		
266	r <sub>4</sub>	2	(0,49814; 0,24728; 0,99974)	0,004		
267	r <sub>5</sub>	2	(0,91576; 0,46157; 0,06229)	0,004		
268	r <sub>6</sub>	2	(0,41759; 0,03747; 0,93399)	0,004		
269	r <sub>7</sub>	2	(0,08054; 0,96067; 0,43591)	0,004		
270	r <sub>8</sub>	2	(0,57872; 0,53655; 0,56041)	0,004		
271	r <sub>9</sub>	2	(0,56797; 0,09069; 0,30947)	0,004		
272	r <sub>10</sub>	2	(0,06987; 0,40841; 0,68687)	0,004		
273	r <sub>11</sub>	2	(0,42841; 0,58977; 0,18873)	0,004		
274	r <sub>12</sub>	2	(0,92652; 0,90746; 0,80755)	0,004		
275	r <sub>13</sub>	2	(0,05695; 0,15385; 0,81372)	0,004		
276	r <sub>14</sub>	2	(0,93929; 0,65294; 0,68072)	0,004		

277	r <sub>15</sub>	2	(0,44116; 0,84427; 0,31555)	0,004
278	r <sub>16</sub>	2	(0,57803; 0,65920; 0,32216)	0,004
279	r <sub>17</sub>	2	(0,07989; 0,83797; 0,67406)	0,004
280	r <sub>18</sub>	2	(0,41825; 0,16011; 0,17597)	0,004
281	r <sub>19</sub>	2	(0,07989; 0,65922; 0,17592)	0,004
282	r <sub>20</sub>	2	(0,69600; 0,77738; 0,81710)	0,004
283	r <sub>21</sub>	2	(0,19784; 0,71991; 0,17907)	0,004
284	r <sub>22</sub>	2	(0,69617; 0,71995; 0,31888)	0,004
285	r <sub>23</sub>	2	(0,79827; 0,22097; 0,31903)	0,004
286	r <sub>24</sub>	2	(0,81613; 0,53860; 0,31632)	0,005
287	r <sub>25</sub>	2	(0,67831; 0,03953; 0,31633)	0,005
288	r <sub>26</sub>	2	(0,18021; 0,03950; 0,18181)	0,005
289	r <sub>27</sub>	2	(0,31794; 0,53858; 0,18181)	0,005
290	r <sub>28</sub>	2	(0,56741; 0,71726; 0,44386)	0,005
291	r <sub>29</sub>	2	(0,56728; 0,77989; 0,94232)	0,005
292	r <sub>30</sub>	2	(0,06920; 0,71730; 0,05403)	0,005
293	r <sub>31</sub>	2	(0,06922; 0,77993; 0,55237)	0,005
294	r <sub>32</sub>	2	(0,81661; 0,71197; 0,68038)	0,005
295	r <sub>33</sub>	2	(0,31850; 0,78524; 0,31593)	0,005
296	r <sub>34</sub>	2	(0,31862; 0,71194; 0,81403)	0,005
297	r <sub>35</sub>	2	(0,81672; 0,78528; 0,18227)	0,005
298	r <sub>36</sub>	2	(0,79765; 0,03178; 0,68118)	0,005
299	r <sub>37</sub>	2	(0,19865; 0,53085; 0,81330)	0,005
300	r <sub>38</sub>	2	(0,69680; 0,96639; 0,18302)	0,005
301	r <sub>39</sub>	2	(0,29949; 0,46730; 0,31512)	0,005
302	r <sub>40</sub>	2	(0,92740; 0,40182; 0,18068)	0,005
303	r <sub>41</sub>	2	(0,06892; 0,90092; 0,31755)	0,005
304	r <sub>42</sub>	2	(0,42929; 0,09726; 0,81560)	0,005
305	r <sub>43</sub>	2	(0,56702; 0,59632; 0,67879)	0,005
306	r <sub>44</sub>	2	(0,55575; 0,21582; 0,54950)	0,005
307	r <sub>45</sub>	2	(0,05762; 0,28325; 0,44684)	0,005
308	r <sub>46</sub>	2	(0,44058; 0,71487; 0,94494)	0,005
309	r <sub>47</sub>	2	(0,93873; 0,78233; 0,05127)	0,005
310	r <sub>48</sub>	2	(0,93530; 0,97108; 0,94873)	0,005
311	r <sub>49</sub>	2	(0,43715; 0,52613; 0,04749)	0,005
312	r <sub>50</sub>	2	(0,43712; 0,97107; 0,54558)	0,005
313	r <sub>51</sub>	2	(0,93526; 0,52615; 0,45069)	0,005
314	r <sub>52</sub>	2	(0,41780; 0,05152; 0,13788)	0,006
315	r <sub>53</sub>	2	(0,41789; 0,44751; 0,63596)	0,006
316	r <sub>54</sub>	2	(0,88364; 0,05236; 0,32201)	0,006
317	r <sub>55</sub>	2	(0,08018; 0,55060; 0,13784)	0,006
318	r <sub>56</sub>	2	(0,80934; 0,84738; 0,99923)	0,011
319	r <sub>57</sub>	2	(0,87687; 0,30639; 0,23785)	0,015
320	r <sub>58</sub>	2	(0,61759; 0,69173; 0,73606)	0,015
321	r <sub>59</sub>	2	(0,61757; 0,80544; 0,23782)	0,015
322	r <sub>60</sub>	2	(0,11863; 0,87184; 0,87240)	0,015
323	r <sub>61</sub>	2	(0,61681; 0,62524; 0,12402)	0,015
324	r <sub>62</sub>	2	(0,11869; 0,62520; 0,37415)	0,015
325	r <sub>63</sub>	2	(0,37943; 0,12604; 0,37408)	0,015

326	$r_{64}$	2	(0,24907; 0,16580; 0,03016)	0,016
327	$r_{65}$	2	(0,74710; 0,33333; 0,96624)	0,016
328	$r_{66}$	2	(0,74724; 0,66486; 0,46810)	0,016
329	$r_{67}$	2	(0,74715; 0,16577; 0,46812)	0,016
330	$r_{68}$	2	(0,33786; 0,61274; 0,02811)	0,016
331	$r_{69}$	2	(0,16023; 0,11364; 0,02816)	0,016
332	$r_{70}$	2	(0,65836; 0,11368; 0,47012)	0,016
333	$r_{71}$	2	(0,16017; 0,38545; 0,52625)	0,016
334	$r_{72}$	2	(0,25392; 0,11487; 0,91828)	0,017
335	$r_{73}$	2	(0,74236; 0,61397; 0,57611)	0,017
336	$r_{74}$	2	(0,24432; 0,61393; 0,91834)	0,017
337	$r_{75}$	2	(0,24432; 0,88322; 0,42024)	0,017
338	$r_{76}$	2	(0,61518; 0,99955; 0,87457)	0,017
339	$r_{77}$	2	(0,94740; 0,20215; 0,65380)	0,022
340	$r_{78}$	2	(0,54653; 0,79617; 0,15555)	0,022
341	$r_{79}$	2	(0,44934; 0,29693; 0,34245)	0,022
342	$r_{80}$	2	(0,99711; 0,68521; 0,12308)	0,022
343	$r_{81}$	2	(0,23665; 0,18744; 0,61850)	0,022
344	$r_{82}$	2	(0,73493; 0,18740; 0,87608)	0,022
345	$r_{83}$	2	(0,23673; 0,31163; 0,12028)	0,022
346	$r_{84}$	2	(0,85240; 0,92175; 0,99908)	0,022
347	$r_{85}$	2	(0,87863; 0,74675; 0,37109)	0,022
348	$r_{86}$	2	(0,38035; 0,74675; 0,12700)	0,022
349	$r_{87}$	2	(0,87855; 0,75046; 0,86929)	0,022
350	$r_{88}$	2	(0,50760; 0,67975; 0,11384)	0,024
351	$r_{89}$	2	(0,50732; 0,81742; 0,61210)	0,024
352	$r_{90}$	2	(0,99735; 0,81551; 0,87688)	0,025
353	$r_{91}$	2	(0,88271; 0,93675; 0,24224)	0,026
354	$r_{92}$	2	(0,22866; 0,56088; 0,36590)	0,026
355	$r_{93}$	2	(0,26950; 0,06183; 0,36585)	0,026
356	$r_{94}$	2	(0,38475; 0,93684; 0,25608)	0,026
357	$r_{95}$	2	(0,72687; 0,56090; 0,13223)	0,026
358	$r_{96}$	2	(0,88288; 0,56039; 0,74026)	0,026
359	$r_{97}$	2	(0,76752; 0,06182; 0,13217)	0,026
360	$r_{98}$	2	(0,89173; 0,31646; 0,52528)	0,027
361	$r_{99}$	2	(0,48846; 0,93832; 0,36182)	0,028
362	$r_{100}$	2	(0,48849; 0,55890; 0,86007)	0,028
363	$r_{101}$	2	(0,00989; 0,05978; 0,85996)	0,028
364	$r_{102}$	2	(0,75756; 0,93457; 0,37024)	0,028
365	$r_{103}$	2	(0,25936; 0,56263; 0,62607)	0,028
366	$r_{104}$	2	(0,25927; 0,93457; 0,12798)	0,028
367	$r_{105}$	2	(0,75746; 0,56265; 0,86832)	0,028
368	$r_{106}$	2	(0,38022; 0,68709; 0,50697)	0,029
369	$r_{107}$	2	(0,11796; 0,18804; 0,50696)	0,029
370	$r_{108}$	2	(0,61607; 0,18802; 0,98754)	0,029
371	$r_{109}$	2	(0,61413; 0,06286; 0,99801)	0,029
372	$r_{110}$	2	(0,88038; 0,56198; 0,99800)	0,029
373	$r_{111}$	2	(0,38232; 0,56204; 0,49774)	0,029
374	$r_{112}$	2	(0,11578; 0,06299; 0,49769)	0,029

375	$r_{113}$	2	(0,38465; 0,62219; 0,63335)	0,030
376	$r_{114}$	2	(0,11353; 0,12313; 0,63336)	0,030
377	$r_{115}$	2	(0,38456; 0,87502; 0,13517)	0,030
378	$r_{116}$	2	(0,88271; 0,62222; 0,86106)	0,030
379	$r_{117}$	2	(0,62675; 0,62611; 0,87440)	0,030
380	$r_{118}$	2	(0,12863; 0,87111; 0,12188)	0,030
381	$r_{119}$	2	(0,62672; 0,87113; 0,37621)	0,030
382	$r_{120}$	2	(0,12859; 0,62607; 0,62006)	0,030
383	$r_{121}$	2	(0,12126; 0,12058; 0,38093)	0,030
384	$r_{122}$	2	(0,87505; 0,61969; 0,11723)	0,030
385	$r_{123}$	2	(0,37689; 0,61965; 0,38092)	0,030
386	$r_{124}$	2	(0,61939; 0,12060; 0,11725)	0,030
387	$r_{125}$	2	(0,99734; 0,06213; 0,09782)	0,031
388	$r_{126}$	2	(0,11657; 0,31172; 0,74676)	0,031
389	$r_{127}$	2	(0,61482; 0,31179; 0,74764)	0,031
390	$r_{128}$	2	(0,11663; 0,18730; 0,24870)	0,031
391	$r_{129}$	2	(0,39940; 0,51228; 0,85609)	0,031
392	$r_{130}$	2	(0,89756; 0,51229; 0,63843)	0,031
393	$r_{131}$	2	(0,38099; 0,05697; 0,50359)	0,034
394	$r_{132}$	2	(0,87912; 0,44212; 0,49275)	0,034
395	$r_{133}$	2	(0,88183; 0,05587; 0,99879)	0,035
396	$r_{134}$	2	(0,61260; 0,55493; 0,99879)	0,035
397	$r_{135}$	2	(0,75129; 0,80564; 0,62632)	0,035
398	$r_{136}$	2	(0,25323; 0,69159; 0,36992)	0,035
399	$r_{137}$	2	(0,24488; 0,30651; 0,86805)	0,035
400	$r_{138}$	2	(0,74291; 0,19257; 0,12837)	0,035
401	$r_{139}$	2	(0,90862; 0,99940; 0,13998)	0,042
402	$c_1$	2	(0,51669; 0,61729; 0,26200)	0,002
403	$c_2$	2	(0,01853; 0,61729; 0,23604)	0,002
404	$c_3$	2	(0,51668; 0,87994; 0,76015)	0,002
405	$c_4$	2	(0,99913; 0,11624; 0,25077)	0,003
406	$c_5$	1	(0,99167; 0,99870; 0,49961)	0,003
407	$c_6$	2	(0,87647; 0,81514; 0,12251)	0,003
408	$c_7$	2	(0,11988; 0,31607; 0,37564)	0,003
409	$c_8$	2	(0,61796; 0,18301; 0,62068)	0,003
410	$c_9$	2	(0,61791; 0,31607; 0,12254)	0,003
411	$c_{10}$	2	(0,73867; 0,50999; 0,26892)	0,003
412	$c_{11}$	2	(0,24047; 0,50998; 0,22921)	0,003
413	$c_{12}$	2	(0,86734; 0,06100; 0,62103)	0,003
414	$c_{13}$	2	(0,36918; 0,43807; 0,37528)	0,003
415	$c_{14}$	2	(0,36918; 0,06099; 0,87343)	0,003
416	$c_{15}$	2	(0,62881; 0,80461; 0,87163)	0,003
417	$c_{16}$	2	(0,62870; 0,69261; 0,37351)	0,003
418	$c_{17}$	2	(0,86575; 0,30551; 0,87180)	0,003
419	$c_{18}$	2	(0,86587; 0,19356; 0,37370)	0,003
420	$c_{19}$	2	(0,25708; 0,75645; 0,24070)	0,003
421	$c_{20}$	2	(0,24093; 0,24167; 0,73875)	0,003
422	$c_{21}$	2	(0,38229; 0,56253; 0,13796)	0,003
423	$c_{22}$	2	(0,88041; 0,93469; 0,85830)	0,003

424	c <sub>23</sub>	2	(0,73894; 0,25745; 0,25763)	0,003
425	c <sub>24</sub>	2	(0,61396; 0,06348; 0,36012)	0,003
426	c <sub>25</sub>	2	(0,88045; 0,56254; 0,36008)	0,003
427	c <sub>26</sub>	2	(0,49525; 0,25244; 0,50223)	0,004
428	c <sub>27</sub>	2	(0,99790; 0,75006; 0,50135)	0,004
429	c <sub>28</sub>	2	(0,00865; 0,86925; 0,24297)	0,004
430	c <sub>29</sub>	2	(0,50681; 0,62797; 0,75331)	0,004
431	c <sub>30</sub>	2	(0,48956; 0,12885; 0,74118)	0,004
432	c <sub>31</sub>	2	(0,99742; 0,62897; 0,73332)	0,004
433	c <sub>32</sub>	2	(0,25026; 0,12424; 0,49378)	0,004
434	c <sub>33</sub>	2	(0,74595; 0,62332; 0,00483)	0,004
435	c <sub>34</sub>	2	(0,24791; 0,62327; 0,49374)	0,004
436	c <sub>35</sub>	2	(0,24789; 0,87353; 0,99888)	0,004
437	c <sub>36</sub>	2	(0,44511; 0,65099; 0,80924)	0,004
438	c <sub>37</sub>	1	(0,99816; 0,99906; 0,99815)	0,005
439	c <sub>38</sub>	1	(0,49670; 0,49994; 0,99791)	0,005
440	c <sub>39</sub>	1	(0,99816; 0,49909; 0,49815)	0,005
441	c <sub>40</sub>	1	(0,49812; 0,99908; 0,49816)	0,005
442	c <sub>41</sub>	2	(0,31137; 0,64983; 0,99918)	0,011

**Tabela S4.4:** Posições cristalográficas e propriedades de Cu<sub>8</sub>Fe<sub>4</sub>S<sub>8</sub> com os valores de densidade ( $\rho(r_c)$ ) e laplaciano ( $\nabla^2\rho(r_c)$ ) nos pontos críticos (CP). Mult. é a multiplicidade e CHM é o significado químico da interação em BCP.

Átomos	Tipo	Mult	Posição	$\rho(r_c)$	$\nabla^2\rho(r_c)$	CHM
1	Cu	1	(0,11972; 0,11972; 0,11849)			
2	Cu	1	(0,87762; 0,87762; 0,11849)			
3	Cu	2	(0,87762; 0,11972; 0,87882)			
4	Cu	2	(0,11972; 0,61839; 0,61716)			
5	Cu	2	(0,87761; 0,37895; 0,61716)			
6	Cu	2	(0,87761; 0,61839; 0,38016)			
7	Cu	2	(0,11972; 0,37895; 0,38016)			
8	Cu	1	(0,61839; 0,61839; 0,11849)			
9	Cu	1	(0,37895; 0,37895; 0,11849)			
10	Cu	2	(0,37895; 0,61839; 0,87882)			
11	Cu	2	(0,63886; 0,14019; 0,14062)			
12	Cu	2	(0,35847; 0,85715; 0,14062)			
13	Cu	2	(0,35847; 0,14019; 0,85670)			
14	Cu	2	(0,63886; 0,85715; 0,85670)			
15	Cu	1	(0,14019; 0,14019; 0,63929)			
16	Cu	2	(0,85714; 0,14019; 0,35803)			
17	Cu	1	(0,85714; 0,85714; 0,63929)			
18	Cu	1	(0,63886; 0,63886; 0,63928)			
19	Cu	1	(0,35847; 0,35847; 0,63928)			

20	Cu	2	(0,35847; 0,63886; 0,35803)			
21	Fe	1	(0,11893; 0,11893; 0,37757)			
22	Fe	2	(0,37973; 0,11893; 0,12107)			
23	Fe	2	(0,61760; 0,11893; 0,87624)			
24	Fe	2	(0,87840; 0,11893; 0,61974)			
25	Fe	1	(0,37973; 0,37973; 0,37757)			
26	Fe	2	(0,61760; 0,37973; 0,61974)			
27	Fe	2	(0,87840; 0,37973; 0,87624)			
28	Fe	1	(0,61760; 0,61760; 0,37757)			
29	Fe	2	(0,87840; 0,61760; 0,12107)			
30	Fe	1	(0,87840; 0,87840; 0,37757)			
31	S	1	(0,99734; 0,99734; 0,99732)			
32	S	2	(0,99734; 0,49867; 0,49866)			
33	S	1	(0,49867; 0,49867; 0,99732)			
34	S	2	(0,49867; 0,99734; 0,99732)			
35	S	1	(0,99734; 0,99734; 0,49866)			
36	S	1	(0,49867; 0,49867; 0,49866)			
37	S	1	(0,24933; 0,24933; 0,00600)			
38	S	1	(0,74800; 0,74800; 0,00600)			
39	S	2	(0,74800; 0,24933; 0,99132)			
40	S	2	(0,00740; 0,24933; 0,24932)			
41	S	2	(0,00740; 0,74800; 0,74799)			
42	S	2	(0,98994; 0,74800; 0,24932)			
43	S	2	(0,98994; 0,24933; 0,74799)			
44	S	2	(0,24933; 0,74800; 0,50466)			
45	S	1	(0,74800; 0,74800; 0,49265)			
46	S	1	(0,24933; 0,24933; 0,49265)			
47	S	2	(0,24933; 0,50606; 0,74799)			
48	S	2	(0,74800; 0,50606; 0,24932)			
49	S	2	(0,24933; 0,49127; 0,24932)			
50	S	2	(0,74800; 0,49127; 0,74799)			
51	b <sub>1</sub>	2	(0,07497; 0,92236; 0,42347)	0,039	0,0808	Cu-S
52	b <sub>2</sub>	2	(0,07497; 0,57365; 0,07517)	0,039	0,0798	Cu-S
53	b <sub>3</sub>	1	(0,07497; 0,07497; 0,57385)	0,039	0,0802	Cu-S
54	b <sub>4</sub>	2	(0,92237; 0,42368; 0,07517)	0,039	0,0798	Cu-S
55	b <sub>5</sub>	1	(0,92237; 0,92237; 0,57385)	0,039	0,0802	Cu-S
56	b <sub>6</sub>	2	(0,42369; 0,07498; 0,92215)	0,039	0,0803	Cu-S
57	b <sub>7</sub>	2	(0,57364; 0,92235; 0,92215)	0,039	0,0803	Cu-S
58	b <sub>8</sub>	2	(0,42368; 0,57365; 0,42349)	0,039	0,0804	Cu-S
59	b <sub>9</sub>	1	(0,57364; 0,57364; 0,57385)	0,039	0,0797	Cu-S
60	b <sub>10</sub>	1	(0,42369; 0,42369; 0,57385)	0,039	0,0797	Cu-S
61	b <sub>11</sub>	2	(0,31916; 0,06804; 0,31977)	0,069	0,1490	Cu-S
62	b <sub>12</sub>	2	(0,31916; 0,92929; 0,67755)	0,069	0,1388	Cu-S
63	b <sub>13</sub>	2	(0,67817; 0,06804; 0,67755)	0,069	0,1387	Cu-S
64	b <sub>14</sub>	2	(0,92929; 0,67817; 0,31977)	0,069	0,1490	Cu-S
65	b <sub>15</sub>	2	(0,92929; 0,81783; 0,17887)	0,069	0,1477	Cu-S
66	b <sub>16</sub>	2	(0,17950; 0,06804; 0,17887)	0,069	0,1477	Cu-S
67	b <sub>17</sub>	2	(0,81783; 0,06804; 0,81844)	0,069	0,1473	Cu-S
68	b <sub>18</sub>	2	(0,81782; 0,43063; 0,67754)	0,069	0,1480	Cu-S

69	b <sub>19</sub>	2	(0,56670; 0,17951; 0,67754)	0,069	0,1480	Cu-S
70	b <sub>20</sub>	2	(0,17951; 0,92929; 0,81844)	0,069	0,1473	Cu-S
71	b <sub>21</sub>	2	(0,56671; 0,81781; 0,31978)	0,069	0,1473	Cu-S
72	b <sub>22</sub>	2	(0,31915; 0,43062; 0,17887)	0,069	0,1352	Cu-S
73	b <sub>23</sub>	2	(0,56671; 0,67818; 0,17887)	0,069	0,1370	Cu-S
74	b <sub>24</sub>	2	(0,43062; 0,17952; 0,31978)	0,069	0,1473	Cu-S
75	b <sub>25</sub>	2	(0,31915; 0,56671; 0,81844)	0,069	0,1414	Cu-S
76	b <sub>26</sub>	2	(0,67818; 0,43062; 0,81844)	0,069	0,1412	Cu-S
77	b <sub>27</sub>	2	(0,31877; 0,67856; 0,56664)	0,069	0,1435	Fe-S
78	b <sub>28</sub>	1	(0,67856; 0,67856; 0,43070)	0,069	0,1414	Fe-S
79	b <sub>29</sub>	1	(0,31877; 0,31877; 0,43070)	0,069	0,1414	Fe-S
80	b <sub>30</sub>	2	(0,17988; 0,31877; 0,06795)	0,069	0,1423	Fe-S
81	b <sub>31</sub>	2	(0,67856; 0,81745; 0,06795)	0,069	0,1423	Fe-S
82	b <sub>32</sub>	1	(0,17989; 0,17989; 0,43069)	0,069	0,1419	Fe-S
83	b <sub>33</sub>	1	(0,81744; 0,81744; 0,43069)	0,069	0,1419	Fe-S
84	b <sub>34</sub>	2	(0,17989; 0,81744; 0,56663)	0,069	0,1427	Fe-S
85	b <sub>35</sub>	2	(0,17989; 0,67856; 0,92936)	0,069	0,1418	Fe-S
86	b <sub>36</sub>	2	(0,31877; 0,81744; 0,92936)	0,069	0,1418	Fe-S
87	b <sub>37</sub>	2	(0,31915; 0,67818; 0,93060)	0,070	0,1299	Cu-S
88	b <sub>38</sub>	1	(0,31915; 0,31915; 0,06672)	0,070	0,1270	Cu-S
89	b <sub>39</sub>	1	(0,67818; 0,67818; 0,06672)	0,070	0,1265	Cu-S
90	b <sub>40</sub>	2	(0,81782; 0,17951; 0,93061)	0,070	0,1372	Cu-S
91	b <sub>41</sub>	1	(0,81782; 0,81782; 0,06671)	0,070	0,1384	Cu-S
92	b <sub>42</sub>	1	(0,17951; 0,17951; 0,06671)	0,070	0,1384	Cu-S
93	b <sub>43</sub>	2	(0,17951; 0,31915; 0,43192)	0,070	0,0810	Cu-S
94	b <sub>44</sub>	2	(0,81782; 0,67818; 0,43192)	0,070	0,0793	Cu-S
95	b <sub>45</sub>	2	(0,31915; 0,81783; 0,56538)	0,070	0,0990	Cu-S
96	b <sub>46</sub>	2	(0,67818; 0,17950; 0,56538)	0,070	0,0972	Cu-S
97	b <sub>47</sub>	2	(0,80669; 0,57046; 0,80653)	0,071	0,1440	Cu-S
98	b <sub>48</sub>	2	(0,19065; 0,57046; 0,19079)	0,071	0,1437	Cu-S
99	b <sub>49</sub>	2	(0,80668; 0,42687; 0,19079)	0,071	0,1437	Cu-S
100	b <sub>50</sub>	2	(0,19064; 0,42687; 0,80653)	0,071	0,1440	Cu-S
101	b <sub>51</sub>	2	(0,07178; 0,19064; 0,68946)	0,071	0,1308	Cu-S
102	b <sub>52</sub>	2	(0,57046; 0,68932; 0,68946)	0,071	0,1447	Cu-S
103	b <sub>53</sub>	2	(0,92555; 0,80669; 0,68946)	0,071	0,1310	Cu-S
104	b <sub>54</sub>	2	(0,30802; 0,42687; 0,68946)	0,071	0,1447	Cu-S
105	b <sub>55</sub>	2	(0,07178; 0,30802; 0,80652)	0,071	0,1333	Cu-S
106	b <sub>56</sub>	2	(0,07178; 0,68931; 0,19080)	0,071	0,1338	Cu-S
107	b <sub>57</sub>	2	(0,92555; 0,30802; 0,19080)	0,071	0,1339	Cu-S
108	b <sub>58</sub>	2	(0,80668; 0,07178; 0,30786)	0,071	0,1236	Cu-S
109	b <sub>59</sub>	2	(0,57045; 0,30802; 0,30787)	0,071	0,1445	Cu-S
110	b <sub>60</sub>	2	(0,92555; 0,68931; 0,80652)	0,071	0,1336	Cu-S
111	b <sub>61</sub>	2	(0,19065; 0,92555; 0,30786)	0,071	0,1241	Cu-S
112	b <sub>62</sub>	2	(0,42688; 0,68931; 0,30787)	0,071	0,1445	Cu-S
113	b <sub>63</sub>	2	(0,80681; 0,19052; 0,42602)	0,072	0,1464	Cu-S
114	b <sub>64</sub>	1	(0,80681; 0,80681; 0,57130)	0,072	0,1460	Cu-S
115	b <sub>65</sub>	1	(0,19052; 0,19052; 0,57130)	0,072	0,1460	Cu-S
116	b <sub>66</sub>	2	(0,68918; 0,80681; 0,92470)	0,072	0,1464	Cu-S
117	b <sub>67</sub>	2	(0,30815; 0,19052; 0,92470)	0,072	0,1464	Cu-S

118	b <sub>68</sub>	2	(0,80681; 0,30814; 0,07263)	0,072	0,1470	Cu-S
119	b <sub>69</sub>	2	(0,68919; 0,19052; 0,07263)	0,072	0,1470	Cu-S
120	b <sub>70</sub>	2	(0,30814; 0,68919; 0,42602)	0,072	0,1465	Cu-S
121	b <sub>71</sub>	1	(0,30814; 0,30814; 0,57130)	0,072	0,1478	Cu-S
122	b <sub>72</sub>	1	(0,68919; 0,68919; 0,57130)	0,072	0,1479	Cu-S
123	b <sub>73</sub>	2	(0,43134; 0,67877; 0,67979)	0,074	0,1356	Fe-S
124	b <sub>74</sub>	2	(0,31856; 0,56599; 0,67979)	0,074	0,1356	Fe-S
125	b <sub>75</sub>	2	(0,56599; 0,67876; 0,31752)	0,074	0,1351	Fe-S
126	b <sub>76</sub>	2	(0,43134; 0,31857; 0,31752)	0,074	0,1351	Fe-S
127	b <sub>77</sub>	2	(0,67876; 0,06732; 0,81620)	0,074	0,1364	Fe-S
128	b <sub>78</sub>	2	(0,93002; 0,31857; 0,81620)	0,074	0,1364	Fe-S
129	b <sub>79</sub>	2	(0,93001; 0,67876; 0,18112)	0,074	0,1353	Fe-S
130	b <sub>80</sub>	2	(0,31857; 0,06732; 0,18112)	0,074	0,1353	Fe-S
131	b <sub>81</sub>	2	(0,18009; 0,93003; 0,67978)	0,074	0,1356	Fe-S
132	b <sub>82</sub>	2	(0,81724; 0,06730; 0,67978)	0,074	0,1356	Fe-S
133	b <sub>83</sub>	2	(0,56598; 0,18010; 0,81620)	0,074	0,1357	Fe-S
134	b <sub>84</sub>	2	(0,81724; 0,43135; 0,81620)	0,074	0,1357	Fe-S
135	b <sub>85</sub>	2	(0,06731; 0,18009; 0,31754)	0,074	0,1357	Fe-S
136	b <sub>86</sub>	2	(0,93002; 0,81724; 0,31754)	0,074	0,1357	Fe-S
137	b <sub>87</sub>	2	(0,18009; 0,43135; 0,18112)	0,074	0,1359	Fe-S
138	b <sub>88</sub>	2	(0,56598; 0,81724; 0,18112)	0,074	0,1359	Fe-S
139	b <sub>89</sub>	1	(0,06462; 0,06462; 0,06396)	0,085	0,1726	Cu-S
140	b <sub>90</sub>	2	(0,06462; 0,93271; 0,93336)	0,085	0,1734	Cu-S
141	b <sub>91</sub>	2	(0,06462; 0,43404; 0,43469)	0,085	0,1729	Cu-S
142	b <sub>92</sub>	1	(0,93271; 0,93271; 0,06396)	0,085	0,1727	Cu-S
143	b <sub>93</sub>	2	(0,56329; 0,06463; 0,56263)	0,085	0,1728	Cu-S
144	b <sub>94</sub>	1	(0,56330; 0,56330; 0,06395)	0,085	0,1716	Cu-S
145	b <sub>95</sub>	2	(0,56329; 0,43404; 0,93336)	0,085	0,1723	Cu-S
146	b <sub>96</sub>	2	(0,56329; 0,93271; 0,43469)	0,085	0,1730	Cu-S
147	b <sub>97</sub>	1	(0,43403; 0,43403; 0,06395)	0,085	0,1716	Cu-S
148	b <sub>98</sub>	2	(0,93270; 0,43404; 0,56263)	0,085	0,1729	Cu-S
149	b <sub>99</sub>	2	(0,43539; 0,06328; 0,06415)	0,090	0,1061	Fe-S
150	b <sub>100</sub>	1	(0,06327; 0,06327; 0,43450)	0,090	0,1065	Fe-S
151	b <sub>101</sub>	2	(0,43539; 0,56194; 0,56285)	0,090	0,1070	Fe-S
152	b <sub>102</sub>	1	(0,43539; 0,43539; 0,43447)	0,090	0,1074	Fe-S
153	b <sub>103</sub>	1	(0,56194; 0,56194; 0,43447)	0,090	0,1074	Fe-S
154	b <sub>104</sub>	2	(0,56194; 0,93405; 0,06415)	0,090	0,1061	Fe-S
155	b <sub>105</sub>	2	(0,06329; 0,56194; 0,93317)	0,090	0,1050	Fe-S
156	b <sub>106</sub>	2	(0,93406; 0,06327; 0,56282)	0,090	0,1065	Fe-S
157	b <sub>107</sub>	1	(0,93406; 0,93406; 0,43450)	0,090	0,1066	Fe-S
158	b <sub>108</sub>	2	(0,43539; 0,93404; 0,93317)	0,090	0,1051	Fe-S
159	r <sub>1</sub>	2	(0,23538; 0,99969; 0,99511)	0,004		
160	r <sub>2</sub>	2	(0,26350; 0,99866; 0,49866)	0,004		
161	r <sub>3</sub>	2	(0,76223; 0,99866; 0,99867)	0,004		
162	r <sub>4</sub>	2	(0,49867; 0,76219; 0,49867)	0,004		
163	r <sub>5</sub>	2	(0,49866; 0,26350; 0,99867)	0,004		
164	r <sub>6</sub>	2	(0,49800; 0,99728; 0,73374)	0,004		
165	r <sub>7</sub>	1	(0,49867; 0,49867; 0,76223)	0,004		
166	r <sub>8</sub>	1	(0,49867; 0,49867; 0,23511)	0,004		

167	r <sub>9</sub>	2	(0,05427; 0,94306; 0,19801)	0,004
168	r <sub>10</sub>	1	(0,05426; 0,05426; 0,79930)	0,004
169	r <sub>11</sub>	2	(0,05425; 0,44439; 0,69667)	0,004
170	r <sub>12</sub>	2	(0,44441; 0,94306; 0,30063)	0,004
171	r <sub>13</sub>	2	(0,55292; 0,05427; 0,30063)	0,004
172	r <sub>14</sub>	1	(0,55293; 0,55293; 0,79932)	0,004
173	r <sub>15</sub>	2	(0,55992; 0,93605; 0,69057)	0,004
174	r <sub>16</sub>	1	(0,93606; 0,93606; 0,80541)	0,004
175	r <sub>17</sub>	1	(0,43735; 0,43735; 0,80544)	0,004
176	r <sub>18</sub>	2	(0,19298; 0,93725; 0,06107)	0,004
177	r <sub>19</sub>	2	(0,80435; 0,06008; 0,06107)	0,004
178	r <sub>20</sub>	2	(0,69171; 0,93719; 0,55985)	0,004
179	r <sub>21</sub>	2	(0,30562; 0,06014; 0,55985)	0,004
180	r <sub>22</sub>	2	(0,06012; 0,69170; 0,43744)	0,004
181	r <sub>23</sub>	2	(0,30563; 0,93721; 0,43744)	0,004
182	r <sub>24</sub>	2	(0,19305; 0,06000; 0,93613)	0,004
183	r <sub>25</sub>	2	(0,93734; 0,80428; 0,93613)	0,004
184	r <sub>26</sub>	2	(0,43856; 0,69170; 0,06109)	0,004
185	r <sub>27</sub>	2	(0,55877; 0,30564; 0,06109)	0,004
186	r <sub>28</sub>	2	(0,55877; 0,69170; 0,93623)	0,004
187	r <sub>29</sub>	2	(0,30563; 0,43856; 0,93623)	0,004
188	r <sub>30</sub>	2	(0,19308; 0,55874; 0,43758)	0,004
189	r <sub>31</sub>	2	(0,43859; 0,80425; 0,43758)	0,004
190	r <sub>32</sub>	2	(0,43859; 0,19309; 0,55972)	0,004
191	r <sub>33</sub>	2	(0,80424; 0,55874; 0,55972)	0,004
192	r <sub>34</sub>	1	(0,11870; 0,11870; 0,51223)	0,027
193	r <sub>35</sub>	1	(0,87863; 0,87863; 0,51223)	0,027
194	r <sub>36</sub>	2	(0,11871; 0,87862; 0,48511)	0,027
195	r <sub>37</sub>	2	(0,37996; 0,61737; 0,48511)	0,027
196	r <sub>38</sub>	2	(0,37994; 0,87863; 0,01356)	0,027
197	r <sub>39</sub>	1	(0,61741; 0,61741; 0,51219)	0,027
198	r <sub>40</sub>	1	(0,37992; 0,37992; 0,51219)	0,027
199	r <sub>41</sub>	2	(0,61740; 0,87855; 0,98377)	0,027
200	r <sub>42</sub>	2	(0,37993; 0,11878; 0,98377)	0,027
201	r <sub>43</sub>	2	(0,88079; 0,01494; 0,38087)	0,028
202	r <sub>44</sub>	2	(0,98239; 0,11654; 0,38087)	0,028
203	r <sub>45</sub>	2	(0,01495; 0,61518; 0,11776)	0,028
204	r <sub>46</sub>	2	(0,38215; 0,98238; 0,11776)	0,028
205	r <sub>47</sub>	2	(0,38213; 0,51364; 0,38090)	0,028
206	r <sub>48</sub>	2	(0,48369; 0,61520; 0,38090)	0,028
207	r <sub>49</sub>	2	(0,11655; 0,51364; 0,11776)	0,028
208	r <sub>50</sub>	2	(0,51362; 0,88078; 0,87957)	0,028
209	r <sub>51</sub>	2	(0,48371; 0,11655; 0,87957)	0,028
210	r <sub>52</sub>	2	(0,48369; 0,88078; 0,11776)	0,028
211	r <sub>53</sub>	2	(0,01493; 0,38212; 0,87951)	0,028
212	r <sub>54</sub>	2	(0,98240; 0,61521; 0,87951)	0,028
213	r <sub>55</sub>	2	(0,61521; 0,51364; 0,61644)	0,028
214	r <sub>56</sub>	2	(0,48369; 0,38212; 0,61644)	0,028
215	r <sub>57</sub>	2	(0,12200; 0,74668; 0,87684)	0,030

216	r <sub>58</sub>	2	(0,87533; 0,25065; 0,87684)	0,030
217	r <sub>59</sub>	2	(0,24799; 0,87531; 0,61919)	0,030
218	r <sub>60</sub>	2	(0,74934; 0,12202; 0,61919)	0,030
219	r <sub>61</sub>	2	(0,24799; 0,12202; 0,37816)	0,030
220	r <sub>62</sub>	2	(0,74934; 0,87531; 0,37816)	0,030
221	r <sub>63</sub>	2	(0,37668; 0,24801; 0,12047)	0,030
222	r <sub>64</sub>	2	(0,74932; 0,62066; 0,12047)	0,030
223	r <sub>65</sub>	2	(0,24800; 0,62065; 0,87685)	0,030
224	r <sub>66</sub>	2	(0,37668; 0,74933; 0,87685)	0,030
225	r <sub>67</sub>	2	(0,74667; 0,87536; 0,12051)	0,030
226	r <sub>68</sub>	2	(0,25066; 0,12197; 0,12051)	0,030
227	r <sub>69</sub>	2	(0,62065; 0,74668; 0,37816)	0,030
228	r <sub>70</sub>	2	(0,37668; 0,25065; 0,37816)	0,030
229	r <sub>71</sub>	2	(0,37668; 0,74668; 0,61918)	0,030
230	r <sub>72</sub>	2	(0,25065; 0,62065; 0,61918)	0,030
231	r <sub>73</sub>	2	(0,61983; 0,87616; 0,24976)	0,030
232	r <sub>74</sub>	2	(0,12117; 0,37750; 0,24976)	0,030
233	r <sub>75</sub>	2	(0,12118; 0,87615; 0,74841)	0,030
234	r <sub>76</sub>	1	(0,87617; 0,87617; 0,24892)	0,030
235	r <sub>77</sub>	1	(0,12116; 0,12116; 0,24892)	0,030
236	r <sub>78</sub>	2	(0,37745; 0,87615; 0,74756)	0,030
237	r <sub>79</sub>	2	(0,61988; 0,12118; 0,74756)	0,030
238	r <sub>80</sub>	1	(0,37747; 0,37747; 0,24893)	0,030
239	r <sub>81</sub>	1	(0,61986; 0,61986; 0,24893)	0,030
240	r <sub>82</sub>	2	(0,37747; 0,61986; 0,74841)	0,030
241	c <sub>1</sub>	2	(0,37490; 0,62243; 0,12707)	0,003
242	c <sub>2</sub>	1	(0,62242; 0,62242; 0,87024)	0,003
243	c <sub>3</sub>	1	(0,37491; 0,37491; 0,87024)	0,003
244	c <sub>4</sub>	1	(0,87355; 0,87355; 0,87023)	0,003
245	c <sub>5</sub>	1	(0,12378; 0,12378; 0,87023)	0,003
246	c <sub>6</sub>	2	(0,87353; 0,37489; 0,37163)	0,003
247	c <sub>7</sub>	2	(0,62244; 0,12380; 0,37163)	0,003
248	c <sub>8</sub>	2	(0,62243; 0,87353; 0,62569)	0,003
249	c <sub>9</sub>	2	(0,37490; 0,12380; 0,62569)	0,003
250	c <sub>10</sub>	2	(0,12378; 0,87355; 0,12708)	0,003
251	c <sub>11</sub>	2	(0,73435; 0,49460; 0,00495)	0,004
252	c <sub>12</sub>	2	(0,23573; 0,49466; 0,50368)	0,004
253	c <sub>13</sub>	2	(0,73413; 0,99928; 0,50155)	0,004
254	c <sub>14</sub>	2	(0,24937; 0,74796; 0,74794)	0,004
255	c <sub>15</sub>	1	(0,74796; 0,74796; 0,24937)	0,004
256	c <sub>16</sub>	1	(0,24937; 0,24937; 0,24937)	0,004
257	c <sub>17</sub>	1	(0,99796; 0,99531; 0,23503)	0,004
258	c <sub>18</sub>	2	(0,55583; 0,44150; 0,19436)	0,004
259	c <sub>19</sub>	1	(0,74939; 0,74939; 0,75135)	0,006
260	c <sub>20</sub>	1	(0,24794; 0,24794; 0,75135)	0,006
261	c <sub>21</sub>	2	(0,25111; 0,74940; 0,25250)	0,006

## REFERENCES

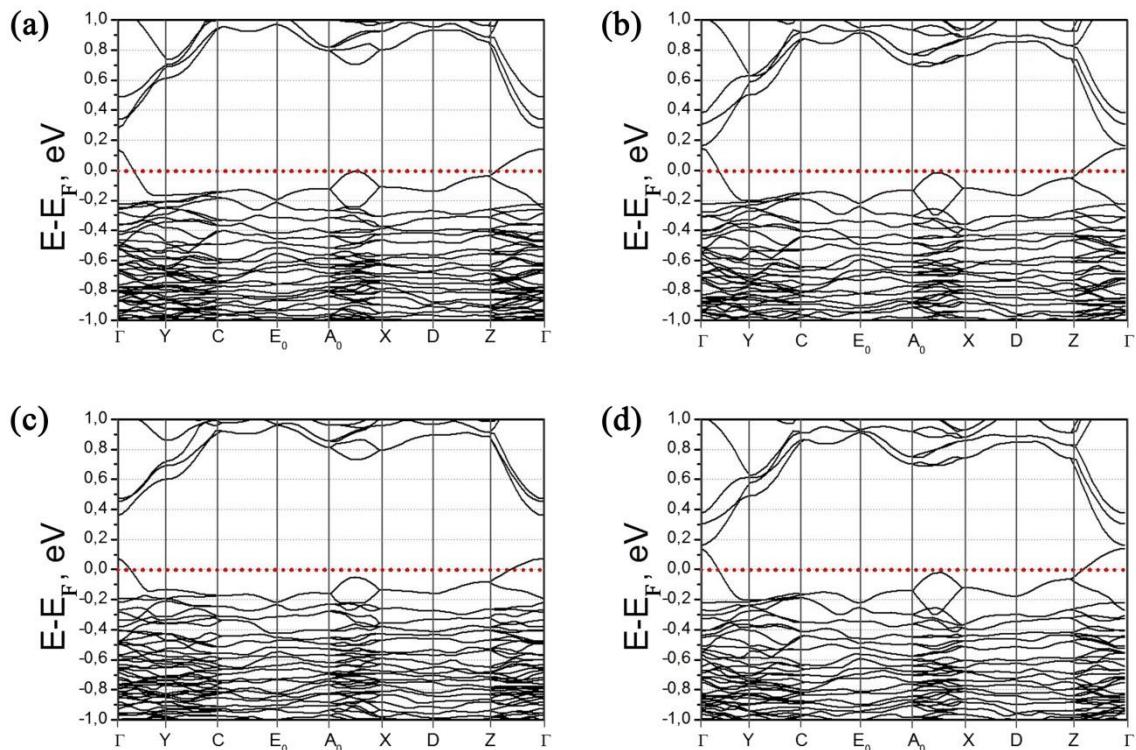
- [1] Collins, M. F.; Longworth, G.; Townsend, M. G. MAGNETIC-STRUCTURE OF BORNITE, CU<sub>5</sub>FES<sub>4</sub>. **Canadian Journal of Physics**, v. 59, n. 4, p. 535-539, 1981.

- [2] Koto, K.; Morimoto, N. SUPERSTRUCTURE INVESTIGATION OF BORNITE, CU<sub>5</sub>FES<sub>4</sub>, BY MODIFIED PARTIAL PATTERSON FUNCTION. *Acta Crystallographica Section B-Structural Science*, v. 31, n. SEP15, p. 2268-2273, 1975.
- [3] Ding, Y.; Veblen, D. R.; Prewitt, C. T. Possible Fe/Cu ordering schemes in the 2a superstructure of bornite (Cu<sub>5</sub>FeS<sub>4</sub>). *American Mineralogist*, v. 90, n. 8-9, p. 1265-1269, 2005.

## Anexo V

### ESTUDO DOS BULKS DA CALCOCITA (Cu<sub>2</sub>S)

#### FIGURAS



**Figura S5.1:** Estruturas de bandas de  $\gamma$ -Cu<sub>2</sub>S usando os pseudopotenciais *ultrasoft* (US) e *projector augmented wave* (PAW) e funcionais de troca e correlação PBE e PBEsol. As composições functional+pseudopotencial ficaram, (a) PBE+PAW, (b) PBEsol+PAW, (c) PBE+US e (d) PBEsol+US.

## TABELAS

**Tabela S5.1:** Parâmetros de rede de  $\gamma\text{-Cu}_2\text{S}$  experimental<sup>[1]</sup> e otimizados, com os seus respectivos desvios, onde são comparados diferentes xc-funcional (PBE e PBEsol) e pseudopotenciais (*ultrasoft* (US) e *projector augmented wave* (PAW)).

Exp*	US + PBE	PAW + PBE	US + PBEsol	PAW + PBEsol
	Desvio	Desvio	Desvio	Desvio
<b>a</b> (Å)	13,49	-0,02	-0,06	-0,34
<b>b</b> (Å)	15,25	-0,18	-0,32	-0,57
<b>c</b> (Å)	11,88	0,28	0,34	0,14
	116,4	0,2	0,3	0,3
<b>V</b> (Å <sup>3</sup> )	2190,9	18,5	-1,1	-116,5
				-129,2

**Tabela S5.2:** Tipo de átomos, posições cristalográficas, valores da densidade eletrônica ( $\rho(\mathbf{r}_c)$ ) e laplaciano ( $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c)$ ) nos pontos críticos (CPs) na estrutura  $\gamma$ -calcocita. Mult. é multiplicidade e CHM é o signifi cado químico.

Átomos	Tipo	Mult	Posição	$\rho(\mathbf{r}_c)$	$\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c)$	CHM
1	Cu	2	(0,27575; 0,85603; 0,22990)			
2	Cu	2	(0,22270; 0,14119; 0,72817)			
3	Cu	2	(0,66381; 0,59506; 0,06962)			
4	Cu	2	(0,83156; 0,40216; 0,56789)			
5	Cu	2	(0,16315; 0,61500; 0,10370)			
6	Cu	2	(0,33530; 0,38223; 0,60196)			
7	Cu	2	(0,07329; 0,35981; 0,22674)			
8	Cu	2	(0,42516; 0,63742; 0,72501)			
9	Cu	2	(0,94023; 0,11128; 0,07034)			
10	Cu	2	(0,55513; 0,88595; 0,56861)			
11	Cu	2	(0,43960; 0,10245; 0,09730)			
12	Cu	2	(0,05885; 0,89477; 0,59557)			
13	Cu	2	(0,98273; 0,93623; 0,11860)			
14	Cu	2	(0,51264; 0,06100; 0,61686)			
15	Cu	2	(0,49573; 0,95252; 0,15453)			
16	Cu	2	(0,00272; 0,04470; 0,65280)			
17	Cu	2	(0,41543; 0,77587; 0,24835)			
18	Cu	2	(0,08301; 0,22136; 0,74662)			
19	Cu	2	(0,93813; 0,44786; 0,15960)			
20	Cu	2	(0,55724; 0,54937; 0,65787)			
21	Cu	2	(0,45608; 0,43220; 0,12370)			
22	Cu	2	(0,04236; 0,56502; 0,62197)			
23	Cu	2	(0,84441; 0,26983; 0,23923)			
24	Cu	2	(0,65096; 0,72739; 0,73750)			
25	Cu	2	(0,67212; 0,81722; 0,02220)			
26	Cu	2	(0,82325; 0,18001; 0,52047)			
27	Cu	2	(0,14868; 0,78377; 0,05532)			
28	Cu	2	(0,34976; 0,21346; 0,55359)			
29	Cu	2	(0,78442; 0,04368; 0,22306)			
30	Cu	2	(0,71094; 0,95354; 0,72133)			
31	Cu	2	(0,28124; 0,51033; 0,08331)			

32	Cu	2	(0,21721; 0,48690; 0,58158)				
33	Cu	2	(0,63001; 0,28736; 0,01876)				
34	Cu	2	(0,86536; 0,70987; 0,51703)				
35	Cu	2	(0,15198; 0,32419; 0,04326)				
36	Cu	2	(0,34647; 0,67304; 0,54153)				
37	Cu	2	(0,76154; 0,50054; 0,20405)				
38	Cu	2	(0,73382; 0,49668; 0,70232)				
39	Cu	2	(0,21319; 0,99713; 0,07726)				
40	Cu	2	(0,28526; 0,00009; 0,57553)				
41	Cu	2	(0,95826; 0,62106; 0,10801)				
42	Cu	2	(0,53710; 0,37616; 0,60628)				
43	Cu	2	(0,57374; 0,71854; 0,19920)				
44	Cu	2	(0,92162; 0,27868; 0,69746)				
45	Cu	2	(0,13567; 0,20602; 0,19638)				
46	Cu	2	(0,36277; 0,79121; 0,69464)				
47	Cu	2	(0,66835; 0,13924; 0,10868)				
48	Cu	2	(0,82702; 0,85799; 0,60695)				
49	S	2	(0,82218; 0,94649; 0,09902)				
50	S	2	(0,67319; 0,05073; 0,59729)				
51	S	2	(0,33855; 0,93309; 0,06204)				
52	S	2	(0,15990; 0,06413; 0,56031)				
53	S	2	(0,50970; 0,80763; 0,08505)				
54	S	2	(0,98566; 0,18959; 0,58332)				
55	S	2	(0,98013; 0,78423; 0,07472)				
56	S	2	(0,51523; 0,21300; 0,57299)				
57	S	2	(0,61994; 0,42974; 0,09034)				
58	S	2	(0,87543; 0,56748; 0,58861)				
59	S	2	(0,09152; 0,44835; 0,06527)				
60	S	2	(0,40693; 0,54888; 0,56354)				
61	S	2	(0,79708; 0,30211; 0,06867)				
62	S	2	(0,69829; 0,69512; 0,56694)				
63	S	2	(0,29524; 0,28854; 0,08170)				
64	S	2	(0,20321; 0,70868; 0,57997)				
65	S	2	(0,72221; 0,68862; 0,23282)				
66	S	2	(0,77316; 0,30861; 0,73109)				
67	S	2	(0,42449; 0,55414; 0,21023)				
68	S	2	(0,07395; 0,44309; 0,70850)				
69	S	2	(0,46280; 0,19105; 0,25328)				
70	S	2	(0,03565; 0,80617; 0,75155)				
71	S	2	(0,13031; 0,05103; 0,22257)				
72	S	2	(0,36814; 0,94619; 0,72084)				
73	b <sub>1</sub>	2	(0,44437; 0,87995; 0,89180)	0,022	0,0289	Cu-Cu	
74	b <sub>2</sub>	2	(0,06326; 0,62009; 0,10621)	0,026	0,0376	Cu-Cu	
75	b <sub>3</sub>	2	(0,56178; 0,62009; 0,39205)	0,026	0,0381	Cu-Cu	
76	b <sub>4</sub>	2	(0,71667; 0,82607; 0,36242)	0,032	0,0521	Cu-Cu	
77	b <sub>5</sub>	2	(0,21821; 0,82607; 0,13584)	0,032	0,0521	Cu-Cu	
78	b <sub>6</sub>	2	(0,10817; 0,63992; 0,80263)	0,036	0,0608	Cu-Cu	
79	b <sub>7</sub>	2	(0,60663; 0,63992; 0,69217)	0,036	0,0608	Cu-Cu	
80	b <sub>8</sub>	2	(0,64982; 0,26666; 0,37903)	0,041	0,0675	Cu-Cu	

81	b <sub>9</sub>	2	(0,15136; 0,26666; 0,11923)	0,041	0,0675	Cu-Cu
82	b <sub>10</sub>	2	(0,26250; 0,14524; 0,55996)	0,044	0,0919	Cu-S
83	b <sub>11</sub>	2	(0,76096; 0,14524; 0,93484)	0,044	0,0919	Cu-S
84	b <sub>12</sub>	2	(0,45989; 0,14267; 0,01350)	0,047	0,0932	Cu-S
85	b <sub>13</sub>	2	(0,17305; 0,46090; 0,50202)	0,056	0,1127	Cu-S
86	b <sub>14</sub>	2	(0,12337; 0,61691; 0,87677)	0,056	0,1148	Cu-S
87	b <sub>15</sub>	2	(0,62184; 0,61691; 0,61803)	0,056	0,1148	Cu-S
88	b <sub>16</sub>	2	(0,99355; 0,11102; 0,62234)	0,057	0,0953	Cu-S
89	b <sub>17</sub>	2	(0,50189; 0,88604; 0,12401)	0,057	0,1189	Cu-S
90	b <sub>18</sub>	2	(0,30269; 0,97396; 0,49469)	0,058	0,1143	Cu-S
91	b <sub>19</sub>	2	(0,31457; 0,35103; 0,00098)	0,058	0,0845	Cu-S
92	b <sub>20</sub>	2	(0,18407; 0,64678; 0,49900)	0,058	0,1153	Cu-S
93	b <sub>21</sub>	2	(0,59550; 0,39292; 0,18871)	0,058	0,1176	Cu-S
94	b <sub>22</sub>	2	(0,89987; 0,60430; 0,68698)	0,058	0,1176	Cu-S
95	b <sub>23</sub>	2	(0,20092; 0,09877; 0,80559)	0,059	0,1205	Cu-S
96	b <sub>24</sub>	2	(0,29753; 0,89845; 0,30732)	0,059	0,1205	Cu-S
97	b <sub>25</sub>	2	(0,00676; 0,64358; 0,29351)	0,060	0,1285	Cu-S
98	b <sub>26</sub>	2	(0,50522; 0,64357; 0,20475)	0,060	0,1284	Cu-S
99	b <sub>27</sub>	2	(0,82074; 0,97407; 0,85167)	0,060	0,1187	Cu-S
100	b <sub>28</sub>	2	(0,67464; 0,02315; 0,35340)	0,060	0,1187	Cu-S
101	b <sub>29</sub>	2	(0,52652; 0,30085; 0,58965)	0,061	0,1259	Cu-S
102	b <sub>30</sub>	2	(0,02805; 0,30085; 0,90515)	0,061	0,1259	Cu-S
103	b <sub>31</sub>	2	(0,28981; 0,75244; 0,64204)	0,061	0,1200	Cu-S
104	b <sub>32</sub>	2	(0,78827; 0,75244; 0,85276)	0,061	0,1200	Cu-S
105	b <sub>33</sub>	2	(0,54599; 0,85027; 0,64865)	0,061	0,1247	Cu-S
106	b <sub>34</sub>	2	(0,53694; 0,22316; 0,99931)	0,062	0,9232	Cu-S
107	b <sub>35</sub>	2	(0,87013; 0,64436; 0,54933)	0,062	0,1306	Cu-S
108	b <sub>36</sub>	2	(0,62524; 0,35286; 0,05106)	0,062	0,1306	Cu-S
109	b <sub>37</sub>	2	(0,81707; 0,34487; 0,97227)	0,063	0,1298	Cu-S
110	b <sub>38</sub>	2	(0,31861; 0,34487; 0,52253)	0,063	0,1297	Cu-S
111	b <sub>39</sub>	2	(0,55396; 0,40804; 0,68880)	0,063	0,1252	Cu-S
112	b <sub>40</sub>	2	(0,05550; 0,40804; 0,80600)	0,063	0,1252	Cu-S
113	b <sub>41</sub>	2	(0,87256; 0,61564; 0,94241)	0,063	0,1289	Cu-S
114	b <sub>42</sub>	2	(0,37410; 0,61564; 0,55239)	0,063	0,1289	Cu-S
115	b <sub>43</sub>	2	(0,84572; 0,89887; 0,68412)	0,064	0,1269	Cu-S
116	b <sub>44</sub>	2	(0,34726; 0,89887; 0,81068)	0,064	0,1269	Cu-S
117	b <sub>45</sub>	2	(0,40051; 0,23458; 0,25655)	0,064	0,1351	Cu-S
118	b <sub>46</sub>	2	(0,09794; 0,76264; 0,75482)	0,064	0,1351	Cu-S
119	b <sub>47</sub>	2	(0,80460; 0,35932; 0,64230)	0,065	0,1347	Cu-S
120	b <sub>48</sub>	2	(0,69078; 0,63790; 0,14403)	0,065	0,1347	Cu-S
121	b <sub>49</sub>	2	(0,45230; 0,23783; 0,85004)	0,067	0,0317	Cu-S
122	b <sub>50</sub>	2	(0,26959; 0,78275; 0,90656)	0,067	0,1369	Cu-S
123	b <sub>51</sub>	2	(0,76805; 0,78275; 0,58824)	0,067	0,1372	Cu-S
124	b <sub>52</sub>	2	(0,98142; 0,86607; 0,09855)	0,067	0,1376	Cu-S
125	b <sub>53</sub>	2	(0,51395; 0,13115; 0,59682)	0,067	0,1378	Cu-S
126	b <sub>54</sub>	2	(0,33328; 0,89218; 0,96593)	0,067	0,1416	Cu-S
127	b <sub>55</sub>	2	(0,83175; 0,89218; 0,52887)	0,067	0,1416	Cu-S
128	b <sub>56</sub>	2	(0,98703; 0,54996; 0,87993)	0,068	0,1584	Cu-S
129	b <sub>57</sub>	2	(0,09049; 0,27382; 0,98564)	0,068	0,1438	Cu-S

130	b <sub>58</sub>	2	(0,75015; 0,77906; 0,25132)	0,068	0,1298	Cu-S
131	b <sub>59</sub>	2	(0,25169; 0,77906; 0,24694)	0,068	0,1298	Cu-S
132	b <sub>60</sub>	2	(0,40809; 0,72349; 0,48704)	0,068	0,1431	Cu-S
133	b <sub>61</sub>	2	(0,38221; 0,36642; 0,10465)	0,068	0,1408	Cu-S
134	b <sub>62</sub>	2	(0,11624; 0,63080; 0,60292)	0,068	0,1408	Cu-S
135	b <sub>63</sub>	2	(0,50876; 0,44735; 0,38170)	0,068	0,1409	Cu-S
136	b <sub>64</sub>	2	(0,06259; 0,40897; 0,96788)	0,068	0,1410	Cu-S
137	b <sub>65</sub>	2	(0,56105; 0,40896; 0,52692)	0,068	0,1411	Cu-S
138	b <sub>66</sub>	2	(0,32743; 0,73666; 0,25675)	0,069	0,1431	Cu-S
139	b <sub>67</sub>	2	(0,82589; 0,73666; 0,24151)	0,069	0,1431	Cu-S
140	b <sub>68</sub>	2	(0,15216; 0,46673; 0,64090)	0,069	0,1380	Cu-S
141	b <sub>69</sub>	2	(0,65062; 0,46673; 0,85390)	0,069	0,1381	Cu-S
142	b <sub>70</sub>	2	(0,17596; 0,71827; 0,67583)	0,069	0,1414	Cu-S
143	b <sub>71</sub>	2	(0,32249; 0,27895; 0,17756)	0,069	0,1414	Cu-S
144	b <sub>72</sub>	2	(0,41714; 0,59729; 0,65039)	0,070	0,1356	Cu-S
145	b <sub>73</sub>	2	(0,08131; 0,39993; 0,15212)	0,070	0,1357	Cu-S
146	b <sub>74</sub>	2	(0,63207; 0,13535; 0,28989)	0,070	0,1459	Cu-S
147	b <sub>75</sub>	2	(0,86331; 0,86187; 0,78816)	0,070	0,1460	Cu-S
148	b <sub>76</sub>	2	(0,55525; 0,50932; 0,83188)	0,070	0,1461	Cu-S
149	b <sub>77</sub>	2	(0,05679; 0,50932; 0,66292)	0,070	0,1461	Cu-S
150	b <sub>78</sub>	2	(0,94467; 0,00970; 0,82955)	0,071	0,1422	Cu-S
151	b <sub>79</sub>	2	(0,52130; 0,28203; 0,26270)	0,071	0,1430	Cu-S
152	b <sub>80</sub>	2	(0,97407; 0,71519; 0,76097)	0,071	0,1430	Cu-S
153	b <sub>81</sub>	2	(0,44592; 0,00959; 0,66535)	0,071	0,1461	Cu-S
154	b <sub>82</sub>	2	(0,80290; 0,89093; 0,34586)	0,071	0,1372	Cu-S
155	b <sub>83</sub>	2	(0,30443; 0,89093; 0,15240)	0,071	0,1372	Cu-S
156	b <sub>84</sub>	2	(0,56417; 0,50042; 0,71713)	0,072	0,1408	Cu-S
157	b <sub>85</sub>	2	(0,93121; 0,49680; 0,21886)	0,072	0,1408	Cu-S
158	b <sub>86</sub>	2	(0,17247; 0,74163; 0,00041)	0,072	0,1245	Cu-S
159	b <sub>87</sub>	2	(0,32657; 0,25436; 0,49702)	0,072	0,1453	Cu-S
160	b <sub>88</sub>	2	(0,14511; 0,51862; 0,41902)	0,072	0,1384	Cu-S
161	b <sub>89</sub>	2	(0,35334; 0,47860; 0,91729)	0,072	0,1385	Cu-S
162	b <sub>90</sub>	2	(0,30454; 0,51518; 0,57290)	0,072	0,1382	Cu-S
163	b <sub>91</sub>	2	(0,19391; 0,48204; 0,07463)	0,072	0,1382	Cu-S
164	b <sub>92</sub>	2	(0,86580; 0,45877; 0,91113)	0,072	0,1497	Cu-S
165	b <sub>93</sub>	2	(0,36733; 0,45877; 0,58367)	0,072	0,1497	Cu-S
166	b <sub>94</sub>	2	(0,95812; 0,79084; 0,32512)	0,072	0,1473	Cu-S
167	b <sub>95</sub>	2	(0,53725; 0,20638; 0,82339)	0,072	0,1473	Cu-S
168	b <sub>96</sub>	2	(0,39302; 0,02576; 0,08056)	0,073	0,1438	Cu-S
169	b <sub>97</sub>	2	(0,89148; 0,02576; 0,41770)	0,073	0,1438	Cu-S
170	b <sub>98</sub>	2	(0,94052; 0,79841; 0,77824)	0,073	0,1414	Cu-S
171	b <sub>99</sub>	2	(0,55485; 0,19881; 0,27997)	0,073	0,1415	Cu-S
172	b <sub>100</sub>	2	(0,55066; 0,21671; 0,66736)	0,073	0,1518	Cu-S
173	b <sub>101</sub>	2	(0,72532; 0,02894; 0,92661)	0,073	0,1440	Cu-S
174	b <sub>102</sub>	2	(0,17421; 0,71224; 0,83616)	0,073	0,1504	Cu-S
175	b <sub>103</sub>	2	(0,67267; 0,71224; 0,65864)	0,073	0,1504	Cu-S
176	b <sub>104</sub>	2	(0,24308; 0,87722; 0,44144)	0,074	0,1401	Cu-S
177	b <sub>105</sub>	2	(0,14431; 0,70532; 0,28346)	0,076	0,1412	Cu-S
178	b <sub>106</sub>	2	(0,35414; 0,29190; 0,78173)	0,076	0,1412	Cu-S

179	b <sub>107</sub>	2	(0,80243; 0,00107; 0,16577)	0,076	0,0533	Cu-S
180	b <sub>108</sub>	2	(0,69294; 0,99615; 0,66404)	0,076	0,0535	Cu-S
181	b <sub>109</sub>	2	(0,88496; 0,03635; 0,08401)	0,077	0,1511	Cu-S
182	b <sub>110</sub>	2	(0,61041; 0,96087; 0,58228)	0,077	0,1511	Cu-S
183	b <sub>111</sub>	2	(0,05828; 0,99596; 0,28816)	0,077	0,1674	Cu-S
184	b <sub>112</sub>	2	(0,55705; 0,99608; 0,21023)	0,077	0,1566	Cu-S
185	b <sub>113</sub>	2	(0,71611; 0,30729; 0,43703)	0,078	0,1527	Cu-S
186	b <sub>114</sub>	2	(0,21765; 0,30729; 0,06123)	0,078	0,1527	Cu-S
187	b <sub>115</sub>	2	(0,96439; 0,56629; 0,60648)	0,078	0,1538	Cu-S
188	b <sub>116</sub>	2	(0,47588; 0,15847; 0,49517)	0,078	0,1561	Cu-S
189	b <sub>117</sub>	2	(0,89806; 0,18445; 0,55021)	0,078	0,1619	Cu-S
190	b <sub>118</sub>	2	(0,39960; 0,18445; 0,94459)	0,078	0,1619	Cu-S
191	b <sub>119</sub>	2	(0,97366; 0,15751; 0,00277)	0,078	0,1697	Cu-S
192	b <sub>120</sub>	2	(0,46546; 0,56630; 0,88840)	0,079	0,1619	Cu-S
193	b <sub>121</sub>	2	(0,45037; 0,14337; 0,16878)	0,079	0,1642	Cu-S
194	b <sub>122</sub>	2	(0,08813; 0,05645; 0,88733)	0,081	0,1674	Cu-S
195	b <sub>123</sub>	2	(0,41032; 0,94077; 0,38906)	0,081	0,1674	Cu-S
196	b <sub>124</sub>	2	(0,20842; 0,29439; 0,45576)	0,082	0,1666	Cu-S
197	b <sub>125</sub>	2	(0,21412; 0,04677; 0,25025)	0,082	0,1659	Cu-S
198	b <sub>126</sub>	2	(0,71258; 0,04677; 0,24801)	0,082	0,1659	Cu-S
199	b <sub>127</sub>	2	(0,42606; 0,21323; 0,56286)	0,082	0,1629	Cu-S
200	b <sub>128</sub>	2	(0,07239; 0,78399; 0,06459)	0,082	0,1628	Cu-S
201	b <sub>129</sub>	2	(0,31083; 0,22937; 0,02521)	0,083	0,1741	Cu-S
202	b <sub>130</sub>	2	(0,18767; 0,76771; 0,52382)	0,083	0,1788	Cu-S
203	b <sub>131</sub>	2	(0,30757; 0,34865; 0,67645)	0,086	0,1740	Cu-S
204	b <sub>132</sub>	2	(0,19088; 0,64857; 0,17818)	0,086	0,1740	Cu-S
205	b <sub>133</sub>	2	(0,06574; 0,24284; 0,52720)	0,087	0,1758	Cu-S
206	b <sub>134</sub>	2	(0,83614; 0,52559; 0,24331)	0,089	0,1630	Cu-S
207	b <sub>135</sub>	2	(0,33767; 0,52560; 0,25495)	0,089	0,1630	Cu-S
208	b <sub>136</sub>	2	(0,79921; 0,52943; 0,65024)	0,089	0,1674	Cu-S
209	b <sub>137</sub>	2	(0,69616; 0,46779; 0,15197)	0,089	0,1675	Cu-S
210	r	2	(0,34063; 0,81502; 0,47200)	0,004	0,0102	
211	r	2	(0,96788; 0,30522; 0,46407)	0,004	0,0104	
212	r	2	(0,84494; 0,06647; 0,64600)	0,004	0,0096	
213	r	2	(0,58596; 0,34522; 0,89018)	0,006	0,0155	
214	r	2	(0,08750; 0,34522; 0,60462)	0,006	0,0155	
215	r	2	(0,63540; 0,80531; 0,60425)	0,007	0,0151	
216	r	2	(0,22948; 0,13970; 0,10907)	0,007	0,0181	
217	r	2	(0,26898; 0,85752; 0,60734)	0,007	0,0181	
218	r	2	(0,69235; 0,87030; 0,58105)	0,007	0,0131	
219	r	2	(0,37197; 0,20039; 0,12722)	0,008	0,0178	
220	r	2	(0,12648; 0,79683; 0,62549)	0,008	0,0178	
221	r	2	(0,15181; 0,35649; 0,77694)	0,008	0,0160	
222	r	2	(0,65027; 0,35649; 0,71786)	0,008	0,0160	
223	r	2	(0,82114; 0,69512; 0,11005)	0,008	0,0195	
224	r	2	(0,67423; 0,30210; 0,60832)	0,008	0,0195	
225	r	2	(0,75527; 0,39965; 0,12257)	0,008	0,0194	
226	r	2	(0,74010; 0,59757; 0,62084)	0,008	0,0194	
227	r	2	(0,67295; 0,28878; 0,87068)	0,008	0,0157	

228	r	2	(0,82242; 0,70844; 0,37241)	0,008	0,0157
229	r	1	(0,49846; 0,49861; 0,49826)	0,008	0,0219
230	r	2	(0,92822; 0,72284; 0,64209)	0,009	0,0195
231	r	2	(0,42976; 0,72284; 0,85271)	0,009	0,0195
232	r	2	(0,58354; 0,14131; 0,97564)	0,009	0,0232
233	r	2	(0,91184; 0,85592; 0,47737)	0,009	0,0232
234	r	1	(0,49846; 0,49861; 0,99826)	0,010	0,0069
235	r	1	(0,99846; 0,49861; 0,49826)	0,010	0,0096
236	r	2	(0,19271; 0,41003; 0,91290)	0,010	0,0156
237	r	2	(0,69117; 0,41003; 0,58190)	0,010	0,0156
238	r	2	(0,05550; 0,62250; 0,98610)	0,010	0,0253
239	r	2	(0,55396; 0,62262; 0,50863)	0,010	0,0245
240	r	2	(0,89053; 0,44889; 0,03281)	0,011	0,0239
241	r	2	(0,60484; 0,54833; 0,53108)	0,011	0,0240
242	r	2	(0,06076; 0,59002; 0,35512)	0,011	0,0234
243	r	2	(0,55923; 0,59002; 0,14314)	0,011	0,0234
244	r	2	(0,26736; 0,42637; 0,70514)	0,011	0,0211
245	r	2	(0,23109; 0,57085; 0,20687)	0,011	0,0211
246	r	1	(0,99846; 0,99861; 0,99826)	0,011	0,0076
247	r	2	(0,96859; 0,92033; 0,85906)	0,011	0,0218
248	r	2	(0,52679; 0,07689; 0,36079)	0,011	0,0218
249	r	2	(0,07676; 0,99941; 0,44852)	0,012	0,0841
250	r	2	(0,42169; 0,99781; 0,94679)	0,012	0,0843
251	r	2	(0,34032; 0,29055; 0,91498)	0,012	0,0229
252	r	2	(0,15813; 0,70667; 0,41671)	0,012	0,0229
253	r	2	(0,93075; 0,84337; 0,67174)	0,014	0,0248
254	r	2	(0,56463; 0,15385; 0,17348)	0,014	0,0248
255	r	2	(0,71714; 0,84476; 0,71686)	0,014	0,0254
256	r	2	(0,21868; 0,84476; 0,77794)	0,014	0,0254
257	r	2	(0,08807; 0,66792; 0,17624)	0,015	0,0242
258	r	2	(0,41037; 0,32930; 0,67451)	0,015	0,0242
259	r	2	(0,90691; 0,26559; 0,82623)	0,015	0,0238
260	r	2	(0,58846; 0,73163; 0,32796)	0,015	0,0238
261	r	2	(0,35816; 0,45333; 0,06868)	0,016	0,0248
262	r	2	(0,14029; 0,54389; 0,56695)	0,016	0,0248
263	r	2	(0,79408; 0,17688; 0,65188)	0,016	0,0279
264	r	2	(0,70130; 0,82034; 0,15361)	0,016	0,0279
265	r	2	(0,28010; 0,61518; 0,04892)	0,016	0,0225
266	r	2	(0,77856; 0,61517; 0,44933)	0,016	0,0225
267	r	2	(0,06172; 0,21056; 0,08256)	0,017	0,0285
268	r	2	(0,56019; 0,21056; 0,41570)	0,017	0,0285
269	r	2	(0,92640; 0,82507; 0,57158)	0,017	0,0219
270	r	2	(0,49812; 0,71977; 0,29953)	0,017	0,0292
271	r	2	(0,00123; 0,27790; 0,79760)	0,017	0,0227
272	r	2	(0,68172; 0,73954; 0,34540)	0,017	0,0322
273	r	2	(0,18326; 0,73954; 0,15285)	0,017	0,0322
274	r	2	(0,39171; 0,88220; 0,28678)	0,018	0,0266
275	r	2	(0,10674; 0,11502; 0,78505)	0,018	0,0266
276	r	2	(0,85365; 0,10975; 0,95683)	0,018	0,0269

277	r	2	(0,35518; 0,10975; 0,53797)	0,018	0,0269
278	r	2	(0,28123; 0,96291; 0,18586)	0,019	0,0308
279	r	2	(0,21722; 0,03431; 0,68413)	0,019	0,0308
280	r	2	(0,80912; 0,54435; 0,81460)	0,019	0,0299
281	r	2	(0,68625; 0,45287; 0,31633)	0,019	0,0299
282	r	2	(0,95749; 0,92225; 0,61722)	0,019	0,0221
283	r	2	(0,08800; 0,94215; 0,05308)	0,021	0,0279
284	r	2	(0,41043; 0,05506; 0,55134)	0,021	0,0279
285	r	2	(0,98055; 0,39284; 0,26239)	0,021	0,0260
286	r	2	(0,51485; 0,60437; 0,76065)	0,021	0,0258
287	r	2	(0,67053; 0,90244; 0,94478)	0,021	0,0244
288	r	2	(0,17207; 0,90245; 0,55003)	0,021	0,0245
289	r	2	(0,66967; 0,94477; 0,83985)	0,022	0,0300
290	r	2	(0,17121; 0,94477; 0,65495)	0,022	0,0300
291	r	2	(0,77467; 0,79129; 0,71123)	0,023	0,0291
292	r	2	(0,27621; 0,79129; 0,78357)	0,023	0,0291
293	r	2	(0,39415; 0,86931; 0,21180)	0,023	0,0285
294	r	2	(0,10430; 0,12791; 0,71007)	0,023	0,0285
295	r	2	(0,24917; 0,82456; 0,98363)	0,023	0,0435
296	r	2	(0,74767; 0,82456; 0,51120)	0,023	0,0402
297	r	2	(0,53412; 0,10518; 0,73290)	0,023	0,0277
298	r	2	(0,03566; 0,10518; 0,76190)	0,023	0,0277
299	r	2	(0,76388; 0,42093; 0,47968)	0,025	0,0303
300	r	2	(0,88391; 0,70227; 0,82945)	0,025	0,0299
301	r	2	(0,38545; 0,70227; 0,66535)	0,025	0,0299
302	r	2	(0,90824; 0,65039; 0,02833)	0,030	0,0547
303	r	2	(0,40978; 0,65036; 0,46988)	0,030	0,0551
304	r	2	(0,87624; 0,09205; 0,16194)	0,033	0,0566
305	r	2	(0,61914; 0,90517; 0,66021)	0,033	0,0566
306	c	2	(0,00990; 0,64122; 0,46072)	0,003	0,0080
307	c	2	(0,50830; 0,64119; 0,03756)	0,003	0,0077
308	c	2	(0,61456; 0,88506; 0,25583)	0,003	0,0075
309	c	2	(0,88081; 0,11216; 0,75410)	0,003	0,0075
310	c	2	(0,36605; 0,86228; 0,53276)	0,003	0,0080
311	c	2	(0,81297; 0,78560; 0,07631)	0,003	0,0096
312	c	2	(0,46546; 0,27888; 0,08850)	0,003	0,0094
313	c	2	(0,33650; 0,03132; 0,90690)	0,003	0,0096
314	c	2	(0,95906; 0,28104; 0,08301)	0,004	0,0112
315	c	2	(0,53631; 0,71618; 0,58128)	0,004	0,0112
316	c	2	(0,73988; 0,63267; 0,75121)	0,004	0,0088
317	c	2	(0,24141; 0,63267; 0,74359)	0,004	0,0088
318	c	2	(0,09981; 0,52671; 0,25705)	0,004	0,0110
319	c	2	(0,39864; 0,47051; 0,75532)	0,004	0,0110
320	c	2	(0,18181; 0,99937; 0,41130)	0,004	0,0460
321	c	2	(0,68038; 0,21790; 0,89985)	0,005	0,0127
322	c	2	(0,81499; 0,77932; 0,40158)	0,005	0,0127
323	c	2	(0,04369; 0,95490; 0,76461)	0,005	0,0137
324	c	2	(0,64506; 0,34439; 0,84007)	0,005	0,0115
325	c	2	(0,14659; 0,34439; 0,65473)	0,005	0,0115

326	c	2	(0,70118; 0,55084; 0,55673)	0,005	0,0140
327	c	2	(0,70106; 0,84439; 0,84680)	0,006	0,0139
328	c	2	(0,20260; 0,84439; 0,64800)	0,006	0,0139
329	c	1	(0,99846; 0,99861; 0,49826)	0,007	0,0110
330	c	2	(0,84425; 0,17786; 0,10744)	0,007	0,0144
331	c	2	(0,03868; 0,54132; 0,99786)	0,008	0,0161

## REFERÊNCIAS

- [1] Evans, H. T. CRYSTAL-STRUCTURES OF LOW CHALCOCITE AND DJURLEITE. **Zeitschrift Fur Kristallographie**, v. 150, n. 1-4, p. 299-320, 1979.