

ANÁLISE COMPORTAMENTAL E ESTRUTURAL DO MINERAL FeS₂ VIA DFT

ANA CAROLINA NUNES DA SILVA¹; FRANCIELEN SAN MATINS RODRIGUES²; FERNANDA GERVASONI³; MATEUS MENEGHETTE FERRER⁴

¹Universidade Federal de Pelotas – acnsilva@ufpel.edu.br

²Universidade Federal de Pelotas – francielensmr2@hotmail.com

³Universidade Federal do Rio Grande do Sul – fernanda.gervasoni@ufpel.edu.br

⁴Universidade Federal de Pelotas - mmferrer@ufpel.edu.br

1. INTRODUÇÃO

A pirita (FeS₂) é um dos sulfetos metálicos mais abundantes na natureza, presente em diversos ambientes geológicos, como depósitos minerais, rochas sedimentares e metamórficas (YONGBING, 2018). A investigação da estabilidade da pirita em condições de alta pressão e temperatura, como as encontradas no manto terrestre, é fundamental para entender os processos de diferenciação geoquímica e a evolução do nosso planeta (SINMYO, 2019).

O manto terrestre apresenta gradientes de pressão, temperatura e profundidade. O manto superior se estende da superfície até 40–410 km, com pressões de 3–14 GPa e temperaturas de 373–1473 K. A zona de transição, entre 410 km e 660 km, experimenta pressões de 14–24 GPa e temperaturas de 1473–1873 K. O manto inferior se estende até o limite núcleo-manto (~2900 km), onde a pressão atinge ~135 GPa e a temperatura varia entre 1873 K e 4000 K (HUANG et al. 2018). Nessas condições extremas, a pirita pode não ser estável e pode se decompor em outros compostos, como óxidos de ferro e enxofre (KOEMETS et al. 2019).

Para investigar esses processos, a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) tem se consolidado como uma ferramenta computacional amplamente utilizada, para estudar as propriedades de materiais em condições extremas, permitindo simular o comportamento da pirita sob alta pressão e temperatura (NAPIÓRKOWSKA et al. 2023; CHEN et al. 2024).

A DFT tem sido aplicada com sucesso para prever as propriedades termodinâmicas e elásticas de minerais em condições do manto (WU et al. 2009). Dentro disso o objetivo deste trabalho é fornecer uma visão geral sobre a pirita, abordando o comportamento estrutural e as simulações computacionais.

2. METODOLOGIA

As simulações DFT baseiam-se na resolução das equações de Kohn-Sham, que descrevem o comportamento eletrônico de um material (KARASIEV et al. 2024). Para modelar a pirita sob diferentes condições, utiliza-se a aproximação do gradiente generalizado (GGA) para a troca e correlação, sendo necessária a correção de Hubbard (U) para representar adequadamente as propriedades eletrônicas de materiais contendo ferro (XIAN et al. 2021).

Esses cálculos permitem determinar a energia total do sistema em função da estrutura atômica, fornecendo informações sobre o comportamento e a organização do material, bem como derivar propriedades termodinâmicas, como a energia livre de Gibbs, em diferentes condições (YONGBING, 2018).

A simulação computacional foi realizada com o auxílio do método de aproximações periódicas que integram a DFT, implementados em pacotes computacionais, como o CRYSTAL 23 (ERBA et al. 2022). Na etapa inicial da execução da metodologia, o CIF com as informações estruturais da FeS_2 foram obtidos através do banco de dados BdEC (Base de estruturas cristalinas) na ficha de número 316. Os inputs utilizados para a geração dos cálculos foram realizados variando os funcionais, dos quais foram utilizados o B3LYP, HSE06 e PBE. Dentre os cálculos executados até o momento estão a otimização, cálculo de frequência e geração dos espectros Raman do mineral.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A célula unitária do FeS_2 , assim como as informações extraídas do arquivo CIF, confirmaram nos cálculos sua atribuição ao grupo espacial Pa-3/mmc, de simetria cúbica, conforme exposto na Figura 1. A otimização estrutural resultou em parâmetros que podem ser comparados com os valores reportados na literatura, de acordo com os dados na Tabela 1.

Figura 1. Estrutura cristalina do sulfeto de ferro (FeS_2)

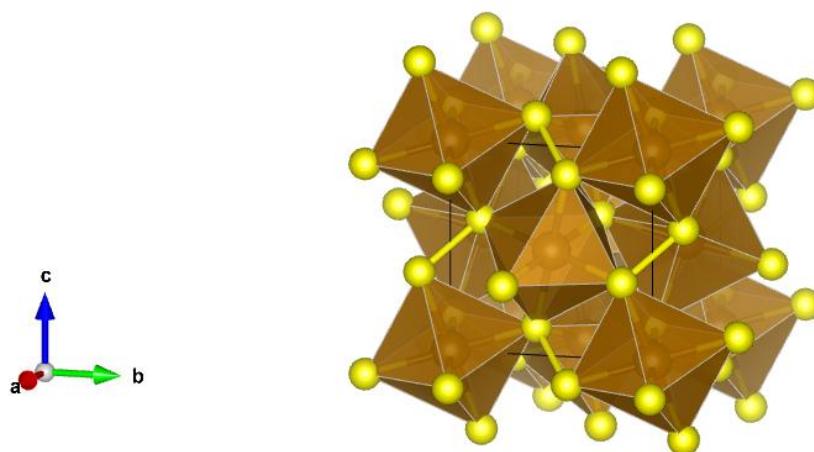


Tabela 1. Parâmetros de rede obtidos para a estrutura FeS_2 e comparação com valores repostados na literatura.

Grupo Funcional	Band gap (Eg)	Band gap (Eg) – em literatura	Parâmetros de rede a=b=c (Å)	Volume (Å³)	Referencial
PBE (GGA)	0.2769 eV	0,4-06 eV	5.4281	159.94	ZHANG et al. 2012
HSE06	2.7934 eV	1,0 – 1,3 eV	5.4281	159.94	ZHANG et al. 2021
B3LYP	3.3106 eV	0,7-1,0 eV	5.4281	159.94	SZEKERES et al. 2004
Expr.	-	2,8 eV	5.417	159.0	FERRER et al. 1990

A Tabela 1 resume os parâmetros estruturais e os valores de *band gap* calculados para a pirita (FeS_2), em comparação com dados disponíveis na literatura. Os parâmetros de rede obtidos são praticamente idênticos entre os diferentes funcionais e mostram excelente concordância com os valores experimentais (FERRER et al. 1990).

No que se refere ao *band gap*, o funcional PBE produz um valor extremamente reduzido (0,27 eV), em linha com a tendência de subestimação típica de funcionais GGA (literatura: 0,4–0,6 eV), de acordo com estudos de ZHANG et al. (2012). Em contraste, o HSE06 fornece um gap de 2,79 eV, consideravelmente superior ao intervalo usualmente reportado (1,0–1,3 eV), mas consistente com relatos de um segundo gap associado a estados não ocupados, em torno de 2,8 eV. O funcional B3LYP resulta em 3,31 eV, superestimando de forma significativa os valores relatados (0,7–1,0 eV).

Resultados experimentais também apontam para uma resposta complexa, pois as medidas ópticas e fotoeletroquímicas identificaram um *band gap* em torno de 2,8 eV (FERRER et al. 1990), embora valores distintos tenham sido frequentemente reportados, refletindo tanto as limitações intrínsecas às técnicas experimentais quanto as sutilezas da descrição eletrônica do FeS_2 .

Os cálculos de frequência foram fundamentais para validar o modelo estrutural, permitindo a identificação de modos vibracionais ativos e inativos no Raman. Embora os espectros não sejam apresentados, as frequências obtidas concordam com o esperado, garantindo a consistência do modelo e permitindo prosseguir com análises posteriores sob diferentes condições de pressão e temperatura, simulando o comportamento da pirita em um ambiente mantélico.

4. CONCLUSÕES

Os cálculos de DFT para a pirita (FeS_2) reproduziram com precisão os parâmetros estruturais experimentais, evidenciando a robustez dos modelos utilizados. O *band gap* calculado apresentou variações significativas entre os funcionais, com PBE subestimando, HSE06 aproximando-se de valores experimentais e B3LYP superestimando. Observou-se consistência do HSE06 com o segundo gap em estados não ocupados. Os resultados reforçam a necessidade de escolha adequada do funcional para predição de propriedades eletrônicas. Assim, as simulações fornecem uma base confiável para estudos teóricos e experimentais futuros em FeS_2 .

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

YONGBING, L. First-principles study of thermodynamic properties of pyrite under high pressure and temperature. **Acta Petrological Sinica**, 2018.

SINMYO, R. Physical and chemical properties of the mantle minerals explored by high-pressure and high-temperature experiments. **Japanese Magazine of Mineralogical and Petrological Sciences**, v.48, n.1, p.36–45, 2019.

HUANG, Shengxuan; WU, Xiang; QIN, Shan. Ultrahigh-Pressure Phase Transitions in FeS_2 and FeO_2 : Implications for Super-Earths' Deep Interior. **Journal of Geophysical Research: Solid Earth**, v. 123, n. 1, p. 277-284, 2018.

KOEMETS, E.; BYKOV, M.; BYKOVA, E.; CHARITON, S.; APRILIS, G.; CLÉMENT, S.; ROUQUETTE, J.; HAINES, J.; CERANTOLA, V.; GLAZYRIN, K.; ABAKUMOV, A.; ISMAILIOVA, L.; MCCAMMON, C.; PRAKAPENKA, V.; HANFLAND, M.; LIERMANN, H.; LEONOV, I.; PONOMAREVA, A.; ABRIKOSOV, I.; ... DUBROVINSKY, L. **Variation of oxygen oxidation state at the base of Earth's lower mantle.** arXiv, 2019.

NAPIÓRKOWSKA, E.; MILCARZ, K.; SZELESZCZUK, Ł. Review of applications of density functional theory (DFT) quantum mechanical calculations to study the high-pressure polymorphs of organic crystalline materials. **International Journal of Molecular Sciences**, v.24, n.18, p.14155, 2023.

CHEN, C.-C.; APPLETON, R. J.; NYKIEL, K.; MISHRA, S.; YAO, S.; STRACHAN, A. How accurate is density functional theory at high pressures? **Computational Materials Science**, v.247, p.113458, 2025.

WU, D.; ZHAO, J.; JI, G.; LIU, H.; GONG, Z.; GUO, Y. First-principles simulations of thermoelastic properties of MgSiO₃-perovskite at high temperature and high pressure. **Journal of Atomic and Molecular Physics**, 2009.

ZHANG, F.; XIAO, T.; MUIR, J. M. R. Solid solution of CaSiO₃ and MgSiO₃ perovskites in the lower mantle: The role of ferrous iron. **American Mineralogist**, v.108, n.3, p.439–446, 2023.

KARASIEV, V. V.; MIHAYLOV, D. I.; ZHANG, S.; HINZ, J. P.; GOSHADZE, R. M. N.; HU, S. X. Tunable noninteracting free-energy density functionals for high-energy-density physics applications. **Physics of Plasmas**, v.31, n.7, 2024.

XIAN, H.; WU, X.; ZHU, J.; DU, R.; WEI, J.; ZHU, R.; HE, H. Environmental-sulfur-controlled surface properties of pyrite: a first principles PBE+ U study. **Physics and Chemistry of Minerals**, v.48, n.5, p.20, 2021.

ERBA, A.; DESMARAIS, J. K.; CASASSA, S.; CIVALLERI, B.; DONÀ, L.; BUSH, I. J.; SEARLE, B.; MASCHIO, L.; EDITH-DAGA, L.; COSSARD, A., et al. CRYSTAL23: a program for computational solid-state physics and chemistry. **Journal of Chemical Theory and Computation**, v.19, n.20, p.6891–6932, 2022.

ZHANG, Y. N., et al. Effect of surface stoichiometry on the *Band gap* of the pyrite FeS₂ (100) surface. **Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics**, v.85, n.8, p.085314, 2012.

ZHANG, M.-Y.; JIANG, H. Accurate prediction of band structure of FeS₂: a hard quest of advanced first-principles approaches. **Frontiers in Chemistry**, v.9, 2021.

SZEKERES, Zs.; BOGÁR, F.; LADIK, J. B3LYP, BLYP and PBE DFT band structures of the nucleotide base stacks. **International Journal of Quantum Chemistry**, v.102, n.4, p.422–426, 2004.

FERRER, I. J.; NEVSKAIA, D. M.; DE LAS HERAS, C.; SÁNCHEZ, C. About the *Band gap* nature of FeS₂ as determined from optical and photoelectrochemical measurements. **Solid State Communications**, v.74, n.9, p.913–916, 1990.