

Hamann, Diana ; Hernández Guance, Sabrina ; Caráttoli Oscar ; Botti, Julián ; Caro, Agustín ; Castiglione, Leandro ; Dotti, Josefina ; Vallejo, Rodrigo

Adsorción y reducción catalítica de óxidos de nitrógeno sobre $Cr_2O_3/\gamma-Al_2O_3$

Energeia, Vol. 15, N° 15, 2018

Este documento está disponible en la Biblioteca Digital de la Universidad Católica Argentina, repositorio institucional desarrollado por la Biblioteca Central "San Benito Abad". Su objetivo es difundir y preservar la producción intelectual de la Institución.

La Biblioteca posee la autorización del autor para su divulgación en línea.

Cómo citar el documento:

Hamann, D. et al. Adsorción y reducción catalítica de óxidos de nitrógeno sobre $Cr_2O_3/\gamma-Al_2O_3$ [en línea]. Energeia, 15(15), 2018. Disponible en: <http://bibliotecadigital.uca.edu.ar/greenstone/cgi-bin/library.cgi?a=d&c=Revistas&d=adsorcion-reduccion-catalitica-oxidos> [Fecha de consulta:]

Adsorción y reducción catalítica de óxidos de nitrógeno sobre $\text{Cr}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Investigadores: **Diana Hamann, Sabrina Hernández Guance, Oscar Caráttoli**
Adscriptos: **Julián Botti, Agustín Caro, Leandro Castiglione, Josefina Dotti, Rodrigo Vallejo**

Facultad de Química e Ingeniería del Rosario, Pontificia Universidad Católica Argentina, Av. Pellegrini 3314, 2000 Rosario

Resumen

Se estudió la adsorción de monóxido de nitrógeno (NO) y de dióxido de nitrógeno (NO_2) sobre el catalizador soportado $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, en presencia de metano. Se evaluó la presencia de distintas especies químicas adsorbidas y las energías involucradas, mediante cálculos mecanocuánticos.

Palabras clave: *Catalizador soportado, óxido de cromo, NOx, dióxido de azufre, teoría del funcional densidad.*

Abstract

Adsorption of nitrogen monoxide (NO) and nitrogen dioxide (NO_2) on supported catalyst $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ was studied in the presence of methane. Different adsorbed chemical species and the energies involved were evaluated by means of quantum mechanical calculations.

Keywords: *Supported catalyst, chromium oxide, NOx, sulphur dioxide, density functional theory.*

1. Introducción

Las superficies de los óxidos de metales de transición son de gran interés en el campo de la catálisis y la corrosión, y han sido utilizadas con el fin de eliminar moléculas contaminantes de la atmósfera [1,2]. Entre éstas el SO_2 es uno de los productos emitidos a la atmósfera proveniente de fuentes naturales y antropogénicas que puede convertirse en lluvia ácida. En las chimeneas industriales, la reducción del SO_2 ocurre por reacción con metano, a la vez que este último es oxidado a CO_2 por el O_2 . Por lo tanto es de interés el estudio de estas reacciones, así como el desarrollo de catalizadores para la oxidación de metano en presencia de SO_2 y O_2 .

Dentro de los NOx, el monóxido de nitrógeno (NO) y el dióxido de nitrógeno (NO_2) constituyen dos de los más importantes. Cuando entran en contacto con la atmósfera, son degradados rápidamente al reaccionar con otras sustancias químicas, llevando a la formación de ácido nítrico, uno de los componentes de la lluvia ácida. El dióxido de nitrógeno interviene en reacciones que llevan a la formación de ozono troposférico, constituyente del smog fotoquímico.

En trabajos anteriores [3 - 10], estudiamos los óxidos de metales de transición: Co, Ni, Fe, V, Mn, Cr y Mo, soportados en alúmina y seleccionamos el $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ por su mayor capacidad de retención, resistencia térmica y mecánica, y su posibilidad de regeneración, a escala de laboratorio y de planta piloto.

También determinamos experimentalmente las energías de activación de las reacciones mencionadas, bajo condiciones estequiométricas, sobre $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ [7, 8, 9]. Concluimos que la presencia de SO_2 favorece la oxidación de CH_4 , disminuyendo la energía de activación.

Por otra parte, mediante el enfoque teórico mecanocuántico de los procesos que ocurren sobre la superficie catalítica se estudia la presencia de distintas especies químicas adsorbidas, las energías involucradas, y los parámetros de las reacciones. En este trabajo, presentamos resultados teóricos basados en la teoría de Funcional Densidad sobre la interacción del SO_2 con metano y oxígeno sobre $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Las investigaciones se realizaron utilizando el programa de simulación VASP (Viena Ab-initio Simulation Package). Los cálculos se llevaron a cabo en una supercelda, cuyas dimensiones son: base romboide 1x1 con vista 0001, (plano X-Y sobre el cual se añaden los átomos y moléculas), de 4.954 en eje x y 4.009 Å en eje y, compuesta por un cuadrante de 4.954 x 4.954 Å. Su altura es de 20 Å. Cada capa de sustrato está compuesta por un átomo de Cromo, tres átomos de Oxígeno y un átomo de Cromo, cuyo espesor es de 2.263 Å.

2. Materiales y métodos

2.1. Fase experimental

Se utilizó un reactor de lecho fijo, compuesto por una columna de acero, vertical de 12,5 mm de diámetro interno. En el interior de la columna se coloca suspendido un receptáculo del mismo metal, de fondo cribado, donde se ubica el catalizador entre dos capas de lana de cuarzo (Fig. 1).

Los gases reactivos: NO, NO₂, y CH₄ así como el N₂ utilizado para la desorción, ingresan por el extremo inferior de la columna con un flujo total máximo de 250 ml/min. A la salida de la columna se determinan las concentraciones de NO y NO₂ empleando un medidor MultiRAE2 con bomba y sensores electroquímicos, de resolución de 0,5 ppm para NO y de 0,1 ppm para NO₂. La concentración de CO₂ se determina con un medidor por difusión TES 1370 NDIR de resolución 1 ppm.

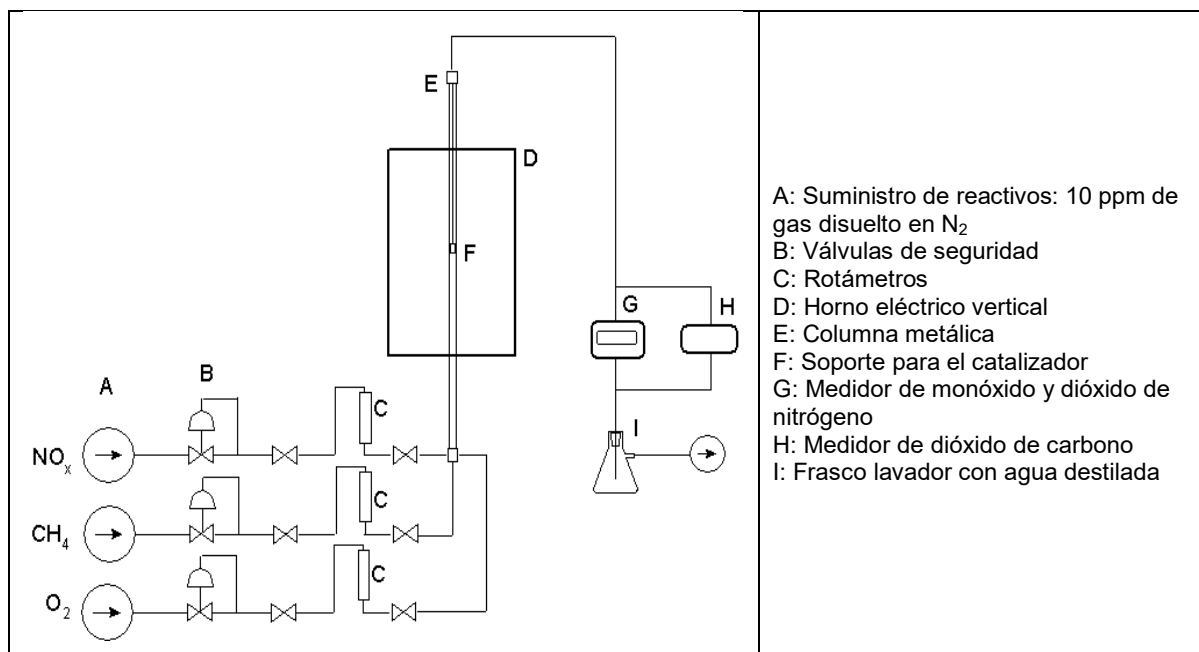


Fig. 1: Esquema del equipo empleado

El óxido de cromo soportado en alúmina se preparó por el método de impregnación a partir de nitrato de cromo. El soporte es gamma-alúmina, secada a 378 K (105°C) y luego calcinada a 873K (600°C). La impregnación se realizó evaporando en rotavapor a 343K (70°C) bajo vacío a -0,7 Bar; luego se secó el balón en estufa a 378K (105 °C) durante la noche. La calcinación final se efectuó a 873K (600 °C) durante 4 horas.

La masa final de cromo sobre la alúmina, determinada por espectroscopía de absorción atómica, es de 7,62 %. La superficie específica BET para esta temperatura de tratamiento es de 164 m²/g. La superficie disminuye a medida que aumenta la temperatura de trabajo [5].

Como se mencionó anteriormente [11], los espectros FTIR de muestras de catalizador corresponden al Cr₂O₃, con absorciones debidas a hidroxilos sobre metal (3200-3600cm⁻¹).

2.2. Fase teórica

Para realizar los cálculos basados en la Teoría Funcional de la Densidad se empleó el programa de simulación VASP (Viena Ab-initio Simulation Package), que permite realizar cálculos mecanocuánticos ab-initio: energía total, dinámica molecular, entre otros, simulando la interacción entre diferentes tipos de moléculas y compuestos. Mediante el código VASP, se diseñó la estructura cristalográfica en masa del Cr₂O₃ en dirección (0001), luego se llevó a cabo el corte y optimización del sistema, con la finalidad de generar una superficie estable.

Se utilizaron diferentes enfoques teóricos para estudiar la superficie α-Cr₂O₃(0001) [14-17]. Hay un acuerdo general entre los las diferentes metodologías en las cuales la superficie se somete a

fuertes relajaciones verticales. La elección de la cara (0001) se debe a que el Cr_2O_3 en estado natural tiene una estructura de este tipo en un 97,20 % en todo su volumen, la cual mantiene hasta temperaturas que rondan los 973K .

Sobre esta superficie se estudió la adsorción individual y en simultáneo de las moléculas SO_2 , CH_4 y O_2 .

Los cálculos realizados con esta herramienta se basan en el método de ondas planas de hasta 400 eV y pseudopotenciales, incluidos en la teoría del funcional de la densidad (DFT). Las energías de intercambio y correlación se calcularon mediante la aproximación de densidad local (LSDA) en la forma de Perdew-Zunger. Se toman en cuenta los efectos de correlación electrónica por un término tipo Hubbard. En el método DFT+U se emplearon los valores de $U = 5$ y $J = 1$ [16]. La convergencia se considera alcanzada cuando las fuerzas sobre los iones son menores que 0,03 eV/Å. Las condiciones de borde periódicas se aplicaron en las tres direcciones perpendiculares. Para la primera zona de Brillouin se utilizó una red centrada en el punto gamma de (3x3x1), y sólo el punto gamma para la supercelda cúbica.

3. Desarrollo de las experiencias

Adsorción (A): Se trabajó a 673K (400°C) para las adsorciones, con pasaje de NO, NO_2 y CH_4 .

Desorción (D): se desorbieron los gases presentes sobre la superficie catalítica, por medio del pasaje de nitrógeno inerte, a medida que se eleva la temperatura en la zona del sitio de reacción. Se registró la salida de NO, NO_2 y CO_2 en función de la temperatura.

La masa de catalizador empleada fue en todos los casos de 0,200g, ya que a mayores cantidades de masa no se obtiene aumento en la eficiencia de retención [6].

4. Resultados y discusión

4.1. Experiencias

Se realizaron adsorciones de NO (0,0-1,0 ppm) y de NO_2 (11-19 ppm) con y sin pasaje de metano en la relación de flujos obtenida en experiencias anteriores.

En la respectiva desorción de cada muestra se midieron las cantidades desprendidas de NO y NO_2 a medida que aumentaba la temperatura. Los resultados se listan en la Tabla 1.

Tabla 1: Experiencias realizadas

Tipo	Exp.	Tiempo horas	T °C	Adsorciones					Desorciones		Flujos, ml/min			
				NO ingre- sante, mg	NO salida, mg	NO2 ingre- sante, mg	Masa exceso NO, mg	Efic. NO2 (%)	Masa NO, mg	Masa NO2, mg	NOx	CH4	O2	N2
A	30	7,5	400	0,1092	0,1841	4,0709	0,0749	100			250			
D	31	2,25	h. 750						0,0006	0,0203				250
A	32	7	400	0,0655	0,1310	1,7783	0,0655	100			250			
D	33	3,5	h. 800						0,0011	0,0153				250
A	34	3	400	0,0289	0,0203	1,2744	-0,0086	100			200	50		
A2	35	1,75	400	0,0164	0,0242	0,5726	0,0078	100			200	50		
D	36	2,75	h.720						0,0056	0,0052				250
A	37	5,25	400	0,0000	0,0476	0,6178	0,0476	100			200	50		
D	38	2,5	h.750						0	0				
A	39	2	400	0,0000	0,0257	0,1913	0,0257	100			170	50	30	
D	40	2	h.750						0	0				250

4.2. Experiencias de adsorción

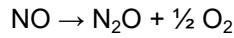
Cuando se hacen pasar simultáneamente NO y NO_2 , este último compuesto se retiene o convierte con eficiencia del 100%, no observándose salida del mismo desde la columna.

Sin embargo se mide salida de NO en mayor cantidad que la masa ingresante del mismo.

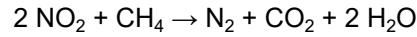
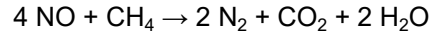
El NO₂ puede descomponerse en la columna según la reacción:



La masa de NO medida que sale es menor que la calculada por esta reacción, por lo que parte del NO₂ podría quedar adsorbido sobre el catalizador, o bien el NO formado puede desproporcionar según la reacción:



El metano reduce al monóxido y al dióxido de nitrógeno según las siguientes reacciones [12]:



Cuando se hace pasar simultáneamente metano, con relación molar entre NO₂:CH₄ de 1,2:1, se reduce ligeramente la relación en masa entre el NO (salida) y el NO₂ ingresante.

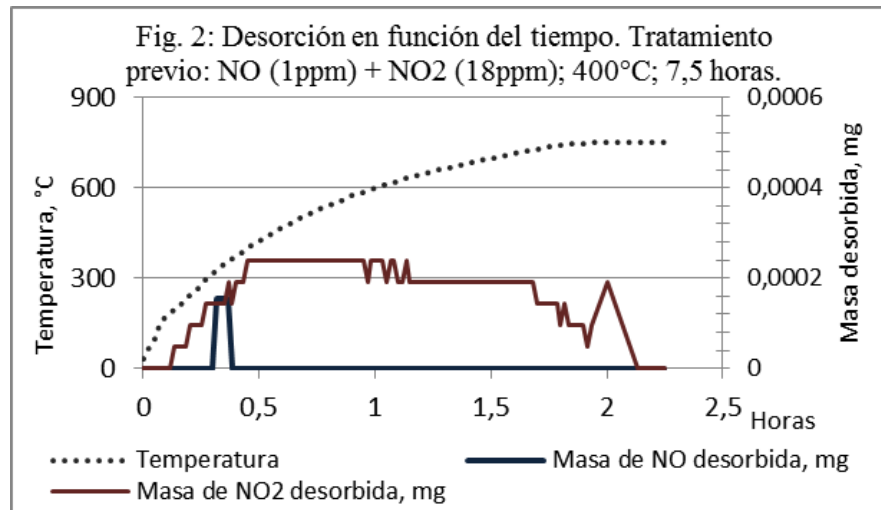
La presencia de O₂ aumenta la relación NO(salida)/NO₂(ingresante) más que todas las otras composiciones, aunque no ingrese NO.

No se observa salida de CO₂ en las adsorciones.

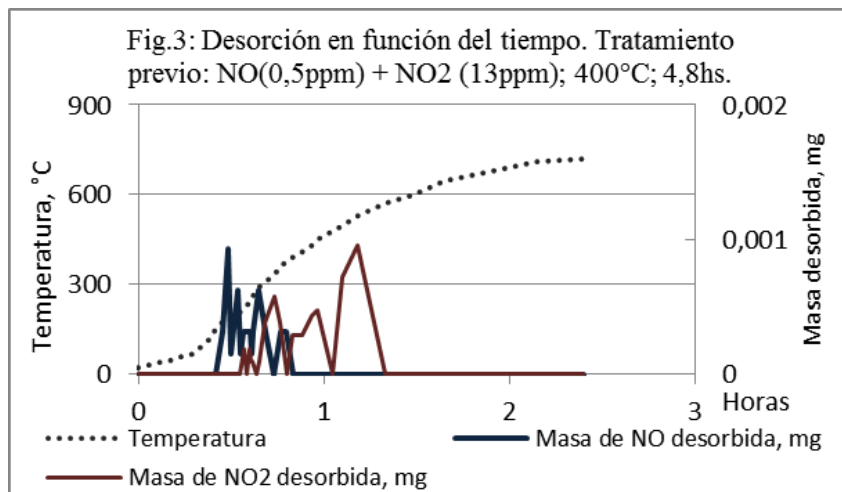
4.3. Experiencias de desorción

Las desorciones de NO se producen en intervalos de temperatura definidos, entre 523-653K (250-380°C), mientras que la desorción de NO₂ se extiende en un amplio rango de temperaturas desde 473K a 1073K (200°C a 800°C).

Las muestras con sólo pasaje de NO_x desorbieron de 0,5 a 0,9% de la masa de NO₂ ingresante en las respectivas experiencias de adsorción; esta desorción se extiende en un amplio rango de temperaturas hasta 1073K (800°C), como se ve en la Fig. 2, o también con desorción incompleta a esa temperatura.



Las muestras con pasaje simultáneo de NO_x y CH₄ desorbieron entre 0 y 0,3% del NO₂ ingresante en las adsorciones, siendo la desorción completa a la temperatura de 803K (530°C) (Fig.3).



Esto indica que el NO₂ pudo haber sido retenido como nitritos o nitratos superficiales. Sin embargo, las especies NO_x permanecen adsorbidas en forma estable sobre Cr₂O₃ sólo hasta temperaturas de 373-673K (100 a 300°C) [13].

Dos de las muestras con pasaje simultáneo de NO_x y CH₄ evidenciaron salida de NO en las adsorciones pero no presentaron desorción de NO_x. No se observa salida de CO₂ en las desorciones.

5. Fase computacional

Los cálculos se realizaron utilizando el programa VASP (Viena Ab-initio Simulation Package), definiendo una supercelda, cuyas dimensiones son: base romboide 1x1 con vista 0001, (plano X-Y sobre el cual se añaden los átomos y moléculas), de 4.954 en eje x y 4.009 Å en eje y, compuesta por un cuadrante de 4.954 x 4.954 Å. Su altura es de 20 Å. Cada capa de sustrato está compuesta por un átomo de Cromo, tres átomos de Oxígeno y un átomo de Cromo, cuyo espesor es de 2.263 Å.

Cada capa de sustrato está compuesta por un átomo de Cromo, tres átomos de Oxígeno y un átomo de Cromo, cuyo espesor es de 2.263 Å.

La energía de adsorción de cada molécula de adsorbato se calcula como:

$$E_a = E_{(\text{Adsorbato}/\text{Cr}_2\text{O}_3)} - E_{(\text{Adsorbato})} - E_{(\text{Cr}_2\text{O}_3)}$$

El primer término es la energía de la configuración optimizada de la molécula de adsorbato relajada y ligada a la superficie limpia. El segundo término es la energía de la molécula de adsorbato optimizada en fase gaseosa (aislada) y el tercer término es la energía de la superficie optimizada. Con esta definición, se tiene que los valores negativos de E_a obtenidos son para las configuraciones estables.

Primeramente se optimizaron las estructuras de cada molécula aislada: son los "sistemas simples": SO₂ sobre Cr₂O₃ (0001), CO₂ sobre Cr₂O₃ (0001), CH₄ sobre Cr₂O₃ (0001) y O₂ sobre Cr₂O₃ (0001), en estado molecular y disociativo.

- SO₂ sobre Cr₂O₃: dos configuraciones de adsorción estables, con $E_a = -3,09$ y $-2,79$ eV.
- CO₂ sobre Cr₂O₃: configuración estable de $E_a = -0,8$ eV, valor bajo, correspondiente a una fisisorción.
- CH₄ sobre Cr₂O₃: no presenta configuraciones estables.
- O₂ molecular sobre Cr₂O₃: configuración estable con $E_a = -1,567$ eV. Como O₂ disociativo, la $E_a = -1,397$ eV.

Utilizando los resultados correspondientes a las geometrías más estables de estos sistemas, se adsorbieron moléculas de otras especies químicas, formando "sistemas compuestos":

- CH₄ sobre O₂ molecular adsorbido previamente en Cr₂O₃ (0001): se estudió la adsorción de una molécula de metano, sobre la geometría más estable para la adsorción de una molécula

de O₂ en estado molecular, sobre la superficie. No se encontró un resultado de geometría estable, por lo que el metano no se adsorbe sobre la molécula de O₂ adsorbida sobre Cr₂O₃ (0001).

- *CH₄ sobre O₂ disociativo adsorbido previamente en Cr₂O₃ (0001)*: se dispuso, en diferentes posiciones, una molécula de CH₄ sobre una molécula de O₂ adsorbida previamente en estado disociativo, sobre el sustrato en estudio. Se empleó la geometría más estable del sistema simple O₂ disociativo sobre Cr₂O₃ (0001). Se obtuvo la disociación de la molécula de metano, y la formación de especies OH y grupos metoxilo (-O-CH₃). La geometría más estable tiene una energía de -1.79 eV. La energía siguiente encontrada es de -1.4982 eV.
- *CH₄ sobre SO₂, adsorbido previamente en Cr₂O₃ (0001)*: En la geometría de adsorción más estable, con una energía de -0.2758 eV, se obtiene la formación de un hidroxilo con un átomo de O de la tercera capa del sustrato, mientras que el azufre se une al grupo metilo (CH₃) y los oxígenos del SO₂ a los átomos de Cr de la superficie.
- *O₂ molecular sobre SO₂, adsorbido previamente en Cr₂O₃ (0001)*: Se obtuvo una energía de adsorción de -1.00 eV para la configuración más estable, la disociación del oxígeno da lugar a la formación de la especie SO₃ en superficie.

6. Conclusiones

Resultados experimentales:

- Cuando se hacen pasar simultáneamente NO y NO₂, este último compuesto se retiene o convierte con eficiencia del 100%, no observándose salida del mismo desde la columna. Sin embargo se mide salida de NO en mayor cantidad que la masa ingresante del mismo.
- La presencia de O₂ aumenta la relación NO(salida)/NO₂(ingresante) más que en todas las otras composiciones, aunque no ingrese NO.
- En ninguna adsorción o desorción se observó salida de CO₂.
- Las desorciones de NO se producen en intervalos de temperatura definidos, entre 523-653K (250- 380°C).
- La desorción de NO₂ se extiende en un amplio rango de temperaturas desde 473K a 1073K (200°C a 800°C) o incluso puede ser incompleta a esa temperatura.
- Empleando una relación de caudales de NO:CH₄ de 2,7:1, se obtiene desorción de NO a temperaturas menores que la muestra expuesta únicamente a un caudal de NO, de 250 ml/min. De este resultado se deduce que la energía de adsorción de NO en presencia de CH₄ puede ser menor que la energía involucrada en la adsorción de NO únicamente sobre el sustrato.
- Las muestras con sólo pasaje de NO_x desorbieron de 0,5 a 0,9% de la masa de NO₂ ingresante en las respectivas experiencias de adsorción.
- En muestras que tuvieron pasaje simultáneo de NO_x y CH₄ se desorbió entre 0 y 0,3% del NO₂ ingresante en las respectivas experiencias de adsorción.

Resultados teóricos:

- El CH₄ no se adsorbe sobre Cr₂O₃ (0001) de manera estable, la presencia de oxígeno adsorbido en forma molecular no favorece la adsorción. Sin embargo en presencia de dióxido de azufre u oxígeno atómico puede descomponerse dando lugar a la formación de especies hidroxilo, grupos metilo adsorbidos sobre átomos de azufre y/o grupos metoxilo (R-O-CH₃).
- El SO₂ se adsorbe dando lugar a la formación de especies sulfito involucrando átomos de oxígeno superficiales o previamente adsorbidos. No se observa la formación de especies sulfato.
- La adsorción de O₂ en presencia de SO₂, favorece la disociación del oxígeno para dar lugar a la formación de especies sulfito.
- El O₂ se adsorbe sobre este sustrato tanto en estado molecular como disociativo, prácticamente con la misma energía. La configuración más estable se obtiene con los dos átomos sobre un mismo átomo de Cr.

7. Referencias

1. Somorjai, G.A. y Li, Y.: *Introduction to Surface Chemistry and Catalysis*. Second Edition, 2010 John Wiley & Sons Inc. New Jersey, USA .
2. Lee, D.W. y Yoo, B.R.: *Advanced metal oxide (supported) catalysts: Synthesis and applications*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry 20 3947–3959 (2014)
3. Coria, I.D.; Medina, S.; Rodríguez Ramos, I.; Guerrero Ruiz, A.: *Estudio comparativo de la retención del SO₂ en diferentes óxidos de metales de transición soportados en alúmina*. Energieia N° 1, 49-58. Facultad de Química e Ingeniería, UCA Rosario, Argentina (2003).
4. Coria, I.D.; S. Medina, S.; Caráttoli, O.: *Reducción de los niveles de SO₂ con CH₄, a altas temperaturas, sobre catalizador de Cr₂O₃ soportado en alúmina*. Facultad de Química e Ingeniería, UCA Rosario, Argentina (2006).
5. Coria, I.D.; Caráttoli, O.; Hernández Guiance, S.N.; Malik, Y.: *Estudio de la reducción de SO₂ con CH₄ en presencia de O₂ a altas temperaturas, sobre catalizador de Cr₂O₃ soportado en alúmina*, Energieia N°5, 30-39. Facultad de Química e Ingeniería, Universidad Católica Argentina, Rosario, Argentina (2007).
6. Coria, I. D.; Carattoli, O.; Hernández Guiance, S.; Hamann, D.: *Estudio de la factibilidad de aplicación, a escala planta piloto, del catalizador Cr₂O₃ soportado en alúmina en la reducción de emisión de SO₂ a la atmósfera, proveniente de fuentes fijas*. Energieia, N°10, 10-23. Facultad de Química e Ingeniería, Universidad Católica Argentina, Rosario, Argentina (2012).
7. Hernández Guiance, S.: *Estudio teórico-experimental de la adsorción y reducción catalítica de SO₂ sobre Cr₂O₃/Al₂O₃ en presencia de CH₄ y O₂ a altas temperaturas*. Tesis Doctoral, Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas, Universidad Nacional de La Plata, La Plata, Argentina (2016).
8. V.A. Ranea, S.N. Hernández, S. Medina, I.M. Irurzun, I.D. Coria, E.E. Mola: *Formation of sulfite-like species on Cr₂O₃ after SO₂ chemisorption*. Surface Science, 605 (2011) 489-493.
9. Hernandez Guiance, S. N., Coria, I. D, Irurzun, M. I., Mola, E. E., Chemical Physics Letters 660 123-126 (2016).
10. Coria, I. D.; Carattoli, O.; Hernández Guiance, S.; Hamann, D.: *“Estudio a escala laboratorio y planta piloto, de la adsorción de NO y SO₂ sobre Cr₂O₃/Al₂O₃ a altas temperaturas, provenientes de fuentes fijas”* Energieia, N°13. Facultad de Química e Ingeniería, Universidad Católica Argentina, Rosario, Argentina (2015).
11. Hamann, D.; Hernández Guiance, S.; Carattoli, O.: *Estudio teórico-experimental de la adsorción y reducción catalítica de los NOx sobre Cr₂O₃/γ-Al₂O₃ en presencia de gases de efecto invernadero*. Energieia N°14, 37-47. Facultad de Química e Ingeniería del Rosario, Universidad Católica Argentina, Rosario, Argentina (2016).
12. Desai, A.J.; Lombardo, E.A.; Kovalchuk, V.I. y d'Itri, J.L.: *Interaction of CH₄ with NO and NO₂ over Pt-ZMS-5 in the absence of O₂*. Catalysis Letters Vol 72, N. 1-2, 2001.
13. Hadjiivanov, K.: *Identification of neutral and charged NxOy surface species by IR spectroscopy*. Catalysis Reviews: Science and Engineering, 42:1-2, 71-144 (2000).
14. Cline, J., Rigos, A., Arias, T., *Ab Initio Study of Magnetic Structure and Chemical Reactivity of Cr₂O₃ and Its (0001) Surface*. J. Phys. Chem. B 104 6195-6201 (2000).
15. Wang, X., Smith, J., *Surface phase diagram for Cr₂O₃ (0001): Ab initio density functional study*. Phys. Rev. B 68 201402 (2003).
16. Rohrbach, A., Hafner, J., Kresse, G., *Ab initio study of the (0001) surfaces of hematite and chromia: Influence of strong electronic correlations*. Phys. Rev. B 70 125426 (2004).
17. Shi, S., Wysocki, A., Belashchenko, A., *Magnetism of chromia from first-principles calculations*. Phys. Rev. B 79 104404 (2009)