

01

## Расчет химических сдвигов рентгеновских эмиссионных спектров ниобия в оксидах ниобия(V) относительно металла\*

© Ю.В. Ломачук<sup>1</sup>, Ю.А. Демидов<sup>1</sup>, Л.В. Скрипников<sup>1,2</sup>, А.В. Зайцевский<sup>1,3</sup>,  
С.Г. Семенов<sup>1</sup>, Н.С. Мосягин<sup>1</sup>, А.В. Титов<sup>1</sup>

<sup>1</sup> НИЦ Курчатовский институт — ПИЯФ,  
188300 Гатчина, Россия

<sup>2</sup> Санкт-Петербургский государственный университет, физический факультет,  
198904 Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup> Московский государственный университет, химический факультет,  
119991 Москва, Россия

e-mail: lomachuk\_yv@nrci.ru

Поступила в редакцию 28.11.2017 г.

Рассчитаны химические сдвиги линий  $K_{\alpha 1}$ ,  $K_{\beta 1}$  рентгеновских эмиссионных спектров ниобия в оксидах  $(\text{Nb}_2\text{O}_5)_n$ ,  $n = 1 - 4$ , относительно металлического Nb. Стехиометрические кластеры  $(\text{Nb}_2\text{O}_5)_n$ , электронная структура которых была рассчитана с использованием прецизионных релятивистских псевдопотенциалов и двухкомпонентного варианта теории функционала плотности, рассматриваются как прообразы для моделирования различных кристаллических форм оксида ниобия(V). Химические сдвиги вычислялись при помощи метода, основанного на использовании свойства приближенной пропорциональности валентных спинов в остовой области тяжелого атома [11]. Определены поправки к значениям химических сдвигов, учитывающие отклонения от указанной пропорциональности. Продемонстрирована быстрая сходимость результатов по отношению к размеру кластера оксида ниобия.

DOI: 10.21883/0000000000

### 1. Введение

Основным препятствием для решения проблемы утилизации радиоактивных отходов является трудность прогнозирования поведения долгоживущих радионуклидов (особенно, искусственных чрезвычайно радиотоксичных актиноидов: Pu, Am, Np, Cm), которые в принципе могут находиться в химически и радиационно нестойкой форме в метамиктных минералах [1] в течение длительного времени ( $10^4$  и более лет). Природные минералы, содержащие примеси радиоактивных элементов, можно рассматривать как естественные модели изолированных в матрицах высокоактивных отходов на разных стадиях радиационного разрушения. Поэтому исследование структуры и свойств таких материалов необходимо для создания новых форм керамических матриц. Кристаллы оксида ниобия(V) являются основой широкого класса метамиктных соединений, в состав которых входят в примесных количествах радионуклиды Y, Ni, Ti, Ca, Ta, U, Th [2].

Химическая стабильность метамиктных соединений связана со способностью примесных атомов встроиться в кристаллическую структуру ниобатов, для определения которой необходимо проведение квантово-механических расчетов и сопоставления их с экспериментальными данными. Одним из методов экспериментального определения состояния атома в соединении

является рентгеновская эмиссионная спектроскопия [3]. По изменению положения спектральной линии характеристического излучения атома в различных соединениях (химическом сдвиге линии) можно судить о его состоянии окисления и других свойствах. В работах [4,5] предложен метод расчета химических сдвигов рентгеновских эмиссионных линий на основе результатов квантово-механического моделирования соединений. В работе [6] был проведен расчет химических сдвигов ниобия в ферсмите ( $\text{CaNb}_2\text{O}_6$ ) относительно металла и проведено сравнение с экспериментальными данными (величина химического сдвига  $K_{\alpha 1}$ -линии ниобия в этом соединении около 260 meV, теоретическое значение — около 300 meV).

Целью настоящей работы является оценка химических сдвигов рентгеновских эмиссионных линий ниобия в  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  относительно металла. Анализ погрешностей этих величин для структур, соответствующих реальным кристаллам оксида ниобия(V), осложнен тем, что данное соединение имеет несколько кристаллических форм сравнительно сложного строения [7]. Поэтому нами был использован другой подход, заключающийся в моделировании кристалла молекулярными кластерами  $(\text{Nb}_2\text{O}_5)_n$ ,  $n = 1-4$ . Подобные кластеры ранее изучались в работах [8,9].

Расчет химических сдвигов линий  $K_{\alpha 1}$  и  $K_{\beta 1}$  ниобия в этих кластерах относительно металла позволяет детально проанализировать точность предложенного метода [4,5], а также изучить влияние размера рассматриваемых кластеров на величину химического сдвига.

\* „Совещание по прецизионной атомно-молекулярной спектроскопии“, 13–14 ноября 2017 г., ПИЯФ НИЦ „Курчатовский институт“, Гатчина, Россия

## 2. Процедура расчета химических сдвигов рентгеновских эмиссионных спектров

Моделирование структуры и свойств  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  и металлического ниобия выполнено в рамках кластерного приближения. Основой методики решения многоэлектронной задачи для кластеров послужили расчетные технологии релятивистской теории функционала плотности в ее „двухкомпонентной“ неколлинеарной формулировке [10], адаптированные к использованию модели прецизионных „согласованных по форме“ релятивистских псевдопотенциалов малых остовов [11–13]. В рамках этой модели, в отличие от случая явного описания всех электронных оболочек рассматриваемых систем, вполне корректно использование формально нерелятивистской аппроксиманты РВЕО [14] обменно-корреляционного функционала. Релятивистские двухкомпонентные уравнения Кона–Шема решались посредством разложения компонент вспомогательных спиноров по базисным системам, оптимизированным с учетом магнитных (эффективных спин-орбитальных) взаимодействий. Особенности примененной технологии построения базисов, обеспечивающие хорошее соотношение „число базисных функций/точность результатов“ — одновременная оптимизация нелинейных и линейных параметров сгруппированных гауссовых функций и возможность включения в процедуру оптимизации разнородных объектов, содержащих данный атом, что обеспечивает универсальность получаемых базисов. Базис для кислорода был получен расширением трехэкспонентного набора [15] поляризационными и диффузными функциями.

Двухэтапную процедуру, примененную в данной работе, можно считать обобщением описанной в работах [16–18]. На первом этапе выполняется молекулярный расчет в приближении релятивистского псевдопотенциала остова [11–13]. Псевдофункции, описывающие состояния валентных и внешних остовных электронов, „сглажены“ (модифицированы по сравнению с истинными одноэлектронными функциями, имеющими большое число радиальных узлов) в остоновой области атома. Для расчета ряда свойств, обусловленных поведением волновых функций вблизи ядра, требуется восстановить правильное поведение четырехкомпонентных аналогов псевдофункций (биспиноров) в этой области. Для этого на втором этапе строится пара одноцентровых эквивалентных базисных наборов. В первый включаются атомные псевдофункции. Во второй набор включаются четырехкомпонентные функции, рассчитанные с гамилтонианом Дирака–Кулона(-Брейта) для тех же конфигураций атома, что и функции из первого набора. Далее молекулярные псевдофункции (псевдоспиноры) переразлагаются по одноцентровым атомным псевдофункциям, коэффициенты переразложения  $c_{nljm}^i$  фиксируются и атомные псевдофункции заменяются соответствующими эквивалентными атомными биспинорами. В результате

получается следующее выражение для молекулярного спинора  $\varphi_i(\mathbf{r})$ :

$$\varphi_i(\mathbf{r}) = \sum_{nljm} c_{nljm}^i \begin{pmatrix} f_{nlj}(r)\Omega_{ljm}(\mathbf{r}/r) \\ g_{nlj}(r)\Omega_{2j-l,jm}(\mathbf{r}/r) \end{pmatrix}. \quad (1)$$

В этом выражении  $f_{nlj}(r)$  и  $g_{nlj}(r)$  — радиальные функции большой и малой компоненты атомного биспинора, соответствующего значениям главного квантового числа  $n$ , орбитального и полного моментов  $l$  и  $j$ ;  $\Omega_{ljm}(\mathbf{r}/r)$  — двухкомпонентные сферические спиноры, которые являются собственными функциями операторов полного момента количества движения и пространственной инверсии.

Построив одночастичную молекулярную матрицу плотности  $\rho$  в базисе атомных биспиноров и просуммировав по  $n$ , можно определить распределение электронов по „парциальным волнам“ относительно ядра данного атома.

Полученное представление матрицы плотности было использовано для расчета постоянных сверхтонкой структуры и других свойств атома в соединении с погрешностью 5–10% в работах [19–22].

Воспользуемся свойством приближенной пропорциональности валентных (и низколежащих виртуальных — в случае корреляционного расчета) спиноров в остоновой области рассматриваемого атома [11]. Тогда переразложение можно выполнять не во всем пространстве, а только внутри сферы с центром на ядре рассматриваемого атома с радиусом  $R_c$ . В этом случае разложение (1) приобретает следующий вид:

$$\varphi_i(\mathbf{r}|r < R_c) = \sum_{ljm} c_{ljm}^i \begin{pmatrix} \eta_{lj}^f(r)\Omega_{ljm}(\mathbf{r}/r) \\ \eta_{lj}^g(r)\Omega_{2j-l,jm}(\mathbf{r}/r) \end{pmatrix}, \quad r < R_c, \quad (2)$$

где  $\eta_{lj}^f(r)$  и  $\eta_{lj}^g(r)$  — радиальные части большой и малой компонент некоторых реперных биспиноров, которые заранее выбираются для каждой пары значений  $l$  и  $j$ .

Нормировка  $\eta_{lj}(r) = \begin{pmatrix} \eta_{lj}^f(r) \\ \eta_{lj}^g(r) \end{pmatrix}$  определяется соотношением

$$\int_{r < R_c} |\eta_{lj}(r)|^2 r^2 dr = 1. \quad (3)$$

Величину любого свойства  $A$  атома в соединении, описываемого одноэлектронным оператором  $\mathbf{A}$ , локализованным в остоновой области рассматриваемого атома, можно получить, вычислив среднее значение этого оператора с использованием матрицы плотности  $\rho_{r < R_c}$ , записанной в представлении (2):

$$A = \text{Tr} [\rho_{r < R_c} \mathbf{A}]. \quad (4)$$

Описываемая процедура была реализована и использована для количественного объяснения соотношения вычисленных постоянных сверхтонкой структуры и других свойств, зависящих от спиновой электронной плотности,

в молекулах ThO и ThF<sup>+</sup> [18]. Однако для расчета химических сдвигов рентгеновских эмиссионных спектров ее точность может быть недостаточной, поскольку эти величины представляют собой разности близких по величине средних значений эффективного одноэлектронного оператора  $\chi$  [4], вычисленных по матрицам плотности, описывающим электронную структуру соответствующих соединений.

Естественным обобщением указанного метода может быть использование нескольких реперных биспиноров для каждой пары  $l$  и  $j$ . Для оценки погрешности, связанной с нарушением свойства пропорциональности, в настоящей работе рассматривается случай двух реперных биспиноров для каждой пары значений  $l$  и  $j$ . Обозначим радиальные части больших и малых компонент этих биспиноров как  $\eta^{1,f}(r)$ ,  $\eta^{1,g}(r)$  и  $\eta^{2,f}(r)$ ,  $\eta^{2,g}(r)$  для первого и второго биспинора соответственно.

Выражение (2) принимает следующий вид:

$$\varphi_i(\mathbf{r}|r < R_c) = \sum_{ljm} \left( \begin{array}{l} (c_{ljm}^{i,1} \eta^{1,f}(r) + c_{ljm}^{i,2} \eta^{2,f}(r)) \Omega_{ljm}(\mathbf{r}/r) \\ (c_{ljm}^{i,1} \eta^{1,g}(r) + c_{ljm}^{i,2} \eta^{2,g}(r)) \Omega_{2j-l,jm}(\mathbf{r}/r) \end{array} \right), \quad r < R_c. \quad (5)$$

Условие ортонормировки (3) в этом случае может быть записано как

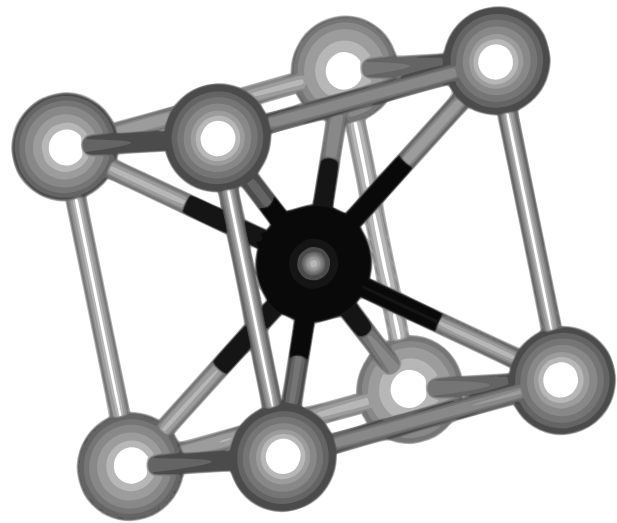
$$\int_{r < R_c} \eta_{ij}^p(r) \eta_{ij}^q(r) r^2 dr = \delta_{pq}. \quad (6)$$

Радиальные части реперных биспиноров в настоящей работе получены взаимной ортогонализацией биспиноров, соответствующих одноэлектронным валентным и низколежащим виртуальным состояниям, взятым из расчета методом Дирака–Хартри–Фока изолированного атома Nb в конфигурации  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^4 5s^1$  с использованием программы HFD [23].

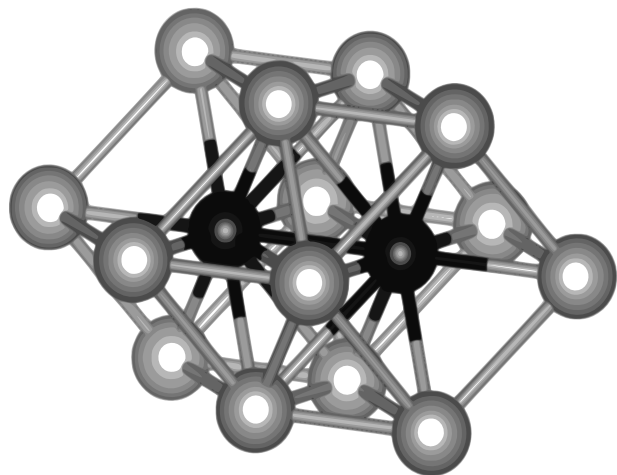
Реперные биспиноры, соответствующие парциальной волне  $s_{1/2}$ , были получены ортогонализацией по условию (6) из биспиноров  $5s$  и  $6s$ ; парциальным волнам  $p_{1/2}$  и  $p_{3/2}$  — из соответствующих биспиноров  $4p_{1/2}$ ,  $5p_{1/2}$  и  $4p_{3/2}$ ,  $5p_{3/2}$ ; парциальным волнам  $d_{3/2}$  и  $d_{5/2}$  — из биспиноров  $4d_{3/2}$ ,  $5d_{3/2}$  и  $4d_{5/2}$ ,  $5d_{5/2}$ .

### 3. Результаты расчетов

Для оценки применимости свойства пропорциональности при вычислении химических сдвигов линий  $K_{\alpha 1}$  (переход  $2p_{3/2} \rightarrow 1s_{1/2}$ ),  $K_{\beta 1}$  (переход  $3p_{3/2} \rightarrow 1s_{1/2}$ ) атома Nb, проведены расчеты иона Nb<sup>+3</sup> и нейтрального атома в приближении Дирака–Хартри–Фока–Брейта с использованием программы HFD [23]. Для случая изолированных атомов и ионов при пренебрежении погрешностями, связанными с использованием процедуры восстановления электронной плотности в остальной области



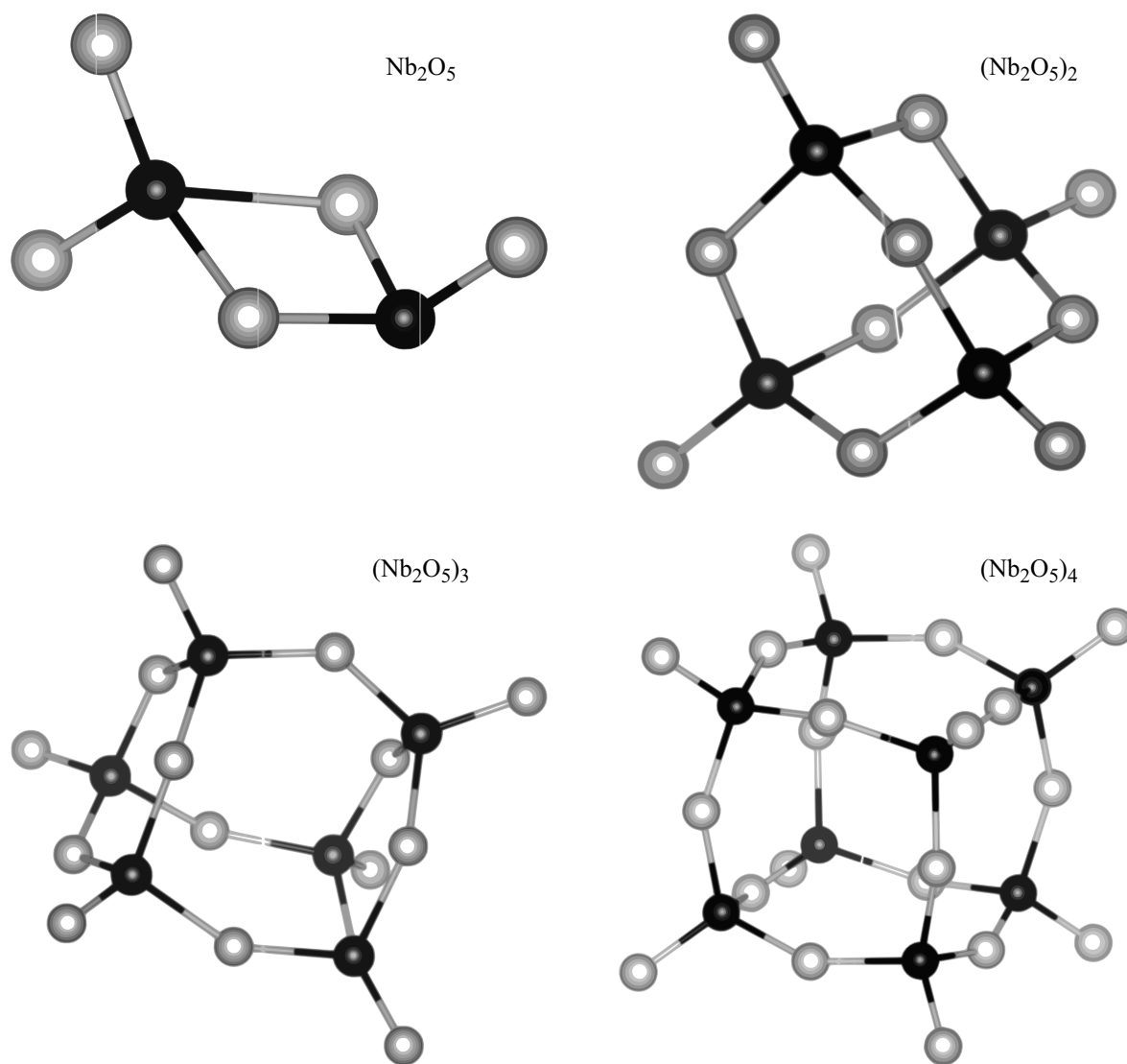
**Рис. 1.** Кластер Nb<sub>9</sub> состоит из центрального атома Nb (выделен черным цветом) и его первой координационной сферы в структуре ОЦК. Расстояния между соседними атомами ниобия в кластере совпадают с экспериментальным значением расстояния Nb–Nb в идеальном кристалле (2.86 Å).



**Рис. 2.** Кластер Nb<sub>16</sub> состоит из двух соседних („центральных“, на рисунке выделены черным цветом) атомов Nb и объединения их первых координационных сфер. Расстояния между соседними атомами ниобия в кластере совпадают с экспериментальным значением расстояния Nb–Nb в идеальном кристалле (2.86 Å).

атома [16,17], методика вычисления химических сдвигов рентгеновских эмиссионных спектров с использованием эффективного одночастичного оператора, описанная в работах [4,5], должна приводить к результатам, совпадающим с оценками химических сдвигов как разности энергий соответствующего перехода в атоме и ионе, вычисленных по теореме Купманса [24].

Сравнивая эти величины, можно определить погрешность, вносимую при использовании различных вариантов процедуры восстановления. Из результатов, при-



**Рис. 3.** Равновесные ядерные конфигурации молекулярных кластеров стехеометрического состава  $(Nb_2O_5)_n$ . Атомы ниобия выделены черным цветом.

веденных в таблице 1, следует, что для вычисления химических сдвигов линии  $K_{\alpha 1}$  с погрешностью около 20 meV достаточно использования свойства пропор-

циональности валентных и внешнеостовных спиноров в основной области атома. Для химических сдвигов линии  $K_{\beta 1}$  погрешность составляет порядка 100 meV. Такая

**Таблица 1.** Химические сдвиги линий  $K_{\alpha 1}$  (переход  $2p_{3/2} \rightarrow 1s_{1/2}$ ) и  $K_{\beta 1}$  (переход  $3p_{3/2} \rightarrow 1s_{1/2}$ ) иона  $Nb^{+3}$  относительно нейтрального атома, meV

	$R_c = 0.5 \text{ a.u.}^1$	$R_c = 0.5 \text{ a.u.}^2$	$R_c = 0.7 \text{ a.u.}^2$	теорема Купманса <sup>3</sup>
$2p_{3/2} - 1s_{1/2}$	-200	-219	-216	-220
$3p_{3/2} - 1s_{1/2}$	108	58	4	8

*Примечание.* Результаты, полученные с использованием:

<sup>1</sup> свойства пропорциональности;

<sup>2</sup> двух реперных биспиноров для каждой пары значений квантовых чисел  $l$  и  $j$ ;

<sup>3</sup> оценки по теореме Купманса, соответствующие точному переразложению электронной плотности при рассмотрении изолированного атома и иона.

Расчеты проведены с помощью компьютерного кода [23] в приближении Дирака–Хартри–Фока. Конфигурация атома Nb —  $[1s^2 - 3d^{10}]4s^2 4p^6 4d^4 5s^1$ , изолированного иона —  $[1s^2 - 3d^{10}]4s^2 4p^6 4d^2$ .

**Таблица 2.** Химические сдвиги линий Nb  $K_{\alpha 1}$  (переход  $2p_{3/2} \rightarrow 1s_{1/2}$ ) и  $K_{\beta 1}$  (переход  $3p_{3/2} \rightarrow 1s_{1/2}$ ) в различных соединениях, моделирующих твердое тело, meV

	Nb–Nb <sub>9</sub> <sup>1</sup>	Nb <sub>2</sub> –Nb <sub>9</sub> <sup>2</sup> Nb <sub>9</sub> <sup>2</sup>	Nb <sub>16</sub> –Nb <sub>9</sub> <sup>3</sup>
$2p_{3/2} \rightarrow 1s_{1/2}$ <sup>4</sup>	120 (90)	120 (100) <sup>5</sup>	–20 (–14)
$3p_{3/2} \rightarrow 1s_{1/2}$ <sup>4</sup>	340	430	–9

*Примечание.* Химический сдвиг линий ниобия  $K_{\alpha 1}$  и  $K_{\beta 1}$  в

<sup>1</sup> изолированном атоме Nb относительно кластера Nb<sub>9</sub>;

<sup>2</sup> димере Nb<sub>2</sub> относительно кластера Nb<sub>9</sub>;

<sup>3</sup> кластере Nb<sub>16</sub> относительно Nb<sub>9</sub>.

<sup>4</sup> Химические сдвиги линий ниобия  $K_{\alpha 1}$  и  $K_{\beta 1}$  рассчитаны с использованием двух реперных биспиноров для каждой пары значений квантовых чисел  $l$  и  $j$  для восстановления электронной плотности в области  $r < R_c = 0.7$  а.у.

<sup>5</sup> В скобках приведены значения химических сдвигов линии  $K_{\alpha 1}$ , полученные с использованием свойства пропорциональности валентных и внешнеостовных спинов в остовой области атома Nb  $r < R_c = 0.55$  а.у.

**Таблица 3.** Длины связей Nb–O, заряд ниобия по Бейдеру и химические сдвиги линий Nb  $K_{\alpha 1}$  и  $K_{\beta 1}$  относительно Nb<sub>9</sub> в кластерах (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)<sub>n</sub>. Геометрия кластеров соответствует минимуму полной энергии

	Nb–O <sup>1</sup> , Å (I)	Nb–O <sup>1</sup> , Å (II)	$Q_{Nb}$ <sup>1</sup> , a.u.	$\chi_{K_{\alpha 1}}$ <sup>3</sup> , meV	$\chi_{K_{\beta 1}}$ <sup>3</sup> , meV
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1.714	2.117	2.49	–239 (–217)	–152
Nb <sub>4</sub> O <sub>10</sub>	1.695	1.928	2.67	–303 (–268)	–161
Nb <sub>6</sub> O <sub>15</sub>	1.692	1.925	2.68	–303 (–266)	–166
Nb <sub>8</sub> O <sub>20</sub>	1.691	1.912	2.69	–310 (–268)	–182

*Примечание.* <sup>1</sup> Атом кислорода связан (I) только с одним атомом Nb, (II) с двумя атомами Nb (рис. 3);

<sup>2</sup> вычислены с помощью кода [27,28];

<sup>3</sup> химические сдвиги линий  $K_{\alpha 1}$  и  $K_{\beta 1}$  рассчитаны с использованием двух реперных биспиноров для каждой пары значений  $l$  и  $j$  при одноцентровом переразложении,  $R_c = 0.7$  а.у. (в скобках приведены результаты для линии  $K_{\alpha 1}$ , полученные с использованием свойства пропорциональности в области  $r < R_c = 0.55$  а.у.).

разница в погрешности в определении этих величин связана с тем, что одноэлектронный оператор химического сдвига [4] локализован в области, размер которой пропорционален среднему радиусу оболочки, с которой происходит переход (для оболочки  $3p_{3/2}$  эта величина в 5 раз больше, чем для  $2p_{3/2}$ ).

Для повышения уровня точности расчета химического сдвига линии  $K_{\beta 1}$  необходим учет поправок, связанных с отклонением от пропорциональности. Использование двух реперных биспиноров для восстановления электронной плотности в остовой области атома Nb размером  $r < R_c = 0.7$  а.у. достаточно для достижения погрешности около 4 meV.

Для моделирования металлического Nb были проведены расчеты изолированного атома Nb, димера Nb<sub>2</sub> и двух кластеров Nb<sub>9</sub> и Nb<sub>16</sub> (рис. 1, 2). Для расчета изолированного атома и димера Nb<sub>2</sub> использован псевдопотенциал 28-электронного остова Nb [25] (три-

надцать электронов ниобия,  $4s^2 4p^6 4d^4 5s^1$ , рассматривались явно). Моделирование кластеров Nb<sub>9</sub> и Nb<sub>16</sub> выполнялось с набором псевдопотенциалов остова, включающим в себя упомянутую 13-электронную модель для центрального атома Nb в Nb<sub>9</sub> и двух центральных атомов Nb в Nb<sub>16</sub> в сочетании с одноэлектронной моделью (четыре  $d$  электрона включены в остов) для периферийных атомов. Расстояние между атомами Nb в кластерах полагалось равным экспериментальному значению 2.86 Å [26].

Результаты расчетов представлены в таблице 2. Исходя из приведенных данных можно заключить, что значение химического сдвига существенно зависит от ближайшего окружения атома (химические сдвиги в изолированном атоме Nb и димере Nb<sub>2</sub> относительно кластеров Nb<sub>9</sub> и Nb<sub>16</sub> порядка 100 meV), но при этом практически не зависит от более удаленных атомов (химические сдвиги в Nb<sub>16</sub> относительно Nb<sub>9</sub> составляют около 20 meV).

При расчете молекулярных стехиометрических кластеров (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)<sub>n</sub> проводилась оптимизация конфигурации ядер до достижения минимальной полной энергии системы. Равновесная геометрия кластеров показана на рис. 3. Каждый атом Nb в кластерах Nb<sub>4</sub>O<sub>10</sub>, Nb<sub>6</sub>O<sub>15</sub> и Nb<sub>8</sub>O<sub>20</sub> окружен четырьмя атомами кислорода, один из которых связан только с этим атомом Nb, а три других являются мостиковыми. В кластере Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> два атома кислорода связаны с двумя атомами Nb одновременно. Это обстоятельство приводит к существенному различию длин связей и бейдеровских зарядов (табл. 3).

Результаты расчетов приведены в табл. 3. Для атома Nb использовался 13-электронный эффективный потенциал остова [25]. Значения химических сдвигов линий Nb  $K_{\alpha 1}$  и  $K_{\beta 1}$  в оксиде Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> относительно металлического ниобия, моделируемого кластером Nb<sub>9</sub>, быстро стабилизируются при росте размера кластера — значения этих величин для Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> относительно металла отличаются от таковых в Nb<sub>4</sub>O<sub>10</sub> на величину около 60 meV, в то время как соответствующее различие для кластеров Nb<sub>4</sub>O<sub>10</sub>, Nb<sub>6</sub>O<sub>15</sub> и Nb<sub>8</sub>O<sub>20</sub> порядка 10 meV. Сильное различие результатов в случае Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и в случае больших кластеров обусловлено качественным отличием ближайших окружений атомов Nb.

## Заключение

При вычислении химических сдвигов рентгеновских эмиссионных спектров тяжелых атомов в соединении требуется детальный анализ погрешностей. Это обстоятельство обусловлено тем, что химический сдвиг представляет собой разность двух средних значений эффективного одноэлектронного оператора [4], близких по величине. Итоговая относительная погрешность определения химического сдвига становится существенно больше по сравнению с другими остовными свойствами атома, такими, как постоянные сверхтонкой структуры [18].

В настоящей работе на основе результатов расчетов иона  $Nb^{+3}$  и нейтрального атома Nb оценена погрешность в вычислении химического сдвига, возникающая из-за использования свойства пропорциональности валентных спиноров в остовной области атома [5,16,17]. Показано, что для химического сдвига линии  $K_{\alpha 1}$  (переход  $2p_{3/2} \rightarrow 1s_{1/2}$ ) использование свойства пропорциональности вносит погрешность около 20 meV, которая приемлема с точки зрения интерпретации эксперимента. Для химического сдвига линии  $K_{\beta 1}$ , соответствующей переходу из более диффузного одноэлектронного состояния  $3p_{3/2}$ , учет поправок к свойству пропорциональности приводит к уменьшению погрешности расчета на порядок — со 100 до 10 meV.

Из анализа результатов расчетов химических сдвигов линий  $K_{\alpha 1}$  и  $K_{\beta 1}$  атома Nb в стехиометрических кластерах  $(Nb_2O_5)_n$  относительно кластеров Nb<sub>9</sub>, Nb<sub>16</sub> следует, что существенное влияние на величину химического сдвига рентгеновских эмиссионных спектров атома в этих соединениях оказывает только его ближайшее окружение.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 14-31-00022). Расчеты проведены с использованием оборудования центра коллективного пользования „Комплекс моделирования и обработки данных исследовательских установок мегакласса“ НИЦ „Курчатовский институт“. Авторы благодарны проф. К. ван Вюллину за предоставленную программу моделирования электронной структуры при помощи двухкомпонентного варианта теории функционала плотности [10]. Также авторы благодарят рецензента за полезные замечания.

## Список литературы

- [1] Joseph B. // Am. Mineral. 1955. V. 40. P. 805–827.
- [2] Nakai I., Akimoto J., Imafuku M. et al. // Phys. and Chem. of Minerals. 1987. V. 15. N. 2. P. 113–124.
- [3] Сумбаев О.И. // УФН. 1978. V. 124. № 2. P. 281–306.
- [4] Lomachuk Y.V., Titov A.V. // Phys. Rev. A. 2013. V. 88. P. 062511.
- [5] Titov A.V., Lomachuk Y.V., Skripnikov L.V. // Phys. Rev. A. 2014. V. 90. P. 052522.
- [6] Lomachuk Y.V., Maltsev D.A., Demidov Y.A. et al. // Nonlinear Phenomena in Complex Systems. 2017. V. 20. P. 170–176.
- [7] Gatehouse B.M., Wadsley A.D. // Acta Crystallographica. 1964. V. 17. N. 12. P. 1545–1554.
- [8] Zhai H., Döbler J., Sauer J., Wang L. // J. American Chemical Society. 2007. V. 129. N. 43. P. 13270–13276.
- [9] Waller S.E., Rothgeb D.W., Jarrold C.C. // J. Chemical Physics. 2011. V. 135. N. 10. P. 104317.
- [10] van Wüllen C. // Z. Phys. Chem. 2010. V. 224. P. 413–426.
- [11] Titov A.V., Mosyagin N.S. // Int. J. Quantum Chem. 1999. V. 71. N. 5. P. 359–401.
- [12] Mosyagin N.S., Zaitsevskii A.V., Titov A.V. // Review of Atomic and Molecular Physics. 2010. V. 1. N. 1. P. 63–72.
- [13] Mosyagin N.S., Zaitsevskii A.V., Skripnikov L.V., Titov A.V. // Int. J. Quantum Chem. 2016. V. 116. N. 4. P. 301–315.
- [14] Adamo C., Barone V. // J. Chem. Phys. 1999. V. 110. N. 13. P. 6158–6170.
- [15] Schäfer A., Huber C., Ahlrichs R. // The Journal of Chemical Physics. 1994. V. 100, N. 8. P. 5829–5835.
- [16] Titov A.V., Mosyagin N.S., Petrov A.N. et al. // Progr. Theor. Chem. Phys. 2006. V. 15. P. 253–283.
- [17] Titov A.V., Mosyagin N.S., Petrov A.N., Isaev T.A. // Int. J. Quantum Chem. 2005. V. 104. N. 2. P. 223–239.
- [18] Skripnikov L.V., Titov A.V. // Phys. Rev. A. 2015. Apr. V. 91. P. 042504.
- [19] Skripnikov L.V., Petrov A.N., Mosyagin N.S. et al. // Phys. Rev. A. 2015. V. 92. P. 012521.
- [20] Skripnikov L.V., Kudashov A.D., Petrov A.N., Titov A.V. // Phys. Rev. A. 2014. V. 90. P. 064501.
- [21] Lee J., Chen J., Skripnikov L.V. et al. // Phys. Rev. A. 2013. Feb. V. 87. P. 022516.
- [22] Skripnikov L.V. // J. Chem. Phys. 2016. V. 145. N. 21. P. 214301.
- [23] Братцев В.Ф., Дейнека Г.Б., Тулицын И.И. // Изв. АН СССР. сер. физ. 1977. Т. 41. N. 12. P. 173–182.
- [24] Майер И. Избранные главы квантовой химии: доказательства теорем и вывод формул. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. С. 197–267.
- [25] Mosyagin N.S., Titov A.V. Generalized relativistic effective core potentials. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.qchem.pnpi.spb.ru/recp>.
- [26] WebElements Periodic Table of the Elements. [Электронный ресурс]. Режим доступа: [https://www.webelements.com/niobium/crystal\\_structure.html](https://www.webelements.com/niobium/crystal_structure.html).
- [27] Sanville E., Kenny S.D., Smith R., Henkelman G. // J. Comput. Chem. 2007. V. 28. N. 5. P. 899–908.
- [28] Tang W., Sanville E., Henkelman G. // J. Phys.: Condens. Matter. 2009. V. 21. N. 8. P. 084204.