

# ПРОСТОРОВА БУДОВА ТА ЕЛЕКТРОННІ СПЕКТРИ ПОГЛИНАННЯ НАНОЧАСТИНОК НЕОРГАНІЧНОГО ПІГМЕНТУ ОРТОВАНАДАТУ БІСМУТУ

А. Г. Гребенюк

*Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України,  
вул. Олега Мудрака, 17, Київ, 03164, Україна,  
e-пошта: grebenyuk\_ag@ukr.net*

*В останні роки увагу дослідників було зосереджено на створенні і дослідженні властивостей експериментальними та теоретичними методами порівняно малотоксичних пігментів на основі мішаних оксидів, зокрема, жовтого ортованадату бісмуту  $\text{BiVO}_4$ . У роботі виконано систематичний квантовохімічний аналіз просторової будови та енергетичних характеристик, а також електронних спектрів поглинання молекулярних моделей цієї речовини зі структурою циркону  $\text{ZrSiO}_4$ , які складаються з 1–14 формульних одиниць. Будова і властивості розглянутих молекулярних моделей вивчались методом теорії функціоналу електронної густини у стаціонарному (DFT) та нестаціонарному (TDDFT) варіантах з базисним набором SBKJС із використанням програмного комплексу PC GAMESS. Рівноважні молекулярні моделі містять трикоординовані атоми кисню, які сусідять з тетракоординованими атомами ванадію та октакоординованими атомами бісмуту (частина атомів бісмуту на поверхні кластера можуть мати менші координаційні числа). Прості ланцюги ортованадату бісмуту, які включають 1, 2 та 3 формульні одиниці речовини, надто малі, аби відбивати властивості поліморфних модифікацій речовини. В модельних структурах, утворених близько розташованими простими ланцюгами, координаційне число атомів ванадію залишається рівним 4, а їхня довжина становить 1.692–1.723 Å, тоді як атоми бісмуту підвищують координаційне число аж до 8 (при цьому довжина б зв'язків  $\text{Bi-O}$  збільшується до 2.300–2.460 Å і додається пара коротких контактів 2.900 Å). Ширина енергетичної щільності цих частинок зменшується, що відповідає батохромному зсуву максимумів в електронних спектрах поглинання моделей, і з'являються максимуми у видимому діапазоні, які відповідають жовтому забарвленню, що узгоджується з експериментом. Домішкова фаза ортованадату бісмуту в ізоструктурному середовищі безбарвного циркону моделювалась структурою, що містить 14 формульних одиниць. Із результатів розрахунків випливає, що моделі з висококоординованими атомами бісмуту в центрі кластера мають майже однакові величини енергетичної щільності, а у відповідних електронних спектрах поглинання наявні вузькі смуги, що відповідають жовто-оранжевому забарвленню, а розведення ортованадату бісмуту в ізоструктурній матриці циркону підвищує інтенсивність забарвлення пігменту.*

**Ключові слова:** неорганічні пігменти, ортованадат бісмуту, циркон, кластер, електронні спектри поглинання, квантовохімічне моделювання, метод теорії функціоналу електронної густини.

## ВСТУП

Неорганічні пігменти завжди були дуже важливими речовинами для життя людини. Вони сприяють прикрашанню нашого повсякденного життя та середовища існування, а також впливають на думки, настрої і почуття. Промислове виробництво неорганічних

пігментів на основі зростаючих хімічних і фізичних знань почалося приблизно в 1800 році. До цього використовувалися пігменти на основі природних матеріалів. Більшість неорганічних пігментів було розроблено та вперше вироблено в промислових масштабах у 19 та 20 століттях. Постійні розробки спрямовані на вдосконалення існуючих звичайних пігментів, а також на синтез нових барвників. Метою огляду [1] є представлення всебічних знань про неорганічні пігменти, включаючи визначення, типи пігментів та їхні властивості, історичні та сучасні неорганічні пігменти, методи синтезу та застосування. Він також має на меті показати поточний стан розробки нових пігментів.

Більшість неорганічних пігментів є токсичними (сполуки хрому, заліза, свинцю, кадмію, арсену, міді тощо). В останні роки увагу дослідників було зосереджено на створенні і дослідженні властивостей експериментальними та теоретичними методами порівняно малотоксичних пігментів на основі мішаних оксидів, зокрема, жовтого ортованадату бісмуту [2–4], який до того ж має фотокаталітичні властивості [5–7].

$\text{BiVO}_4$  має чотири фази в природі: тетрагональну-1 (структурний тип циркону), тетрагональну-2 (структурний тип шееліту), орторомбічну (структурний тип пухериту) та моноклінну (структурний тип  $\beta$ -фергусоніту). У статтях [8, 9] виконано неемпіричні розрахунки для дослідження їхньої структурної стабільності, зонних структур і оптичних властивостей. Показано, що стабільна фаза залежить від тиску, а найбільш стабільними є Т-1 (під 0 ГПа), Т-2 (під 2 ГПа) і М-фаза (під 4, 6 та 8 ГПа).  $\text{BiVO}_4$  поліморфи у всіх випадках є напівпровідниками з непрямою забороненою зоною, і ширина забороненої зони зменшується зі збільшенням тиску. Крім того, зовнішній тиск може посилити гібридизацію орбіталей  $\text{O}2p$ ,  $\text{V}3d$  і  $\text{Bi}6s$  і зсунути краї смуги в бік нижчих енергій.  $\text{BiVO}_4$  у фазах Т-2 та М має майже однакові оптичні властивості, незважаючи на різні структури ґратки. Таким чином, оптичні властивості  $\text{BiVO}_4$  можуть бути налаштовані шляхом певної зміни тиску, що є корисним для оптичних застосувань. У всіх фазах бісмут має координаційне число 8, ванадій – 4, а кисень – 3. Отже, ці структури необхідно віднести до гіпервалентних (гіперкоординованих), а побудова молекулярних моделей і пошук умов стабілізації для них є нетривіальною задачею [10] і потребує спеціального розгляду у кожному окремому випадку.

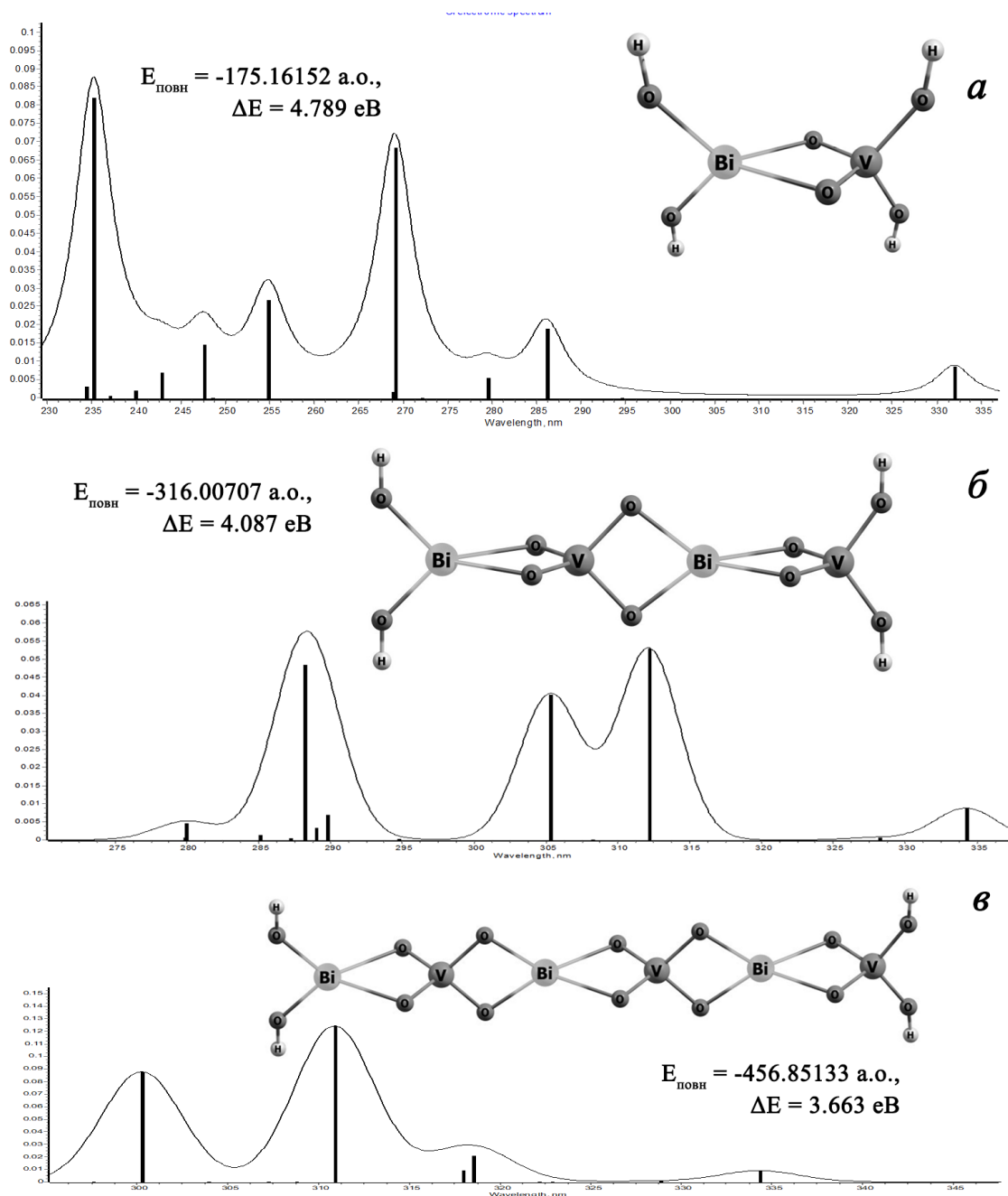
Метою цієї роботи є побудова і квантовохімічний аналіз методом теорії функціоналу густини просторової будови, енергетичних характеристик та забарвлення молекулярних моделей наночастинок найбільш стабільної поліморфної модифікації ортованадату бісмуту, яка належить до структурного типу циркону.

## ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Ортованадат бісмуту зі структурою циркону характеризується просторовою групою  $I4_1/amd$  і параметрами елементарної комірки  $a = 7.303$ ,  $b = 7.303$ ,  $c = 6.584$  Å [3]. Довжина зв'язку  $\text{Bi-O}$  становить 2.41 (4) та 2.55 (4), а  $\text{V-O}$  – 1.7 Å (4). Вздовж осі  $c$  можна виділити ланцюги, аналогічно таким у структурі  $w$ -кремнезему, які складаються почергово з тетраедрів  $\text{BiO}_4$  та  $\text{VO}_4$ . Відповідні молекулярні моделі можуть закінчуватися з обох боків термінальними гідроксильними групами. Близьке паралельне розташування таких ланцюгів веде до збільшення координаційних чисел атомів бісмуту аж до 8, таким чином зміцнюючи структуру кластера. Додаткова хемосорбція молекул води також забезпечує збільшення координаційних чисел атомів. В результаті рівноважні молекулярні моделі містять трикоординовані атоми кисню, які сусідять з тетракоординованими атомами ванадію та октакоординованими атомами бісмуту (частина атомів бісмуту на поверхні кластера можуть мати менші координаційні числа).

Будова і властивості побудованих молекулярних моделей вивчалися методом теорії функціоналу електронної густини (DFT) з базисним набором SBKJС та функціоналом

V3LYP [11] з використанням програмного комплексу PC GAMESS [12]. Електронні спектри поглинання розраховано нестационарним методом (TDDFT) [13].



**Рис. 1.** Просторова будова, оптичні спектри поглинання, величини повної енергії  $E_{\text{повн}}$  та енергетичної щільності  $\Delta E$  ланцюгів ортованадату бісмуту, які містять одну (а), дві (б) та три (в) ланки

## РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХНЄ ОБГОВОРЕННЯ

### *Прості ланцюги ортованадату бісмуту*

На Рис. 1 представлено просторову будову, оптичні спектри поглинання, величини повної енергії  $E_{\text{повн}}$  та енергетичної щільності  $\Delta E$  простих ланцюгів ортованадату бісмуту, які включають 1, 2 та 3 формульні одиниці речовини. Ці частинки надто малі, або відбивати властивості поліморфних модифікацій речовини. Довжина зв'язку V–O в них становить 1.692 Å (є близькою до такої для кристала), а Bi–O – 2.462 Å (трохи менша за

експериментальну для кристала). Ширина енергетичної щілини цих частинок зі збільшенням розмірів моделей поступово зменшується, що відповідає батохромному зсуву максимумів в електронних спектрах поглинання моделей, однак вони залишаються в ультрафіолетовій області.

#### *Структури, утворені паралельними ланцюгами ортованадату бісмуту*

На Рис. 2 представлено просторову будову, оптичні спектри поглинання, величини повної енергії  $E_{\text{повн}}$  та енергетичної щілини  $\Delta E$  модельних структур, утворених близько розташованими простими ланцюгами ортованадату бісмуту, які включають 5 та 9 формульних одиниць речовини. В цих структурах координаційне число атомів ванадію залишається рівним 4, а їхня довжина становить 1.692–1.723 Å, тоді як атоми бісмуту підвищують координаційне число аж до 8 (при цьому довжина 6 зв'язків Bi–O збільшується до 2.300–2.460 Å і додається пара коротких контактів 2.900 Å). Ширина енергетичної щілини цих частинок зі збільшенням розмірів моделей також поступово зменшується, що відповідає батохромному зсуву максимумів в електронних спектрах поглинання моделей, і з'являються максимуми у видимому діапазоні, які відповідають жовтому забарвленню, що узгоджується з експериментом.

На Рис. 3 представлено просторову будову, оптичні спектри поглинання, величини повної енергії  $E_{\text{повн}}$  та енергетичної щілини  $\Delta E$  модельної структури, утвореної трьома близько розташованими простими ланцюгами ортованадату бісмуту, яка включає 6 формульних одиниць речовини. Ця структура фактично є двовимірною. В цій структурі координаційне число атомів ванадію дорівнює 4, а їхня довжина становить 1.723–1.771 Å, тоді як атоми бісмуту підвищують координаційне число до 6 (2.230–2.930 Å).

Ширина енергетичної щілини цих частинок відповідає батохромному зсуву максимумів в електронних спектрах поглинання моделі, і з'являються максимуми у діапазоні 330–385 нм, які відповідають блідо-жовтому забарвленню.

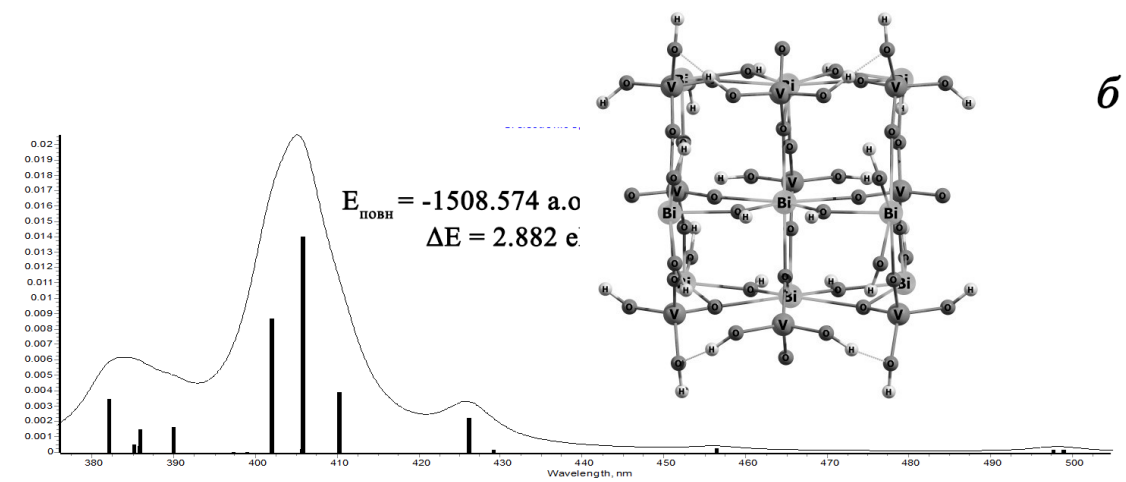
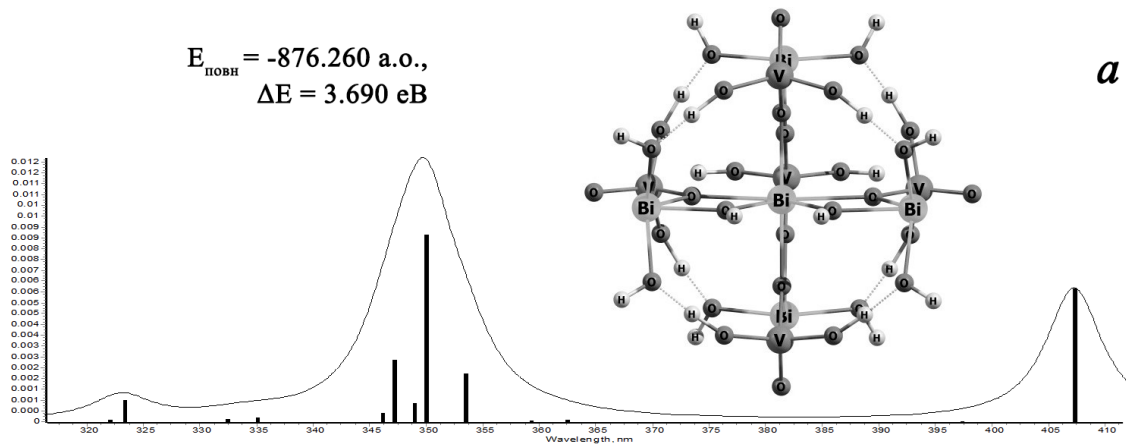
#### *Порівняння властивостей молекулярних моделей наночастинок $ZrSiO_4$ та $BiVO_4$*

Ортосилікат цирконію та ортованадат бісмуту є ізоструктурними (Рис. 4). Міжатомні відстані в тетраедрах дорівнюють 1.668–1.759 (Si–O) та 1.698–1.872 Å (V–O), а в додекаедрах становлять 2.319–2.332, (Zr–O) та 2.497–2.597 Å (Bi–O). Перехід від валентної пари IV–IV до валентної пари III–V призводить до різкого (майже вдвічі) зменшення енергетичної щілини і появи жовтого забарвлення.

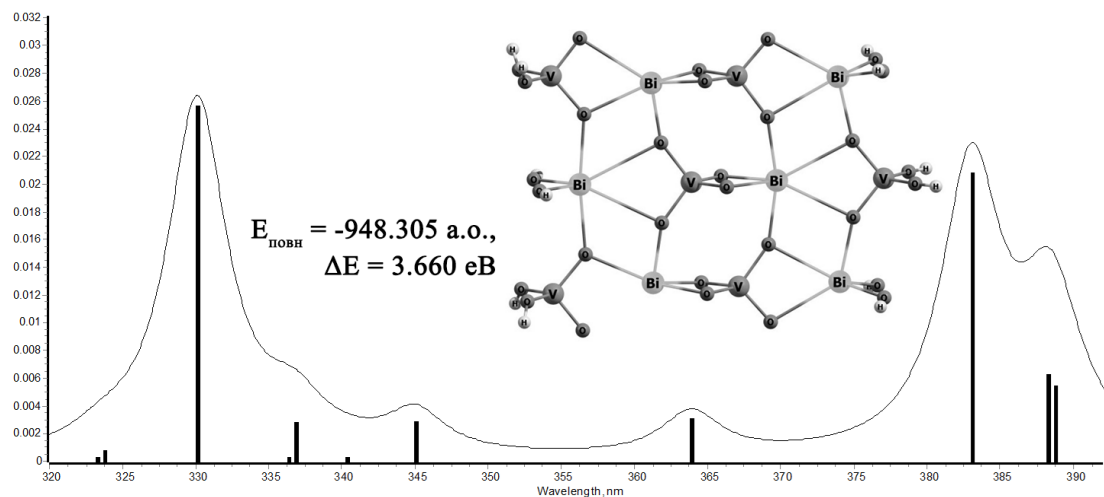
#### *Забарвлення мішаних оксидів*

Зелені оксиди хрому та червоні оксиди заліза є технічно важливими пігментами завдяки високій інтенсивності забарвлення, гарній здатності диспергуватися в фарби та чудову покривну здатність. В роботі [14] повідомляється про синтез кольорових пігментів змішаних оксидів зі структурою корундового типу. Пігменти отримують шляхом додавання забарвлених іонів до беміту з переробленого металевого алюмінію. Рентгенівська дифрактометрія (XRD) і раманівська спектроскопія підтвердили тотожну кристалографічну фазу. Ступінь окиснення  $3^+$  відповідає за зеленувате (хром) і червонувате (залізо) забарвлення змішаних оксидів, що було підтверджено XPS і вимірюванням поглинання видимого світла. Оцінено колориметричну стабільність оксидів у кислотному та лужному середовищах через 240 год витримки. У суворих умовах обидва пігменти продемонстрували стабільність і не показали сильної різниці кольорів.

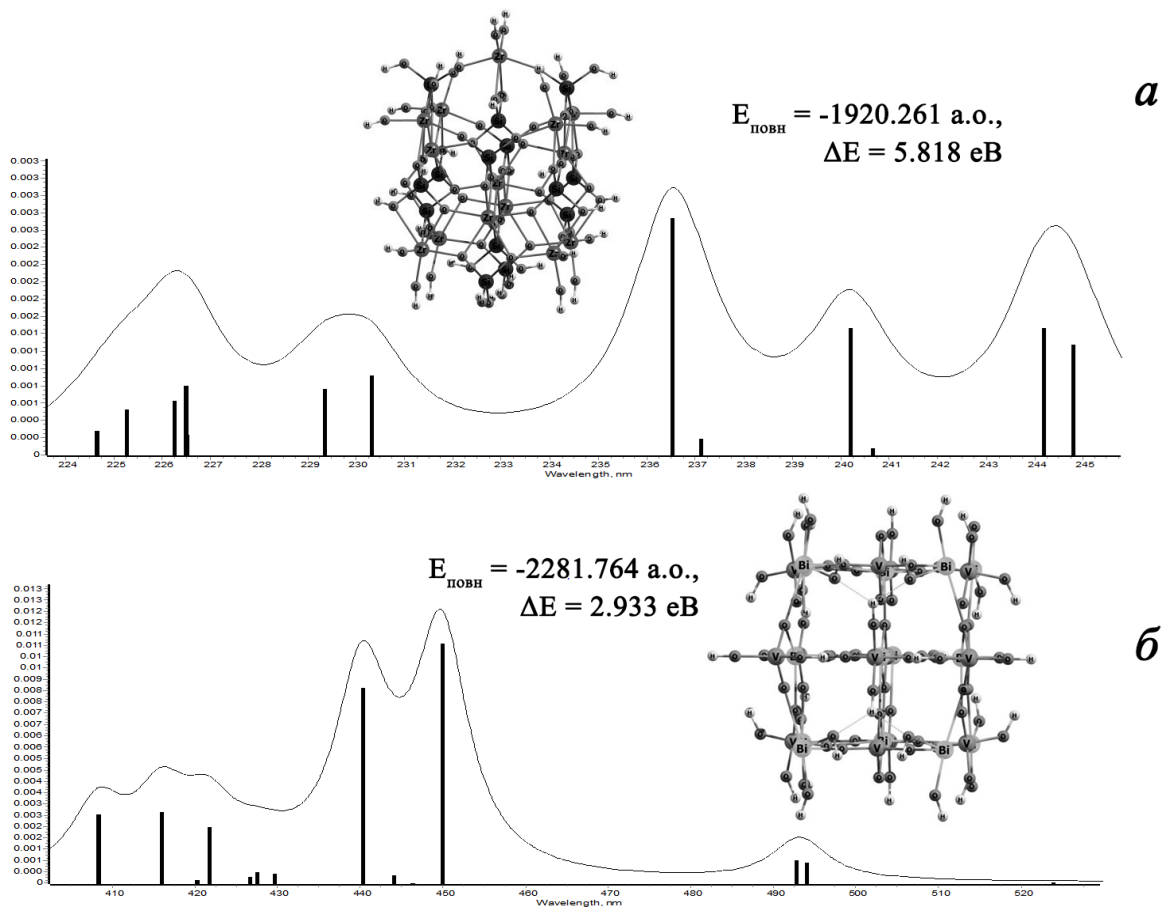
Ми вирішили перевірити результати цієї роботи на прикладі домішкової фази ортованадату бісмуту в ізоструктурному середовищі циркону. Для цього в кластерній моделі циркону, що містить 14 формульних одиниць, частина їх замінювалась на певну кількість формульних одиниць ортованадату бісмуту (Рис. 5).



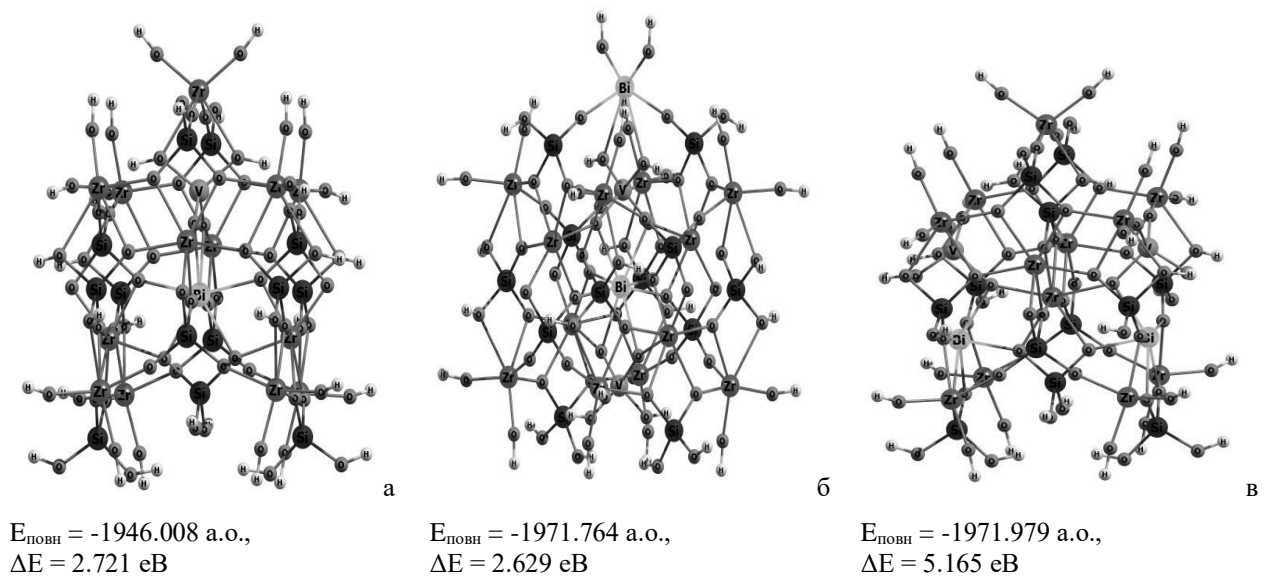
**Рис. 2.** Просторова будова, оптичні спектри поглинання, величини повної енергії  $E_{\text{повн}}$  та енергетичної щільності  $\Delta E$  ланцюгів ортованадату бісмуту, які містять п'ять (а) та дев'ять (б) паралельних ланок



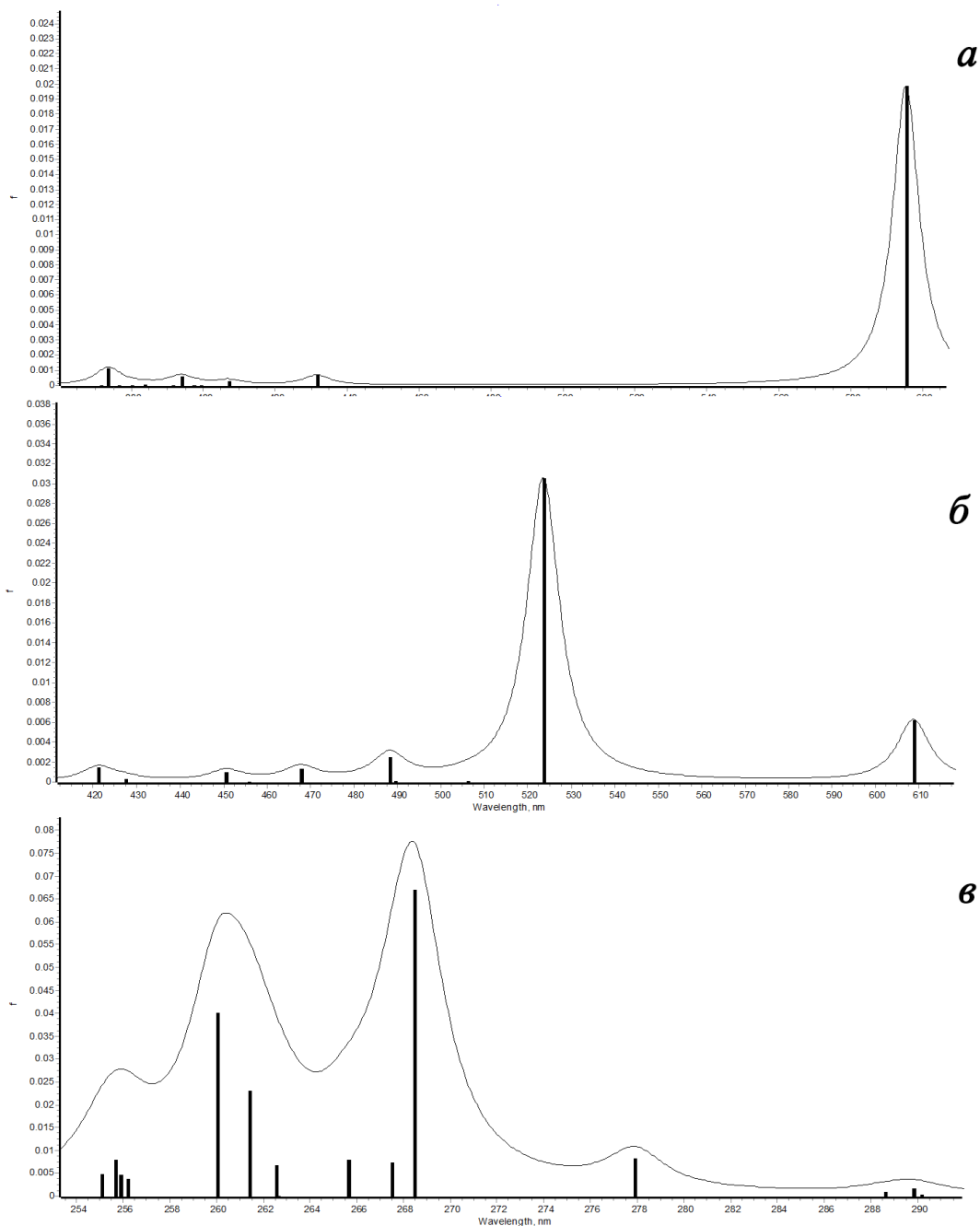
**Рис. 3.** Просторова будова, оптичні спектри поглинання, величини повної енергії  $E_{\text{повн}}$  та енергетичної щільності  $\Delta E$  моделі ортованадату бісмуту, яка містить три паралельні подовжені ланки



**Рис. 4.** Просторова будова, оптичні спектри поглинання, величини повної енергії  $E_{\text{повн}}$  та енергетичної щілини  $\Delta E$  моделей ортосилікату цирконію (а) та ортованадату бісмуту (б), які містять 14 формульних одиниць



**Рис. 5.** Просторова будова, величини повної енергії  $E_{\text{повн}}$  та енергетичної щілини  $\Delta E$  моделей ортосилікату цирконію з домішками ортованадату бісмуту: 1 одиниця  $\text{BiVO}_4$  (а), 2 одиниці  $\text{BiVO}_4$  по центру моделі (б), 2 одиниці  $\text{BiVO}_4$  на бічних поверхнях моделі (в)



**Рис. 6.** Оптичні спектри поглинання моделей ортосилікату цирконію з домішками ортованадату бісмуту: 1 одиниця  $\text{BiVO}_4$  (а), 2 одиниці  $\text{BiVO}_4$  по центру моделі (б), 2 одиниці  $\text{BiVO}_4$  на бічних поверхнях моделі (в)

Із даних Рис. 5 випливає, що моделі (а) та (б) мають майже однакові величини енергетичної щільності, на відміну від моделі (в). Рис. 6 свідчить, що в електронних спектрах поглинання моделей (а) та (б) наявні вузькі смуги, що відповідають жовто-оранжевому забарвленню, як і в спектрах моделей ортованадату бісмуту, причому розведення ортованадату бісмуту в ізоструктурній матриці циркону підвищує інтенсивність забарвлення пігменту, на відміну від моделі (в), в якій поверхневі атоми бісмуту мають невеликі координаційні числа, а структура має бути безбарвною, як і циркон.

## ВИСНОВКИ

Використаний метод розрахунку та запропоновані кластерні моделі ортованадату бісмуту дозволяють відтворити просторову будову та енергетичні характеристики тетрагональної модифікації речовини на напівкількісному рівні. Розраховані електронні спектри поглинання моделей наночастинок лежать в області, яка відповідає жовтому забарвленню. Величини ширини енергетичної щілини для моделей істотно залежать від координаційного оточення атомів бісмуту, а забарвлення виникає при наявності бісмут-кисневих додекаедрів, що узгоджується з експериментальними даними для кристалів. Результати розрахунків свідчать, що розведення ортованадату бісмуту в ізоструктурній матриці циркону підвищує інтенсивність забарвлення пігменту.

## ЛІТЕРАТУРА

1. *Pfaff G.* The world of inorganic pigments // *ChemTexts.* – 2022. – V. 8, N. 3. – Article 15(1–17).
2. *Sleight A. W., Chen N.-Y., Feretti A., Cox D. E.* Crystal growth and structure of  $\text{BiVO}_4$  // *Mat. Res. Bull.* – 1979. – V. 14. – P. 1571–1581.
3. *Trinh D. T. T., Khanitcaidecha W., Channei D., Nakaruk A.* Synthesis, characterization and environmental applications of bismuth vanadate // *Res. Chem. Intermed.* – 2019. – V. 45. – P. 5217–5259.
4. *Zhou D., Pang L. X., Wang D. W., Reaney I. M.*  $\text{BiVO}_4$  based high k microwave dielectric materials: a review // *Journal of Materials Chemistry C.* – 2018. – V. 6, N. 35. – P. 9290–9313.
5. *Thalluri S. R. M., Martinez-Suarez C., Virga A., Russo N., Saracco G.* Insights from Crystal Size and Band Gap on the Catalytic Activity of Monoclinic  $\text{BiVO}_4$  // *Int. J. Chemical Engineering and Applications.* – 2013. – V. 4, N 5. – P. 305–309.
6. *Ran R., McEvoy J. G., Zhang Z.* Synthesis and Optimization of Visible Light Active  $\text{BiVO}_4$  Photocatalysts for the Degradation of RhB // *Int. J. Photoenergy.* – 2015. – V. 1. – P. 612857(1–14).
7. *Yi W.* The Structural and Electronic Properties of  $\text{BiVO}_4$  with Several Different Dopants: Ph. M. Thesis. – Australia's Global University. – 2019. – 134 p.
8. *Yuan Y., Huang Y., Ma F., Zhang Z., Wei X., Zhu G.* Structural stability, band structure and optical properties of different  $\text{BiVO}_4$  phases under pressure // *J. Mater. Sci.* – 2016. – V. 51. – P. 6662–6673.
9. *Zhao Z., Li Z., Zou Z.* Electronic structure and optical properties of monoclinic clinobisvanite  $\text{BiVO}_4$  // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2011. – V. 13, N. 10. – P. 4746–4753.
10. *Гребенюк А. Г.* Молекулярні моделі гіпервалентних неорганічних сполук // *Наук. записки НАУКМА.* – Т. 18. Хімічні науки. – 2000. – С. 25–34.
11. *Becke A.* Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange // *J. Chem. Phys.* – 1993. – V. 98, N. 7. – P. 5648–5652.
12. *Barca G. M. J., Bertoni C., Carrington L., Datta D., DeSilva N., Deustua J. E., Fedorov D. G., Gour J.R., Gunina A.O., Guidez E., Harville T., Irle S., Ivancic J., Kowalski K., Leang S.S., Li H., Li W., Lutz J. J., Magoulas I., Mato J., Mironov V., Nakata H., Pham B. Q., Piecuch P., Poole D., Pruitt S. R., Rendell A. P., Roskop L. B., Ruedenberg K., Sattasathuchana T., Schmidt M. W., Shen J., Slipchenko L., Sosonkina M., Sundriyal V., Tiwari A., Vallejo J. L. G., Westheimer B., Wloch M., Xu P., Federico Zahariev F., Gordon M. S.* Recent Developments in the General Atomic and Molecular Electronic Structure System // *J. Chem. Phys.* – 2020. – V. 152. – P. 154201.
13. *Runge E., Gross E. K. U.* Density-Functional Theory for Time-Dependent Systems // *Phys. Rev. Lett.* – 1984. – V. 52, N. 12. – P. 997–1000.

14. Horsth D. F. L., Primo J., Balaba N., Anaissi F. J., Bittencourt C. Mixed oxides with corundum-type structure obtained from recycling can seals as paint pigments: color stability // Beilstein J. Nanotechnol. – 2023. – V. 14, N. 1. – P. 467–477.

## REFERENCES

1. Pfaff G. The world of inorganic pigments. *ChemTexts*. 2022. **8**(3): 15.
2. Sleight A. W., Chen N.-Y., Feretti A., Cox D. E. Crystal growth and structure of BiVO<sub>4</sub>. *Mat. Res. Bull.* 1979. **14**: 1571.
3. Trinh D. T. T., Khanitcaidecha W., Channei D., Nakaruk A. Synthesis, characterization an environmental applications of bismuth vanadate. *Res. Chem. Intermed.* 2019. **45**: 5217.
4. Zhou D., Pang L. X., Wang D. W., Reaney I. M. BiVO<sub>4</sub> based high k microwave dielectric materials: a review. *J. Mater. Chem. C*. 2018. **6**(35): 9290.
5. Thalluri S. R. M., Martinez-Suarez C., Virga A., Russo N., Saracco G. Insights from Crystal Size and Band Gap on the Catalytic Activity of Monoclinic BiVO<sub>4</sub>. *IJCEA*. 2013. **4**(5): 305.
6. Ran R., McEvoy J.G., Zhang Z. Synthesis and Optimization of Visible Light Active BiVO<sub>4</sub>. Photocatalysts for the Degradation of RhB. *Int. J. Photoenergy*. 2015. **1**: 612857.
7. Yi W. *The Structural and Electronic Properties of BiVO<sub>4</sub> with Several Different Dopants: Ph. M. Thesis*. (Australia's Global University, 2019).
8. Yuan Y., Huang Y., Ma F., Zhang Z., Wei X., Zhu G. Structural stability, band structure and optical properties of different BiVO<sub>4</sub> phases under pressure. *J. Mater. Sci.* 2016. **51**: 6662.
9. Zhao Z., Li Z., Zou Z. Electronic structure and optical properties of monoclinic clinobisvanite BiVO<sub>4</sub>. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2011. **13**(10): 4746.
10. Grebenyuk A. G. Molecular models for hypervalent inorganic compounds. *Scientific Notes of NaUKMA. Chemical Sciences*. 2000. **18**: 25 [in Ukrainian].
11. Becke A. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *J. Chem. Phys.* 1993. **98**(7): 5648.
12. Barca G. M. J., Bertoni C., Carrington L., Datta D., DeSilva N., Deustua J. E., Fedorov D. G., Gour J. R., Gunina A. O., Guidez E., Harville T., Irle S., Ivanic J., Kowalski K., Leang S. S., Li H., Li W., Lutz J. J., Magoulas I., Mato J., Mironov V., Nakata H., Pham B. Q., Picuch P., Poole D., Pruitt S. R., Rendell A. P., Roskop L. B., Ruedenberg K., Sattasathuchana T., Schmidt M. W., Shen J., Slipchenko L., Sosonkina M., Sundriyal V., Tiwari A., Vallejo J. L. G., Westheimer B., Włoch M., Xu P., Federico Zahariev F., Gordon M. S. Recent Developments in the General Atomic and Molecular Electronic Structure System. *J. Chem. Phys.* 2020. **152**: 154201.
13. Runge E., Gross E. K. U. Density-Functional Theory for Time-Dependent Systems. *Phys. Rev. Lett.* 1984. **52**(12): 997.
14. Horsth D. F. L., Primo J., Balaba N., Anaissi F. J., Bittencourt C. Mixed oxides with corundum-type structure obtained from recycling can seals as paint pigments: color stability. *Beilstein Journal of Nanotechnol.* 2023. **14**(1): 467.

# SPATIAL STRUCTURE AND ELECTRONIC ABSORPTION SPECTRA OF INORGANIC PIGMENT BISMUTH ORTHOVANADATE NANOPARTICLES

A. G. Grebenyuk

*Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine,  
17 Oleg Mudrak Str., Kyiv, 03164, Ukraine,  
e-mail: grebenyuk\_ag@ukr.net*

*In recent years, researchers have focused their attention on the creation and study of the properties of relatively low-toxic pigments based on mixed oxides, in particular, yellow bismuth orthovanadate  $\text{BiVO}_4$ , using experimental and theoretical methods. The work performs a systematic quantum chemical analysis of the spatial structure and energy characteristics, as well as electronic absorption spectra of molecular models for this substance with the zircon  $\text{ZrSiO}_4$  structure  $\text{ZrSiO}_4$ , which consist of 1–14 formula units. The structure and properties of the considered molecular models were studied by the method of electron density functional theory within both stationary (DFT) and non-stationary (TDDFT) versions with the SBKJC basis set using the PC GAMESS software package. Equilibrium molecular models contain tricoordinate oxygen atoms adjacent to tetracoordinate vanadium atoms and octacoordinate bismuth atoms (some of the bismuth atoms on the cluster surface may have lower coordination numbers). Simple chains of bismuth orthovanadate, which include 1, 2, and 3 formula units of the substance, are too small to reflect the properties of polymorphic modifications of the substance. In model structures formed by closely spaced simple chains, the coordination number of vanadium atoms remains 4, and their length is 1.692–1.723 Å, while bismuth atoms increase the coordination number up to 8 (with the length of the 6 Bi-O bonds increasing to 2.300–2.460 Å and a pair of short contacts of 2.900 Å being added). The energy gap width of these particles decreases, which corresponds to a bathochromic shift of the maxima in the electronic absorption spectra of the models, and maxima appear in the visible range, which correspond to a yellow color, consistent with the experiment. The impurity phase of bismuth orthovanadate in the isostructural environment of colorless zircon was mimicked by a structure containing 14 formula units. The results of the calculations show that the models with highly coordinated bismuth atoms in the center of the cluster have almost the same energy gap values, and narrow bands are present in the corresponding electronic absorption spectra, corresponding to the yellow-orange color, and the dilution of bismuth orthovanadate in the isostructural zircon matrix increases the intensity of the pigment color.*

**Keywords:** *inorganic pigments, bismuth orthovanadate, zircon, cluster, electronic absorption spectra, quantum chemical modeling, electron density functional theory method.*