

嵌套结构新方法计算二维六角离子晶体马德隆常数

周群益¹ 陈传盛² 周丽丽³ 莫云飞⁴ 刘天贵¹

(¹ 湖南大学物理与微电子科学学院, 湖南 长沙 410082;

² 长沙理工大学 材料科学与工程学院, 湖南 长沙 410114;

³ 赣南医学院 医学信息工程学院, 江西 赣州 341000;

⁴ 长沙学院 电子信息与电子工程学院, 湖南 长沙 410022)

摘要 马德隆常数能够反映晶体的物理特性, 但用常规方法计算其值很烦琐。为了简化马德隆常数的计算方法, 发展了单胞嵌套结构计算马德隆常数的新方法, 并利用 Matlab 绘图说明了各级二维六角离子晶体单胞嵌套的形成过程和外层离子的分布规律。研究发现, 根据晶体中的正负离子数, 去除边界效应, 证明了各级离子晶体是电中性的; 同时, 根据外层离子分布规律, 推导出单胞嵌套-外埃夫琴法计算马德隆常数的递推公式, 并利用迭代法计算了二维六角离子晶体多级马德隆常数, 得到了一种计算晶体马德隆常数的简单方法。

关键词 马德隆常数; 嵌套结构; Matlab; 二维六角结构; 埃夫琴法

DOI: 10.27024/j.wlygc.2025.09.06.01

CALCULATING MADELUNG CONSTANTS OF 2-D HEXAGONAL IONIC CRYSTALS WITH A NEW METHOD OF NESTING STRUCTURE

ZHOU Qunyi¹ CHEN Chuansheng² ZHOU Lili³ MO Yunfei⁴ LIU Tianguai¹

(¹ College of Physics and Electronics, Hunan University, Changsha, Hunan 410082;

² College of Materials Science and Engineering, Changsha University of Science and Technology, Changsha, Hunan 410114;

³ School of Medical and Information Engineering, Gannan Medical University, Ganzhou, Jiangxi 341000;

⁴ School of Electronic Information and Electrical Engineering, Changsha University, Changsha, Hunan 410022)

Abstract The Madelung constant can reflect the physical properties of crystals, but its calculation by conventional methods is quite cumbersome. To simplify the calculation of the Madelung constant, a new method based on unit cell nested structure has been developed. Matlab plotting was used to illustrate the formation process of nested unit cells and the distribution pattern of outer ions in two-dimensional hexagonal ionic crystals at various levels. It was found that, according to the number of positive and negative ions in the crystal and by eliminating boundary effects, the ionic crystals at various levels are electrically neutral. Moreover,

收稿日期: 2025-09-06; 修回日期: 2025-10-16; 出版日期: 2026-03-30

基金项目: 湖南省自然科学基金项目(2021JJ50016); 湖南省普通高等学校教学改革研究重点项目(HNJG-20230335); 湖南省学位与研究生教学改革研究项目(2024JGYB179); 湖南省研究生精品课程建设项目和教育部高等学校物理学类专业教学指导委员会教学改革研究项目(JZW-23-GT-13)。

通信作者: 陈传盛, jxccc1934@csust.edu.cn。

引文格式: 周群益, 陈传盛, 周丽丽, 等. 嵌套结构新方法计算二维六角离子晶体马德隆常数[J]. 物理与工程, 2026, 36(2): 101-106.

Cite this article: ZHOU Q Y, CHEN C S, ZHOU L L, et al. Calculating Madelung constants of 2-D hexagonal ionic crystals with a new method of nesting structure[J]. Physics and Engineering, 2026, 36(2): 101-106. (in Chinese)

based on the distribution pattern of outer ions, a recursive formula for calculating the Madelung constant using the nested unit cell-outer Ewald method was derived. The Madelung constant of multi-level two-dimensional hexagonal ionic crystals was calculated using the iterative method, resulting in a simple approach for calculating the Madelung constant of crystals.

Key words Madelung constant; nesting structure; Matlab; two-dimensional hexagonal structure; Evjen method

马德隆常数与晶体中离子空间排列密切相关,它体现晶体中离子(或原子)之间相互作用强度的平均效应。研究马德隆常数有助于理解晶体的电子结构和稳定性,可深入了解晶体热学、光学和声学等性能。研究马德隆常数将对新材料设计和性能优化具有重要的指导意义。

按定义计算马德隆常数,公式相对简单,但需要进行累加运算,其级数收敛很慢,采用单一近似法(如埃夫琴-中性组合法)往往比较烦琐,即使采用现代计算手段也很难进行精确计算。作者以前创造了单胞包裹-外埃夫琴法,用一种六角形单胞通过层层包裹就能形成离子晶体,计算了二维六角离子晶体的马德隆常数^[1]。此法首先构成空心的正负离子相间的六角形单胞,然后通过单胞的包围形成多级埃夫琴晶体。同时,根据外围离子的分布规律,去除边界效应,推导出晶体各级马德隆常数的递推公式。通过迭代方法进行计算,避免了重复计算,提高了马德隆常数的计算效率。

离子晶体能用不同单胞嵌套方法形成,为计算离子晶体的马德隆常数提供了一种全新的思路。但如何有效构建单胞嵌套过程,需要根据不同的晶体结构进行单胞设计。选择的晶胞不同,晶体单胞嵌套的形成过程也不同,晶体外层离子的分布规律发生了改变,导致马德隆常数的计算公式也发生了改变。选择两种不同的单胞(正心单胞和负心单胞),阐述了单胞嵌套方法能形成二维六角晶体,并计算出马德隆常数。这进一步说明离子晶体可通过单胞嵌套方法形成,简化晶体马德隆常数的计算方法,有助于了解二维六角离子晶体(类石墨烯结构)材料的物理性能。

1 二维六角结构晶体的嵌套形成方法

如图1二维六角结构的负心单胞所示,构造一个六角形负心单胞,边长为 a ,中心是负离子,

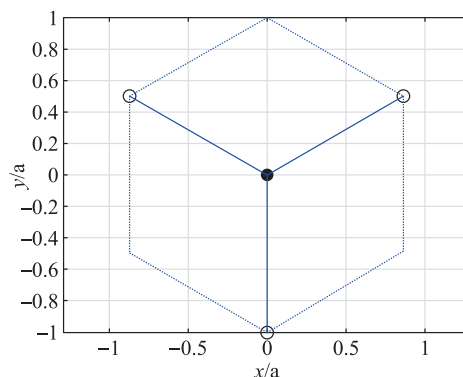


图1 二维六角结构的负心单胞

三个顶点是正离子,一个键的方向向下,单胞内部是电中性的。如图2所示,二维六角结构的正心单胞所示,构造一个六角形正心单胞,边长也为 a ,中心是正离子,三个顶点是负离子,单胞内部也是电中性的。这两种单胞三条键分别平行。

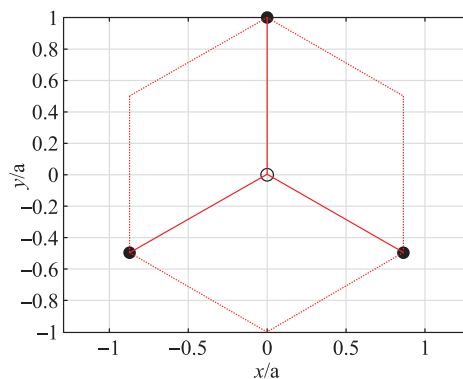


图2 二维六角结构的正心单胞

取负心单胞为中心单胞,作为第1级负心晶体。以3个正离子为中心,嵌套3个正心单胞,就形成第1级正心晶体。上面左右两个正心单胞可当作由下面一个正心单胞旋转 120° 和 240° 形成的,如图3所示。

以第1级正心晶体周边的6个负离子为中心,嵌套6个负心单胞,就形成第2级负心晶体,如图4所示。3个正心单胞外面部分的面积都嵌

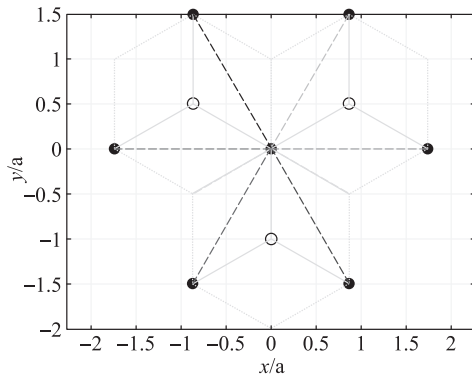


图3 二维六角嵌套结构的第1级正心晶体

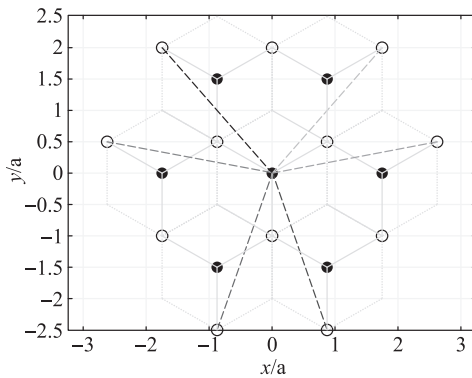


图4 二维六角嵌套结构的第2级负心晶体

入到6个负心单胞之中。6个负心单胞正好包围了中间的负心单胞。下面2个负心单胞旋转 120° 和 240° 就形成上面左右两边的2个负心单胞。

如图5二维六角嵌套结构的第2级正心晶体所示,以第3级负心晶体的9个正离子为中心,嵌套9个正心单胞,就形成第2级正心晶体。9个正心单胞正好包围了中间的3个正心单胞。下面2个正心单胞旋转 120° 和 240° 就形成上面左右两边的2个正心单胞,上面正中的1个正心单胞旋转 120° 和 240° 就形成下面左右两边的1个正心单胞。

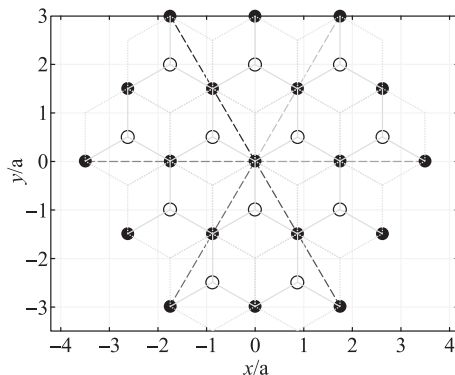


图5 二维六角嵌套结构的第2级正心晶体

如图6所示,以第2级正心晶体周边的12个负离子为中心,嵌套12个负心单胞,就形成第3级负心晶体。12个负心单胞正好包围了内部的负心单胞。下面3个负心单胞旋转 120° 和 240° 就形成上面左右两边的3个负心单胞,上面正中的1个负心单胞旋转 120° 和 240° 就形成下面左右两边的1个负心单胞。

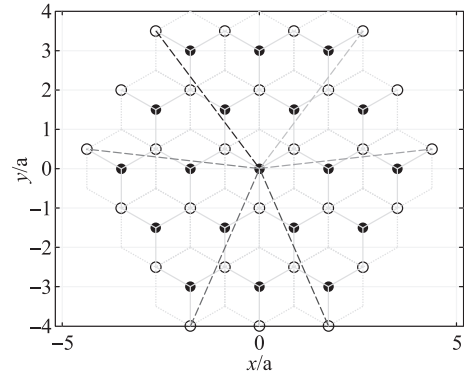


图6 二维六角嵌套结构的第3级负心晶体

设 n 为正整数,对于第 $n-1$ 级负心晶体,在下面附加 n 个负心单胞,在上面填充 $n-2$ ($n>2$)个负心单胞,通过旋转操作,就形成第 n 级负心晶体。对于第 $n-1$ 级正心晶体,在下面附加 n 个正心单胞,在上面填充 $n-1$ ($n>1$)个正心单胞,通过旋转操作,就形成第 n 级正心晶体。

无论哪一级的正负晶体,三条分隔线(虚线)都将离子分为6个三角区域,下三角离子通过旋转 120° 和 240° 形成右上角和左上角的离子,因此,下三角离子就代表了右上角和左上角的离子;上三角离子也通过旋转 120° 和 240° 形成左下角和右下角的离子,因此,上三角离子就代表了左下角和右下角的离子。

2 二维六角嵌套结构离子晶体的电学性质

对于第 n 级负心晶体,边线正离子数为 $3(2n-1)$,全部正离子数为

$$N_n^+ = 3 \times [1 + 3 + 5 + \cdots + (2n-1)] = 3n^2, \quad (n=1, 2, \cdots) \quad (1)$$

对于第 n 级正心晶体,边线负离子数为 $6n$,全部负离子数为

$$\begin{aligned} N_n^- &= 1 + 6 \times (1 + 2 + 3 + \cdots + n) \\ &= 1 + 3n(n+1), \quad (n=1, 2, \cdots) \quad (2) \end{aligned}$$

对于第 n 级负心晶体,下边线有 n 个凸点正离子,上边线有 $n-1$ 个凹点正离子,凸点离子有 $1/3$ 在晶体里面,凹点离子有 $2/3$ 在里面,第 n 级负心晶体内部所包含的净电荷为

$$\Delta N_n^- = N_{n-1}^+ + \frac{1}{3} \times (3n) + \frac{2}{3} \times [3(n-1)] - N_{n-1}^- = 0, \quad (n=1,2,\dots) \quad (3)$$

因此,负心晶体内部总是电中性的。

对于第 n 级正心晶体,上边线有 $n+1$ 个凸点负离子,下边线有 $n-1$ 个凹点负离子,第 n 级正心晶体内部所包含的净电荷为

$$\Delta N_n^+ = N_n^+ - \frac{1}{3} \times [3(n+1)] - \frac{2}{3} \times [3(n-1)] - N_{n-1}^- = 0, \quad (n=1,2,\dots) \quad (4)$$

因此,正心晶体内部也总是电中性的。

3 二维六角嵌套结构的马德隆常数

设一个以整数为自变量的求和函数

$$\alpha^-(n) = \sum_{j=1}^n \left[\sum_{i=-n+0.5(j+1)}^{n-0.5(j+1)} \frac{1}{\sqrt{3i^2 + (-1.5j+0.5)^2}} + \sum_{i=-n+0.5j}^{n-0.5j} \frac{1}{\sqrt{3i^2 + (1.5j-1)^2}} \right], \quad (n=1,2,\dots) \quad (5a)$$

这是第一个累加法的公式,第一项是负心晶体下半平面的正离子对马德隆常数的贡献,第二项是上半平面的正离子对马德隆常数的贡献。再设一个以自变量为整数的求和函数

$$\alpha^+(n) = -2 \left[\frac{1}{\sqrt{3}} \sum_{i=1}^n \frac{1}{i} + \sum_{j=1}^n \sum_{i=-n+0.5j}^{n-0.5j} \frac{1}{\sqrt{3i^2 + (1.5j)^2}} \right], \quad (n=1,2,\dots) \quad (5b)$$

这是第二个累加法的公式,第一项是正心晶体水平轴线上的负离子对马德隆常数的贡献,第一项是上下平面的负离子对马德隆常数的贡献。

对于第 n 级埃夫琴负心晶体,所有离子对马德隆常数的贡献为

$$\alpha_n^- = \alpha^-(n) + \alpha^+(n-1), \quad (n=1,2,\dots) \quad (6a)$$

对于第 n 级埃夫琴正心晶体,所有离子对马德隆常数的贡献为

$$\alpha_n^+ = \alpha^+(n) + \alpha^-(n), \quad (n=1,2,\dots) \quad (6b)$$

两式是累加法的递推公式。当 n 比较小时,用两式计算比较快捷,但是,当 n 比较大时,如果要从 1 到 n 进行计算,就会产生大量的重复计算,浪费计算时间。

所有离子对马德隆常数的贡献为

$$\alpha_n^- = \alpha_{n-1}^+ + \alpha_n^{+U} + \alpha_n^{+D}, \quad (n=1,2,\dots; \alpha_0^+ = 0) \quad (7)$$

这是第一个累加法的递推公式,其意义是不断嵌套新的单胞,形成新的边线离子,累加所有离子对马德隆常数的贡献。这种方法称为嵌套法。以下三角凸点为代表的正离子对马德隆常数的贡献为

$$\alpha_n^{+D} = 3 \sum_{i=-0.5(n-1)}^{0.5(n-1)} \frac{1}{\sqrt{3i^2 + (-1.5n+0.5)^2}}, \quad (n=1,2,\dots) \quad (8a)$$

以上三角边线凹点为代表的正离子的贡献为

$$\alpha_n^{+U} = 3 \sum_{i=-0.5n+1}^{0.5n-1} \frac{1}{\sqrt{3i^2 + (1.5n-1)^2}}, \quad (n=1,2,\dots) \quad (8b)$$

由于边线凸点离子有 $1/3$ 在晶体里面,凹点离子有 $2/3$ 在里面,所以,第 n 级负心晶体的埃夫琴法的马德隆常数为

$$\beta_n^- = \alpha_{n-1}^+ + \frac{1}{3} \alpha_n^{+D} + \frac{2}{3} \alpha_n^{+U}, \quad (n=1,2,\dots; \alpha_0^+ = 0) \quad (9a)$$

埃夫琴法又称为内埃夫琴法. 利用式(7),上式可化为

$$\beta_n^- = \alpha_n^- - \frac{2}{3} \alpha_n^{+D} - \frac{1}{3} \alpha_n^{+U}, \quad (n=1,2,\dots) \quad (9b)$$

这是外埃夫琴法的公式,是对累加法的修正。边线离子的外面部分对马隆常数只有负面贡献,可当作表面效应,外埃夫琴法就是通过消除表面效应,从而计算马德隆常数的方法。

对于第 n 级埃夫琴正心晶体,所有离子对马德隆常数的贡献为

$$\alpha_n^+ = \alpha_n^- + \alpha_n^{-U} + \alpha_n^{-D}, \quad (n=1,2,\dots) \quad (10)$$

这是第二个累加法的递推公式。以下三角凹点为代表的负离子的贡献为

$$\alpha_n^{-D} = -3 \sum_{i=-0.5n-1}^{0.5n-1} \frac{1}{\sqrt{3i^2 + (-1.5n)^2}}, \quad (n=1,2,\dots) \quad (11a)$$

以上三角边线凸点为代表的负离子的贡献为

$$\alpha_n^{-U} = -3 \sum_{i=-0.5n}^{0.5n} \frac{1}{\sqrt{3i^2 + (1.5n)^2}}, \quad (n=1,2,\dots) \quad (11b)$$

第 n 级正心晶体的埃夫琴法的马德隆常数为

$$\beta_n^+ = \alpha_n^- + \frac{2}{3}\alpha_n^{-D} + \frac{1}{3}\alpha_n^{-U}, \quad (n=1,2,\dots) \quad (12a)$$

利用式(10),上式可化为

$$\beta_n^+ = \alpha_n^+ - \frac{1}{3}\alpha_n^{-D} - \frac{2}{3}\alpha_n^{-U}, \quad (n=1,2,\dots) \quad (12b)$$

将单胞嵌套法和外埃夫琴法结合起来的方法称为单胞嵌套-外埃夫琴法。

当整数趋于无穷大时, β_n^- 和 β_n^+ 没有相同的极限。对于整个晶体,可用平均值表示有效马德隆常数

$$\beta_n = \frac{1}{2}(\beta_n^+ + \beta_n^-), \quad (n=1,2,\dots) \quad (13)$$

当 n 趋于无穷大时, β_n 趋于 α 。

4 计算结果

根据递推公式和外埃夫琴法公式设计 Matlab 程序^[2],可在计算机上计算马德隆常数。

如图 7 二维六角结构的累加法的各级马德隆常数所示,二维六角结构的负心晶体和正心晶体的累加法的马德隆常数 α_n^- 和 α_n^+ 都是单调增加的,但是它们的极限不同。负心晶体的表面是正离子,正心晶体的表面是负离子,由于表面不同,所以产生了两个不同的马德隆常数。它们平均值 α_n 也是单调增加的。 α_n 将较慢慢地趋于马德隆常数 α 。

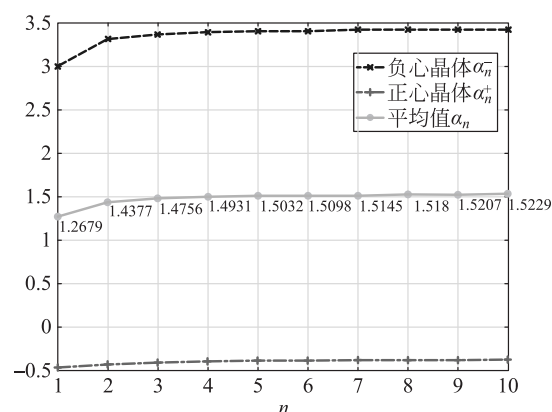


图 7 二维六角结构的累加法的各级马德隆常数

如图 8 所示,二维六角结构负心晶体的 β_n^- 是单调增加的,正心晶体和 β_n^+ 是单调减小的,它们趋于同一极限 α 。 β_n^- 和 β_n^+ 的平均值 β_n 也是增加的,比 α_n 更快地趋于极限 α 。当 n 比较大时, β_n 的多位数字如表 1 所示。当 $n=10000$ 时, $\beta_n = 1.542219720742688$ 。黄仕华^[3]等的计算结果是 1.5422197。由此可见此法计算马德隆常数要

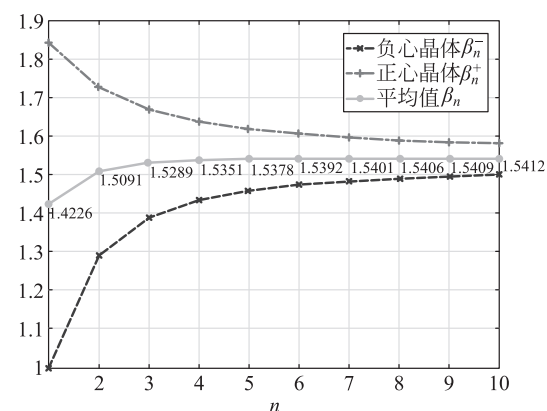


图 8 二维六角结构埃夫琴法的各级马德隆常数

表 1 二维六角离子嵌套结构的埃夫琴法的各级马德隆常数

n	β_n	n	β_n	n	β_n
10	1.541188502259276	100	1.542210030557421	1000	1.542219625412771
20	1.541970559646553	200	1.542217307502277	2000	1.542219697641602
30	1.542110259281693	300	1.542218649997909	3000	1.542219711012048
40	1.542158507574922	400	1.542219119227866	4000	1.542219715691581
50	1.542180682220764	500	1.542219336257413	5000	1.542219717857341
60	1.542192674607937	600	1.542219454097021	6000	1.542219719033447
70	1.542199883763391	700	1.542219525128804	7000	1.542219719742287
80	1.542204552452651	800	1.542219571220858	8000	1.542219720201518
90	1.542207747902679	900	1.542219602816040	9000	1.542219720516842
				10000	1.542219720742688

精确一些。邱为钢^[4]用解析式计算的马德隆常数为 1.5422197217065, 与此法计算的小数点后面 8 位数字相同。对于同一个整数 n , 通过嵌套的晶体包含的离子数较少, 马德隆常数要收敛得慢一些。当 n 更大时, 由于累积了较多的误差, 通过单胞嵌套所计算的马德隆常数也很难达到更高的精度。不过, 在没有解析式, 或者在很难实现单胞包围的离子晶体中, 采用单胞嵌套计算马德隆常数是一种简单有效的方法。

在计算机上计算, 当 $n=8000$ 时, 仅需要 1 秒左右的时间, 即可计算小数点后面 8 位精确数字, 远小于黄仕华等所耗费 10 小时的时间。

5 结论

应用两种单胞嵌套的思想, 构造了二维六角离子的晶体, 并阐述了二维六角结构晶体的嵌套形成方法。推导了累加法的马德隆常数公式, 得出了累加法的递推公式, 获得了外埃夫琴法计算马德隆常数的公式, 得到了多级累加法和埃夫琴法的马德隆常数。通过嵌套方法成功计算二维六角结构晶体的马德隆常数, 说明了单胞嵌套更具有通用性, 将对于构建更加复杂三维六角结构晶体的嵌套结构的形成和马德隆常数的计算具有重

要意义。

参 考 文 献

- [1] 周群益, 侯兆阳, 莫云飞, 等. 二维六角离子晶体的包裹结构和马德隆常数的迭代计算[J]. 衡阳师范学院学报, 2019, 40(3): 24-28.
ZHOU Q Y, HOU Z Y, MO Y F, et al. Wrapped Structure and Calculation of Madelung Constant of 2-D Hexagonal Iron Crystal[J]. Journal of Hengyang Normal University, 2019, 40(3): 24-28. (in Chinese)
- [2] 周群益, 侯兆阳, 刘让苏. MATLAB 可视化大学物理学[M]. 北京: 清华大学出版社, 2011.
ZHOU Q Y, HOU Z Y, LIU R S. MATLAB Visualization for University Physics[M]. Beijing: Press of Tsinghua University, 2011. (in Chinese)
- [3] 黄仕华, 徐晶晶. 二维三角离子晶体马德隆常数的计算[J]. 浙江师范大学学报(自然科学版), 2007, 30(3): 282-286.
HUANG S H, XU J J. The calculation of Madelung constant in the two-dimensional trigonal ion crystal[J]. Journal of Zhejiang Normal University (Nature Science), 2007, 30(3): 282-286. (in Chinese)
- [4] 邱为钢. 两维离子晶体的马德隆常数[J]. 大学物理, 2016, 35(4): 19-21.
QIU W G. The Madelung constant of two-dimensional ion crystal[J]. College Physics, 2016, 35(4): 19-21. (in Chinese)