

· 研究论文 ·

AB/B二元共混对面心立方球状结构稳定作用的理论研究

杨 桢 黄朝金 刘美娇*

(浙江理工大学化学与化工学院 浙江省高分子材料表面与界面科学重点实验室 杭州 310018)

摘 要 密堆积结构, 由于同时存在四面体与八面体空隙, 导致其在纯AB两嵌段共聚物中稳定相区非常狭窄, 而且研究表明, 简单AB两嵌段共聚物中稳定的密堆积球状结构只有六角密堆(HCP)排列方式. 本工作利用自洽平均场理论计算方法研究AB/B共混体系相行为, 发现该共混方法能有效拓宽密堆积球状结构的稳定相区间; 并且发现当加入的B均聚物的含量和链长增加到一定值时, 面心立方(FCC)相比HCP相更稳定. 结果表明, AB/B共混体系中B均聚物的含量和链长增加, 有利于促进B嵌段与B均聚物的“局域相分离”, 从而导致了球状相畴和晶胞尺寸相对更大的FCC结构的形成. 该研究为实验上制备类似的具有特殊功能的纳米结构提供了理论指导.

关键词 嵌段共聚物; 自组装; 密堆积结构; 共混; 自洽平均场理论

引用: 杨桢, 黄朝金, 刘美娇. AB/B二元共混对面心立方球状结构稳定作用的理论研究. 高分子学报, 2026, 57(7), 1580–1593.

Citation: Yang, Z.; Huang, C. J.; Liu, M. J. Theoretical study on stabilizing face-centered cubic spheres via AB/B binary blends. *Acta Polymerica Sinica* (in Chinese), 2026, 57(7), 1580–1593.

嵌段共聚物, 因其能够通过微相分离过程自组装形成周期有序的纳米结构, 在过去的几十年间受到了广泛的关注^[1–3]. 这些纳米结构在光子晶体、纳米光刻、传感器以及药物缓释载体等方面具有重要应用价值^[4–8]. 嵌段共聚物中最简单是AB两嵌段共聚物^[9], 其自组装行为, 在过去的理论计算和实验研究的共同努力下取得深入的理解. 自组装主要受两种嵌段的体积分数(f), 分离程度(χN , 其中 χ 为2种嵌段的Flory-Huggins相互作用参数, N 为聚合物链的统计链段数), 和它们之间的构象不对称性(e)的影响. 对于构象对称, 即柔顺性相同的简单两嵌段共聚物, 目前已报道的热力学稳定的结构有: 层状相(lamellae, L), 2种双连续相(double gyroid (DG), 和Fddd), 六角排列的柱状相(cylinders, C), 以及2种球状相(spheres, S). 其中, 2种球状相包含体心立方

排列(body-centered cubic, BCC)和六角密堆排列(hexagonal close packing, HCP) 2种方式^[10,11].

我们知道对于球体的空间堆砌问题, 存在两种极端的排列方式. 其中一种是完全由熵效应主导的硬球堆积^[12,13], 该类球不能发生形变, 通常采用密堆积(close packing, CP)晶格方式堆砌; 另外一种开尔文提出的等体积气泡填充, 该类球可以发生形变, 属于纯粹由界面能控制的极限情况, 倾向于采用总表面积最小的Frank-Kasper A15晶格的堆积方式^[14]. 而嵌段共聚物的自组装行为, 同时受以上2种效应控制, 自组装形成的球状结构的形变能力也介于上述2种球之间, 所以其堆积方式更为复杂也更加丰富. 研究嵌段共聚物自组装形成球状相的机理, 一方面因为该体系是一个典型的软物质体系, 为研究软物质球的堆砌问题提供了很好的模型, 有助于探索新型晶

2026-02-02收稿, 2026-03-31录用, 2026-06-15网络出版.

基金项目: 国家自然科学基金(基金号 22373086).

* 通信联系人, E-mail: mjliu@zstu.edu.cn

doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2026.26029; CSTR: 32057.14.GFZXB.2026.7597

体结构; 另一方面其自组装形成晶体结构的特征尺寸约为10~100 nm, 也称为“介观”晶体, 能填补传统无机晶体(0.1~1 nm)和胶体晶体(0.1~1 μm)之间的尺寸空隙, 并且该尺寸还可以通过改变聚合度来灵活调控, 从而能有效拓展嵌段共聚物的应用范围. 因此, 目前越来越多研究通过设计嵌段共聚物体系^[15~22]来探索新的球状结构.

自然界中等体积球的密堆积方式, 根据不同堆积层之间球心的位置关系分为: HCP型(以abab...堆叠, 见图1(a)), 面心立方(face-centered cubic, FCC型, 以abcabc...堆叠, 见图1(b))、双六角密堆积(double hexagonal close packing, D-HCP型, 以abacabac...堆叠), 三方九层密堆积(Sm型, 以ababcbac...堆叠), 以及随机六角密堆积(random hexagonal close packing, R-HCP, 以abacbacba...堆叠). 但是这些密堆积型中, 最密堆积方式只有HCP和FCC 2种, 它们的堆积密度都为0.74. 已有研究表明, 最密堆积结构在高熵合金^[23~26]、催化^[27~30]和工程材料^[31~35]等领域展现出优异性能. 例如, 具有FCC结构的Cantor合金在20 K的极低温环境下仍能保持良好的韧性, 因而适用于液氢/液氧的储存和运输等领域^[36]; 而具有HCP结构的五元铂族金属高熵合金(RuRhPdPtIr)凭借其强协同电子效应, 在碱性析氢反应中表现出卓越的催化活性和耐久性^[29]. 也有研究表明, 当材料中同时存在FCC与HCP两种密堆积结构时, 二者能产生协同效应, 有效阻碍位错滑移与堆积层错的扩展, 从而显著提升材料的屈服强度与抗蠕变性能. 例如, FCC层与HCP层梯度位错堆砌的304不锈钢(GDS 304-SS)具有高强度和抗棘轮的性能^[37].

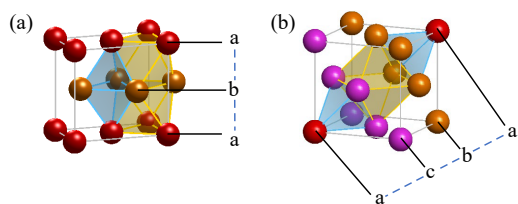


Fig. 1 Schematic diagram illustrating the tetrahedral (transparent blue) and octahedral (transparent yellow) voids in the HCP structure (a) and the FCC structure (b).

这2种最密堆积结构中, 球以外的空隙都包含四面体空隙(tetrahedral voids, TVs)和八面体空隙(octahedral voids, OVs), 只不过它们的分布

方式并不相同. 如图1所示, 在HCP中, TVs和OVs各自连通穿梭在不同的堆积层间; 而在FCC结构中, 每个OV周围分布着8个TV, 它们各自并不连通. 已有研究表明, 在硬球堆积中, 因为FCC型堆积中TVs和OVs的空间分布更均匀, 单个球的平动熵比HCP的高 $10^{-3} k_B$, 因而更稳定^[38]. 然而, 在构象对称的简单AB两嵌段共聚物中, 稳定的球状结构主要是BCC, 只有在无序(disorder, Dis)相附近很窄的区域内出现了HCP相, 并没有观察到FCC结构^[39].

对于简单AB两嵌段共聚物形成的球状结构, 一般是短的(A)嵌段形成球状相畴, 与之相连的长的(B)嵌段填充在相应相畴的Wigner-Seitz晶胞内除球畴以外的剩余空间, 即球冠的空间, 如图2所示. 对于B嵌段来说, 更希望形成曲率均匀的球冠, 以减少A和B相畴的界面能. 这时, 体系会选择配位数高, 即Wigner-Seitz晶胞更接近球形的BCC结构来弥补熵的损失. 前面也提及到FCC和HCP结构中, 包含小的TVs和大的Ovs 2种空隙, 在这2种空隙中B嵌段将受到不同程度的拉伸, 会引起额外的拉伸能, 从而导致体系能量偏高, 变得不稳定. 但是当AB两嵌段共聚物的A嵌段很短时, A嵌段从B基底中分离出来的能力较弱, 所以部分A嵌段会被B嵌段拉进球冠中, 这样就可以缓解B嵌段的过度拉伸, 维持体系稳定^[40], 这就是HCP结构能在Dis相附近的很

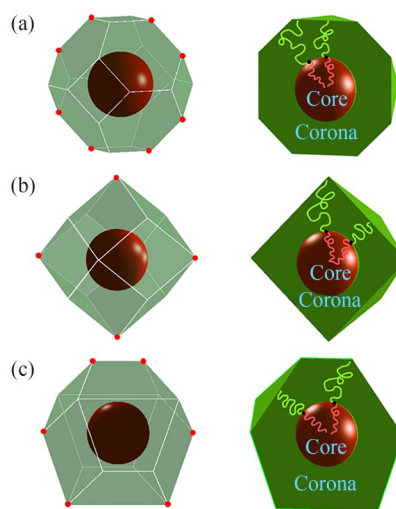


Fig. 2 The Voronoi cells of (a) BCC, (b) FCC, and (c) HCP structures, respectively; on the right are the corresponding cross-sectional views along the plane marked by the red dots, as well as schematics showing the distribution of the A-block (red) and B-block (green).

窄相区域内稳定存在的原因. 然而, 密堆积球状相区极为狭窄, 实验上难以通过精确调控聚合物的体积分数获得该结构, 因此, 如何获得参数空间显著的密堆积结构, 是一个值得深入探究的问题.

目前, 拓宽密堆积球状稳定相区域的方法主要分为2种策略. 第一种策略是聚焦于分子设计层面, 即设计AB型拓扑结构复杂的嵌段共聚物体系; 第二种则侧重于调控体系组成, 即利用嵌段共聚物共混的方法. 在这两种策略中, 前者可以在AB两嵌段共聚物的基础上引入另外一个长度不同的A嵌段, 即形成 A_1 与 A_2 嵌段不对称的 A_1BA_2 三嵌段共聚物^[41]. Matsen发现在 A_1 与 A_2 嵌段长度比为0.13~0.26时的 A_1BA_2 三嵌段共聚物中, HCP的稳定相区间明显增加. 这是因为该体系中较长的 A_2 链段能分离出来形成球状相畴, 而较短的 A_1 嵌段很容易被B嵌段拉进基底中, 即填充至球冠中, 缓解堆积受挫从而稳定HCP密堆积结构. 后来实验上, Gan等^[42]也在对应的体系中观察到HCP结构. 另外类似的一种设计方法是, 在AB两嵌段共聚物的B嵌段上, 接枝长度相同的另外一个A嵌段, 即 ABA_T 型嵌段共聚物, 其中接枝的A嵌段将B嵌段分割成 B_1 和 B_2 两嵌段, 其长度比为 τ , 可以通过调节 τ 值来调节分子链的拓扑结构. Jiang等发现在适当的 τ (0.2~0.5)值时, 也预测到稳定HCP结构^[43]. 该设计原理是, 利用长短不同的B嵌段分别填充远端的OVs空隙和近端的TVs空隙, 来缓解B嵌段均匀填充基底时的不均匀拉伸引起的堆积受挫, 从而稳定HCP结构. 然而, 由于FCC和HCP 2种密堆积结构的自由能非常接近, 该研究只考虑了HCP结构, 未考虑FCC结构的稳定性. 最近, Tian等^[44]进一步探究了该 ABA_T 型嵌段共聚物体系, 发现在适当 τ_A 和 τ_B 的情况下, FCC比HCP结构更稳定. 同样, 在AB两嵌段共聚物的基础上继续增加拓扑结构的复杂性, 变成多嵌段聚合物时, Xie等^[45]和Zhao等^[46]也预测到了稳定区间显著的HCP和FCC结构. 这些研究基本上是利用AB型多嵌段共聚物中构象不一致的同种类(A或B)嵌段在聚集结构中的不均匀分布, 即“局域相分离”^[47]的机理来稳定密堆积结构的.

相比于设计拓扑链复杂的嵌段共聚物, 利用简单嵌段共混的方法在丰富自组装结构上更经

济、有效. 根据前面介绍的FCC和HCP 2种密堆积结构中存在TVs和OVs 2种空隙的特点, 可以设计简单的 A_1B_1/B_2 二元共混体系, 利用2种长度不同的B嵌段来填充不同的空隙, 从而实现该类密堆积结构. 例如, 实验上Chen等^[48]利用小角X射线散射(SAXS)在PEO-*b*-PB两嵌段共聚物与PB均聚物共混体系中, 观测到了HCP结构的特征衍射峰. 后来他们对该PEO-*b*-PB/PB共混体系和PEO-*b*-PB/PEO共混体系进行多次升温 and 降温处理, 发现在温度降低的过程中密堆积结构中的错层概率随着温度的降低而升高, 同时也发现HCP结构是最终的热力学稳定相^[49]. 此外, Takagi等^[50]在PB-*b*-PCL/PB共混体系也发现通过调控PB均聚物含量和分子量, 同样可以获得HCP结构, 并且发现调控均聚物含量时还可以实现HCP结构向FCC结构的转变. 但是, 最近Xie等^[51]利用自洽平均场理论(self-consistent field theory, SCFT)计算方法研究AB两嵌段共聚物与亲B嵌段的C均聚物共混体系, 即AB/C体系时, 发现在无序相附近稳定的密堆积结构也只有HCP堆积方式; 而只有在该体系中再加入一定量的亲A嵌段的D均聚物, 即变为AB/C/D共混体系时, 才发现在无序相附近, 既存在稳定的HCP相, 也存在FCC相.

因此, 一个重要的问题是, 一定要在三元共混体系中才能稳定FCC结构吗? 根据HCP与FCC结构中TVs和OVs 2种空隙分布不同的特点, 应该可以通过设计2种长度不同的基底嵌段来调控这2种密堆积结构的稳定性. 所以, 我们设计了简单 A_1B_1/B_2 二元共混体系, 主要探究加入的 B_2 均聚物的含量和链长对2种密堆积结构稳定性的影响. 我们选取在研究嵌段共聚物自组装热力学平衡态上较成熟的SCFT方法, 来探究这两种密堆积结构的形成机理.

1 模型与方法

假设 A_1B_1/B_2 共混体系是由 n_1 条 A_1B_1 两嵌段共聚物链和 n_2 条 B_2 均聚物链组成的二元共混物, 其总体积为 V . A_1B_1 两嵌段共聚物总的统计链段数为 N , 其中 A_1 嵌段和 B_1 嵌段的链段数为分别为 N_{A1} 和 N_{B1} , 体积分数分别为 f_{A1} 和 f_{B1} , 满足 $N_{A1} + N_{B1} = N$ 和 $f_{A1} + f_{B1} = 1$. B_2 均聚物的链段数为 $N_{B2} = \gamma N$, γ 是用来衡量2种链的相对长度的物

理量. 假设共混体系是不可压缩的, 并且所有链段都具有相同的库恩长度 b 和链段数密度 ρ_0 , 则有: $n_1N + n_2\gamma N = V\rho_0$ 和 $\phi_1 = n_1N/V\rho_0$ (ϕ_1 为共混体系中 A_1B_1 两嵌段共聚物的含量).

关于嵌段共聚物混合物在正则系综或巨正则系综下的自洽平均场理论在此前文献中已有详细地阐述^[47,52]. 在此, 我们仅列出该 A_1B_1/B_2 二元共混体系在巨正则系综下的主要的自洽场方程组. 在巨正则系综统计下, 共混体系中聚合物链的数量 n_1 和 n_2 是由化学势 μ_1 和 μ_2 调控的. 在不可压缩性条件下, 只有一个化学势是独立的. 为计算方便, 我们设置 $\mu_1=0$, 并以 μ_2 作为控制变量. 在给定温度 T 时, A_1B_1/B_2 共混体系的自由能表达式为:

$$\frac{NF}{V\rho_0k_B T} = -Q_1 - z_2 Q_2 + \frac{1}{V} \int d\mathbf{r} \{ \chi N \phi_A(\mathbf{r}) \phi_B(\mathbf{r}) - w_A(\mathbf{r}) \phi_A(\mathbf{r}) - w_B(\mathbf{r}) \phi_B(\mathbf{r}) - \eta(\mathbf{r}) [1 - \phi_A(\mathbf{r}) - \phi_B(\mathbf{r})] \} \quad (1)$$

其中, k_B 是波尔茨曼常数; $z_2 = \exp(\mu_2/k_B T)$ 表示活度; $\phi_A(\mathbf{r})$ 和 $\phi_B(\mathbf{r})$ 分别为 A 和 B 链段的密度; $\eta(\mathbf{r})$ 表示施加 $\phi_A(\mathbf{r}) + \phi_B(\mathbf{r}) = 1$ 不可压缩性约束的拉格朗日乘子; Q_1 和 Q_2 分别是 A_1B_1 两嵌段共聚物和 B_2 均聚物在平均场 $w_A(\mathbf{r})$ 和 $w_B(\mathbf{r})$ 作用下的单链配分函数, 满足:

$$Q_1 = \int d\mathbf{r} q_1(\mathbf{r}, s) q_1^\dagger(\mathbf{r}, s) \quad (2)$$

$$Q_2 = \int d\mathbf{r} q_2(\mathbf{r}, s) q_2^\dagger(\mathbf{r}, s) \quad (3)$$

这里 $q_i(\mathbf{r}, s)$ 和 $q_i^\dagger(\mathbf{r}, s)$ ($i=1,2$) 分别是 A_1B_1 两嵌段共聚物和 B_2 均聚物的末端链段的传播函数, 满足修正的扩散方程:

$$\frac{\partial q_1(\mathbf{r}, s)}{\partial s} = \nabla^2 q_1(\mathbf{r}, s) - w(\mathbf{r}, s) q_1(\mathbf{r}, s) \quad (4)$$

$$-\frac{\partial q_1^\dagger(\mathbf{r}, s)}{\partial s} = \nabla^2 q_1^\dagger(\mathbf{r}, s) - w(\mathbf{r}, s) q_1^\dagger(\mathbf{r}, s) \quad (5)$$

$$\frac{\partial q_2(\mathbf{r}, s)}{\partial s} = \nabla^2 q_2(\mathbf{r}, s) - w(\mathbf{r}, s) q_2(\mathbf{r}, s) \quad (6)$$

因为均聚物链的 2 个自由端是等价的, 所以 $q_2^\dagger(\mathbf{r}, \gamma-s) = q_2(\mathbf{r}, s)$. 其中 $w(\mathbf{r}, s) = w_K(\mathbf{r})$ ($K=A, B$), s 的取值范围: 对于 A_1B_1 两嵌段共聚物为 $s \in [0, 1]$, 对于 B_2 均聚物为 $s \in (0, \gamma)$. 传播函数的初始条件为 $q_1(\mathbf{r}, 0) = q_2(\mathbf{r}, 0) = 1$ 和 $q_1^\dagger(\mathbf{r}, 1) = 1$. 将自由能公式分别对 $\phi_K(\mathbf{r})$ 和 $w_K(\mathbf{r})$ ($K=A, B$) 取极小值, 得到以下方程组:

$$w_A(\mathbf{r}) = \chi N \phi_B(\mathbf{r}) + \eta(\mathbf{r}) \quad (7)$$

$$w_B(\mathbf{r}) = \chi N \phi_A(\mathbf{r}) + \eta(\mathbf{r}) \quad (8)$$

$$\phi_A(\mathbf{r}) = \int_0^{f_{A1}} ds q_1(\mathbf{r}, s) q_1^\dagger(\mathbf{r}, s) \quad (9)$$

$$\phi_B(\mathbf{r}) = \int_{f_{A1}}^1 ds q_1(\mathbf{r}, s) q_1^\dagger(\mathbf{r}, s) + z_2 \int_0^\gamma ds q_2(\mathbf{r}, s) q_2^\dagger(\mathbf{r}, \gamma-s) \quad (10)$$

在巨正则系综中, B_2 均聚物的浓度 (ϕ_2) 与它的配分函数 (Q_2) 和 z_2 满足如下共轭关系

$$\phi_2 = z_2 \gamma Q_2 \quad (11)$$

以上 SCFT 方程的求解过程, 选取 A_1B_1 两嵌段共聚物的无扰均方回旋半径 (R_g), $R_g = N^{1/2}b/\sqrt{6}$, 为长度单位. 计算过程中控制空间离散度小于 $0.15R_g$, 链段离散 $\Delta s \leq 0.01$. 采用伪谱法求解扩散方程, 并使用 Anderson 共混迭代方法加速收敛^[39,53-55].

2 结果与讨论

此前, Xie 等^[51]研究 AB 两嵌段共聚物与亲 B 嵌段的 C 均聚物共混体系时, 发现在调控共混参数 A 嵌段的体积分数 (f_A)、B 嵌段相对于 A 嵌段的构象不对称性 (ϵ)、A 嵌段与 B 嵌段 (和 C 嵌段) 的相互作用 ($\chi_{AB}N$ 和 $\chi_{AC}N$)、以及加入的 C 均聚物的含量 (ϕ_2) 时, 稳定的密堆积结构只有 HCP 相, 而且该结构的稳定性还很大程度上受 ϵ 影响, 但并未预测到稳定的 FCC 结构.

为了更深入探究简单共混体系中密堆积结构的自组装机理, 特别是 FCC 结构与 HCP 结构的相对稳定性, 我们选取简单的 A_1B_1/B_2 共混体系. 该共混体系可控参数很多, 我们固定一些对 FCC 和 HCP 结构相对稳定性影响不是很明显的参数, 例如假设 2 种嵌段的构象不对称性相等, 即 $\epsilon_A = \epsilon_B$. 另外我们知道, 对于简单的 AB 两嵌段共聚物而言, 当分离强度达到或超过中等强度时, 其相行为随嵌段体积分数的变化基本不变. 因此, 我们选取中等分离强度, $\chi N = 30$, 作为代表, 探究向 4 种典型的 A_1B_1 两嵌段共聚物中, 即 f_{A1} 分别取 0.5, 0.34, 0.24, 0.18 分别对应于 L, DG, C 和 BCC 相时, 加入 B_2 均聚物, 系统分析加入的 B_2 均聚物的含量 ϕ_2 和相对链长 N_{B2}/N_{B1} , 对密堆积结构稳定性的影响. 我们知道, 利用 SCFT 构建相关的相图时, 备选结构的选取对相图的准确性影响很大. 对于该 A_1B_1/B_2 共混体系,

备选结构主要包括简单 A_1B_1 两嵌段共聚物的稳定结构,除此之外我们还考虑了交替的密堆积结构(D-HCP),这些结构的密度图如图3所示.利用巨正则系综下的SCFT方法计算了4组 A_1B_1/B_2 共混体系的相图,如图4所示.

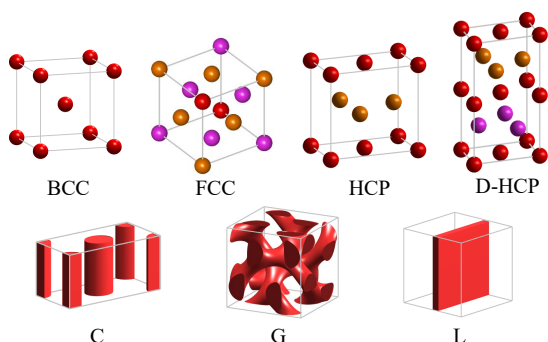


Fig. 3 Density plots of the candidate ordered phases considered in the current study. For clarity, in the FCC, HCP, and D-HCP close packing structures, the spheres arranged on a, b, and c layers are shown in red, tan, and purple colors, respectively.

图4相图的一个显著特点是:当共混体系形成球状相时,密堆积结构(包括HCP和FCC)的稳定相区域比较明显.我们知道,在纯的 AB 两嵌段共聚物中,球状相区主要由BCC结构主导,HCP结构仅能在无序相附近的很窄区域内稳定存在.相比之下,该共混体系中,密堆积结构的稳定相区比BCC结构的稳定区间更宽.其原因是,共混体系中 B_2 均聚物与 B_1 嵌段发生了如图5(a)所示的“局域相分离”,即 B_1 嵌段倾向于分布在A球附近,而 B_2 均聚物则富集在离A球较远空间.如图5(b)所示的HCP结构中的 $(1\bar{1}02)$ 平面,即紫色透明平面中 B_1 和 B_2 嵌段的不均匀分布(见图5(c1)和5(c2))也证实了这一“局域相分离”现象.这样的分布能有效地缓解纯 A_1B_1 两嵌段共聚物体系在形成密堆积结构时, B_1 嵌段填充两种空隙时引起的不均匀拉伸.

针对BCC结构和密堆积结构的稳定性,Chen等^[56]通过实验研究了构象对称的PEO-*b*-PB

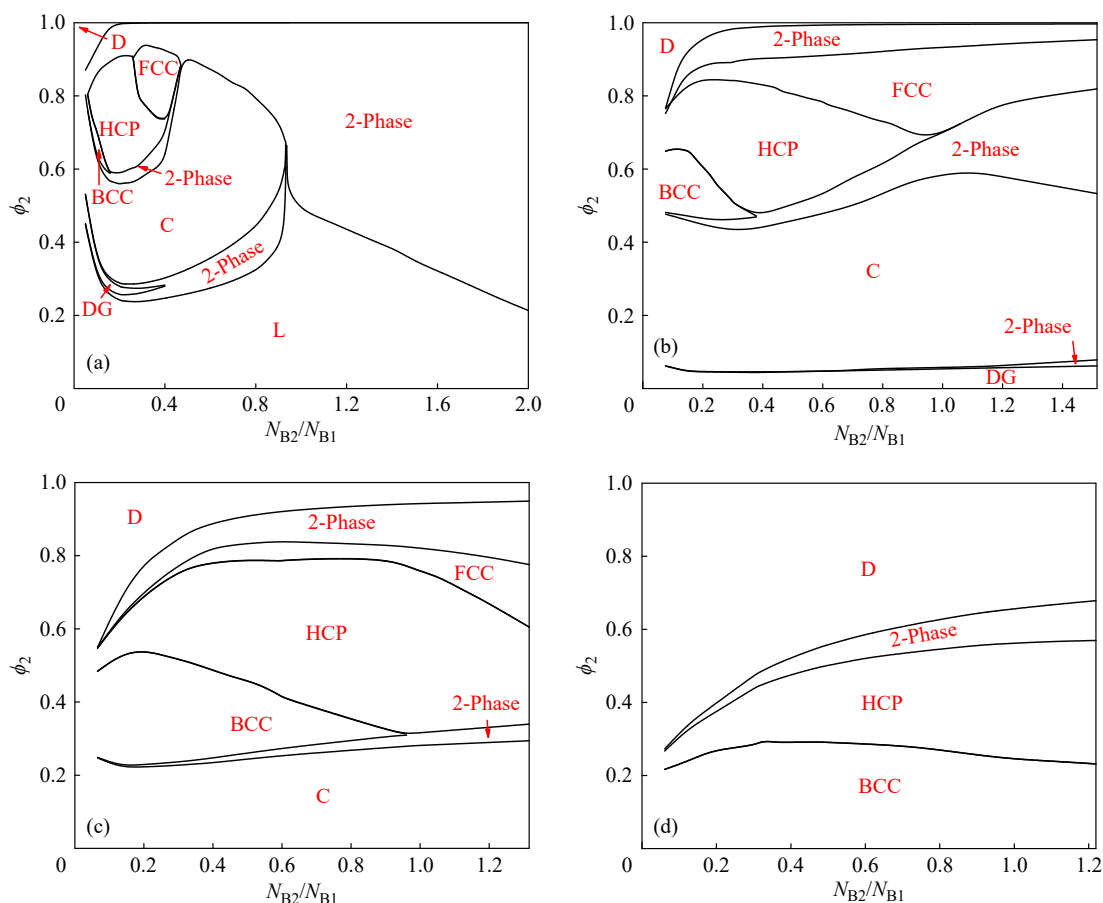


Fig. 4 Phase diagrams of the A_1B_1/B_2 blends with respect to the chain length (N_{B2}/N_{B1}) and concentration (ϕ_2) of the added B_2 homopolymer for fixed $\chi N = 30$, where the volume fraction of the A_1 block in the pure A_1B_1 diblock copolymer corresponds to: (a) $f_{A1} = 0.5$, (b) $f_{A1} = 0.34$, (c) $f_{A1} = 0.24$ and (d) $f_{A1} = 0.18$.

(poly(ethylene oxide)-block-poly(1,2-butadiene))两嵌段共聚物体系, 发现在无序相附近 HCP 结构确实比 BCC 结构更稳定. 他们指出, 在无序相附近, 因为 PEO 嵌段很短, 形成球冠的 PB 嵌段的构象熵对总能量的贡献更突出. 当 PEO 嵌段形成 HCP 球状相时, 球表面到相应的 Voronoi 晶胞边

界的距离, 相比于形成 BCC 结构的更均一, 这有利于降低体系的熵损失. 为验证这一观点, 我们计算了纯 AB 两嵌段共聚物在形成不同球状结构时的自由能及其各贡献项(包括界面能和熵能)随 A 嵌段体积分数的变化情况(见图 6(a1)和 6(a2)). 其中界面能和熵能的表达式分别为:

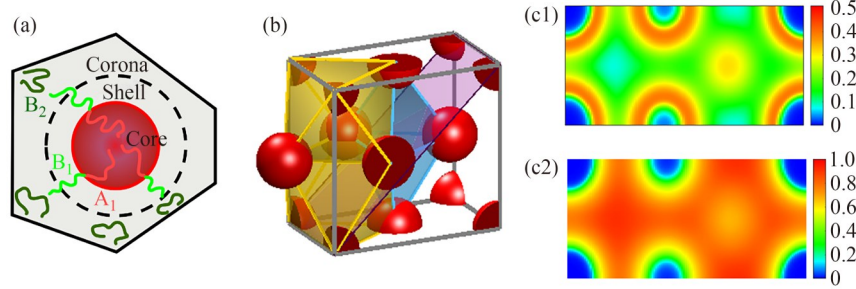


Fig. 5 The HCP structure formed in the A_1B_1/B_2 blends with fixed $f_{A1}=0.34$, $N_{B2}/N_{B1}=0.3$ and $\phi_2=0.65$: (a) schematic of the distribution of A_1 , B_1 and B_2 blocks within the Voronoi cell of the HCP lattice; (b) density plot of the HCP structure along with illustrations of the tetrahedral (transparent blue) and octahedral (transparent yellow) voids. (c1) and (c2) show the density distribution profiles of the B_1 block and the B_2 homopolymer, respectively, along with the $(1\bar{1}02)$ crystalline plane, indicated by the transparent purple plane in (b).

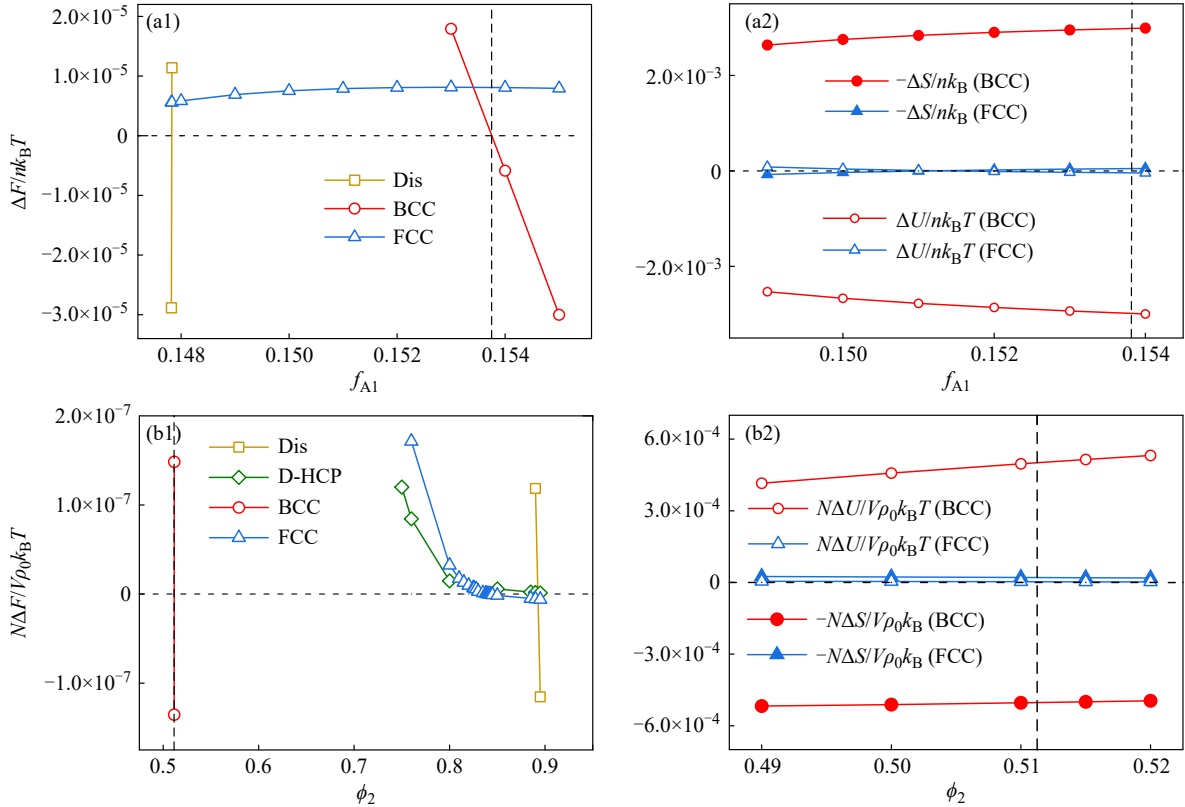


Fig. 6 Free energy and free energy contributions relative to the HCP phase: (a1) free energy differences between various spherical phases and the disordered phase in pure A_1B_1 diblock copolymers as a function of the volume fraction of A_1 block (f_{A1}); (a2) interfacial energy and entropic energy differences among the three spherical phases. (b1) free energy difference between various spherical phases and the disordered phase in the A_1B_1/B_2 blends as a function of ϕ_2 ; (b2) interfacial energy and entropic energy differences among the three spherical phases, along the line of $N_{B2}/N_{B1}=0.3$ in Fig. 4(b). The vertical dashed line indicates the phase transition point between HCP and BCC.

$$\frac{U}{nk_B T} = \frac{1}{V} \int d\mathbf{r} \chi N \phi_A(\mathbf{r}) \phi_B(\mathbf{r}) \quad (12)$$

$$-\frac{S}{nk_B} = -\ln Q - \frac{1}{V} \int d\mathbf{r} [w_A(\mathbf{r}) \phi_A(\mathbf{r}) + w_B(\mathbf{r}) \phi_B(\mathbf{r})] \quad (13)$$

从图上可以看出,密堆积结构的熵能比BCC的更占优势.而在 A_1B_1/B_2 共混体系中,BCC结构与密堆积结构的熵能和界面能的关系,跟纯AB两嵌段共聚物体系的相反,如图6(b1)和6(b2)所示.因为共混体系中 B_2 均聚物与 B_1 嵌段的“局域相分离”机制,一方面缓解了形成HCP结构时的 B_1 嵌段的不均匀拉伸,即降低HCP结构的构象熵能;另一方面可以减少形成密堆积结构时,A嵌段被拉伸到基底中^[40],即降低密堆积结构的界面能,所以出现了2种结构的自由能贡献跟纯体系相反的情况.这同时也导致了共混体系中,BCC结构与密堆积结构的能量差异,相比于纯两嵌段共聚物体系变得更微弱.

图4中另一显著特点是,在图4(a)~4(c)的相图中,即纯 A_1B_1 两嵌段共聚物中 $f_{A1}=0.5, 0.34$

和0.24时,当共混体系中的 ϕ_2 超过一定值或 B_2 均聚物链长较长(即 N_{B2}/N_{B1} 较大)时,FCC结构取代HCP结构成为稳定相.接下来我们同样从不同的自由能贡献上来分析这2种密堆积结构的相对稳定性.对于 A_1B_1/B_2 共混体系来说,其自由能的贡献和纯AB两嵌段共聚物体系类似,同样包括界面能和熵能2部分.其中界面能的表达式和方程(12)类似,只不过,这时界面能(U)可以具体化成2部分,包括 A_1 嵌段与 B_1 嵌段之间的界面能(U_{A1B1})和 A_1 嵌段与 B_2 均聚物之间的界面能(U_{A1B2}).其熵能表达式与方程(13)略有些差异,具体为:

$$-\frac{NS}{V\rho_0 k_B} = -\phi_1 \ln Q_1 - \frac{\phi_2}{\gamma} \ln Q_2 - \frac{1}{V} \int d\mathbf{r} [w_A(\mathbf{r}) \phi_A(\mathbf{r}) + w_B(\mathbf{r}) \phi_B(\mathbf{r})] \quad (14)$$

以 $f_{A1}=0.34$ 和 $N_{B2}/N_{B1}=0.3$ 为例,其不同自由能的贡献如图7所示.从图中可以看出,当 ϕ_2 含量不是很高的情况下,2种密堆积结构的界面能和熵能关系和纯AB两嵌段共聚物的相同,但是

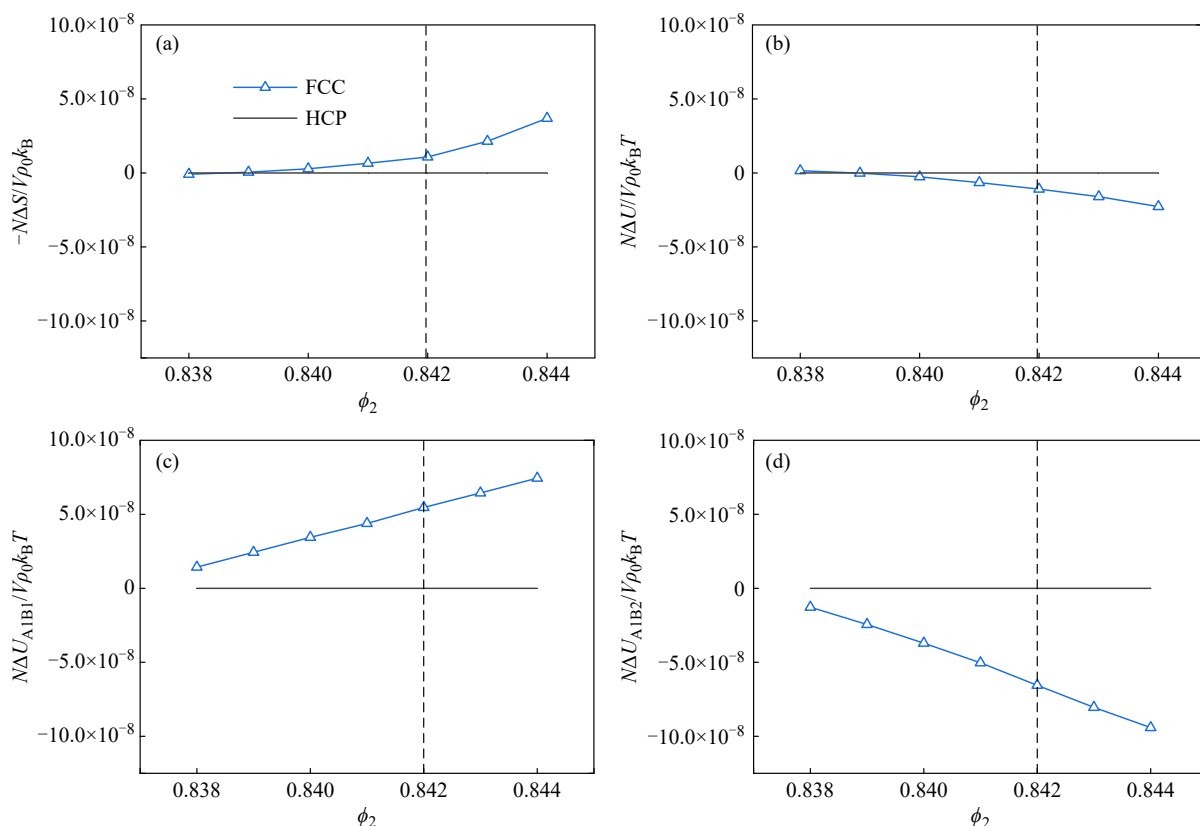


Fig. 7 For fixed $f_{A1}=0.34$ and $N_{B2}/N_{B1}=0.3$, the different free energy contributions between FCC and HCP phase as a function of ϕ_2 : (a) entropic energy, (b) total interfacial energy, (c) interfacial energy between A_1 and B_1 blocks, and (d) interfacial energy between A_1 blocks and B_2 homopolymers. The vertical dashed line indicates the phase transition point between HCP and BCC along increasing ϕ_2 .

随着 ϕ_2 增加到一定程度时, 界面能和熵能的大小关系发生了翻转, 特别是 ϕ_2 较大时 FCC 结构相比于 HCP 结构的界面能越来越占优势, 其中 A_1 嵌段与 B_2 均聚物界面能占主导. 这说明 B_2 均聚物的空间分布对这2种密堆积结构的稳定性起关键的作用.

因此, 我们统计了这2种密堆积结构的球体积(v_A)和球中心到最近邻八面体空隙之间的距离(d)随 ϕ_2 变化情况, 如图8所示. 其中, 球的体积是根据 A 嵌段的空间密度 $\phi_A(r)=0.5$ 的等值面作为球体边界, 利用 Mesh 函数计算三维曲面包围的体积计算出来的. 我们知道随着 ϕ_2 增加的过程, A 组分的含量是在减少的, A 球的尺寸大小

也随之减小. 但从图上可以看出, 随着 ϕ_2 增加的过程 FCC 结构中球尺寸始终比 HCP 的要大一点, 在相转变附近两者之间的尺寸差异最小. 当然 A 球的尺寸大小除了受 A 嵌段的体积分数影响之外, 还受晶胞尺寸的影响. 密堆积结构中, 晶胞尺寸的大小会影响到 A 球到最近邻八面体空隙之间的距离. 如图8(d)所示, 随着 ϕ_2 的变化, 2种密堆积结构中的 d 值大小关系会发生反转. 总的来说, 当 ϕ_2 增加到一定值后, FCC 结构中的球体大小和晶胞参数均略大于 HCP 结构, 这样有助于减少 A_1 嵌段与 B_2 均聚物之间的接触. 因此, 如图7(d)所示, $U_{A_1B_2}$ 界面能越来越占优势, 从而使 FCC 结构变得更加稳定.

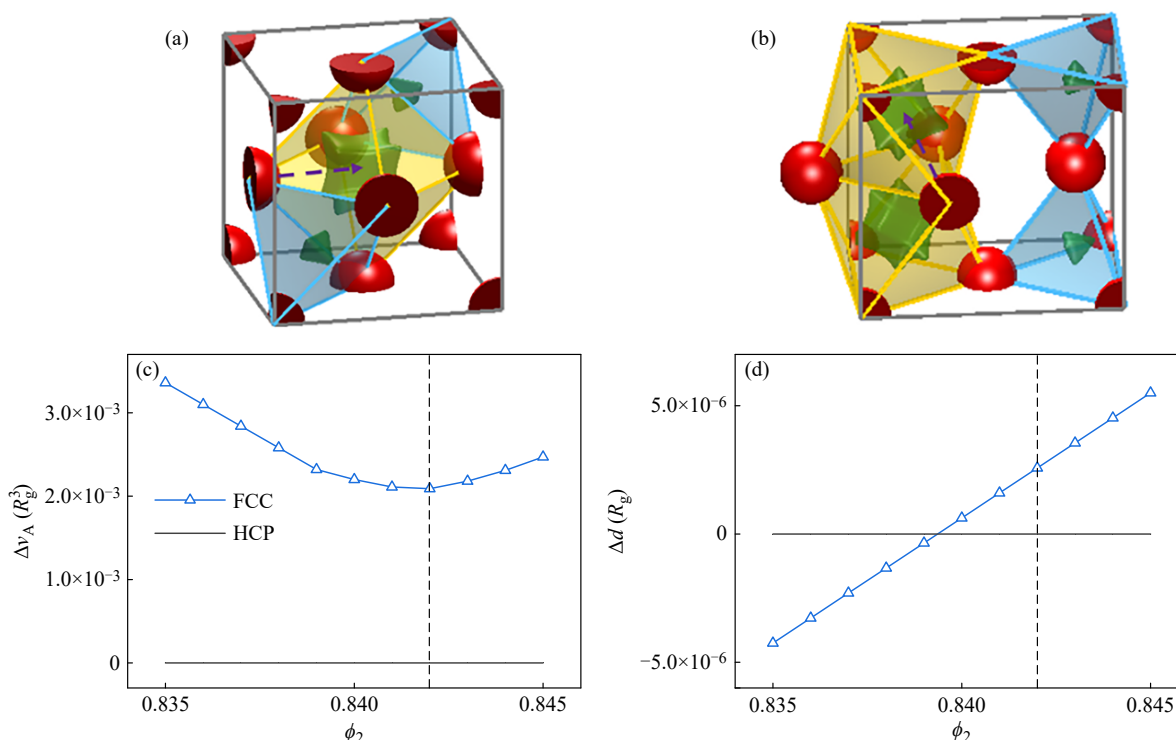


Fig. 8 The density plots of (a) FCC and (b) HCP structures formed in the A_1B_1/B_2 blends with fixed $f_{A1}=0.34$, $N_{B2}/N_{B1}=0.3$, and $\phi_2=0.865$. For clarity, the isosurfaces of the A_1 blocks and B_2 homopolymers are chosen as $I_{A1}=0.5$ and $I_{B2}=0.978$, respectively. (c) The difference of the A-block domain sizes (Δv_A), calculated by the isosurfaces of $I_{A1}=0.5$; (d) The difference of distance from the center of A-block domain to the center of the nearest octahedral void (Δd), between the two close-packed structures as a function of ϕ_2 , where the HCP structure chosen as the reference. The vertical dashed line represents the phase transition point of HCP and FCC phase.

另外从图4的相图中也可以看出, 当加入的 B_2 均聚物的长度增加时, 也会导致密堆积结构由 HCP 相转变为 FCC 相. 接下来我们仍然以 $f_{A1}=0.34$ 为例, 来分析2种密堆积结构之间的转变机理. 如图9所示, 当固定 B_2 均聚物含量为 $\phi_2=0.75$ 时, 虽然各种嵌段的含量不变, 但是可以看出,

与 $N_{B2}/N_{B1}=0.4$ 相比, 在 $N_{B2}/N_{B1}=1.0$ 的情况下, 有更多的 B_1 嵌段倾向于靠近 A 相畴, 而与此同时, 更多的 B_2 均聚物则远离 A 相畴分布. 这和前面分析的增加 B_2 均聚物含量对2种密堆积结构的调控机制相似. 此外, 改变均聚物的链长时, 2种密堆积结构中的球的尺寸和晶胞尺寸大小关

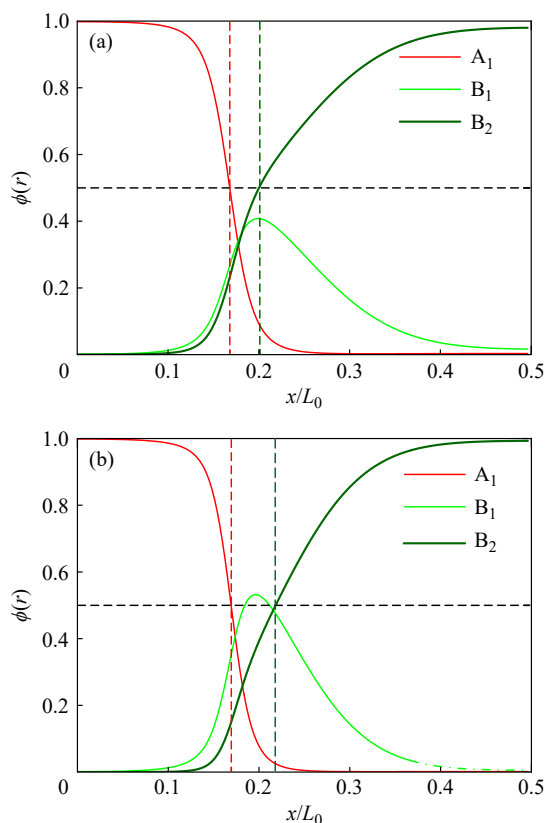


Fig. 9 Volume-fraction distribution of A_1 , B_1 , and B_2 blocks along the face-center to body-center direction in the FCC unit cell, for fixed $f_{A1}=0.34$, $\phi_2=0.75$, and varying: (a) $N_{B2}/N_{B1}=0.4$, (b) $N_{B2}/N_{B1}=1.0$, L_0 represents the period of the FCC structure. The vertical red and blue dashed lines are used to clarify the positions of the aggregates of the A_1 block and B_2 block within the unit cell, as reflected by $\phi(r)=0.5$.

系如图 10 所示, 与图 8 的规律相似, 即增加 B_2 均聚物链长, 晶胞参数更大的 FCC 结构变得更稳定. 同样, 也可以从如图 11 所示的自由能贡献曲线可以看出, A_1 嵌段与 B_2 均聚物之间的界面能 (U_{A1B2}), 对稳定 FCC 结构起关键的作用. 这说明, 当加入的 B_2 均聚物含量或长度比较大时,

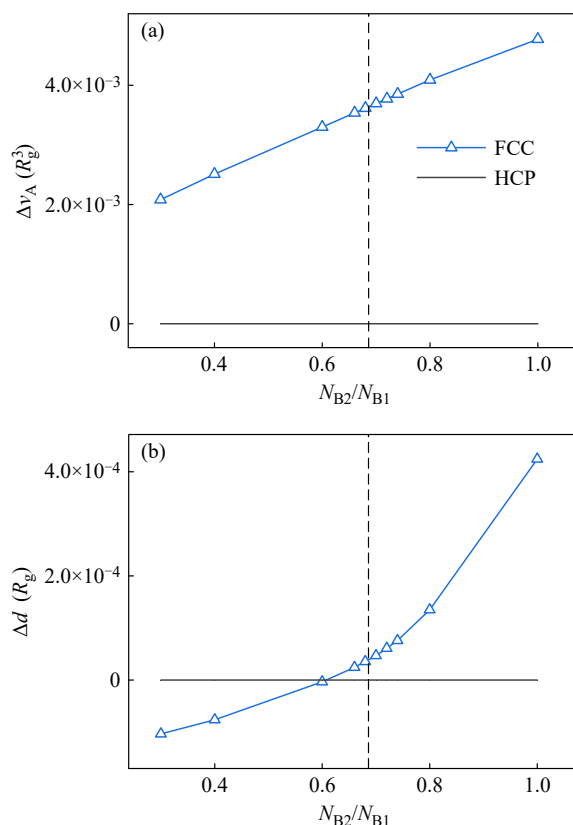
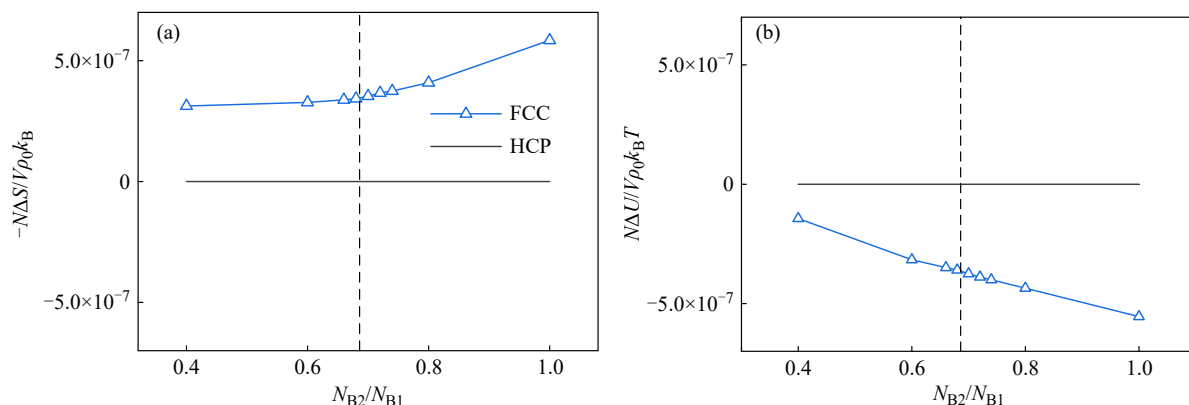


Fig. 10 For fixed $f_{A1}=0.34$ and $\phi_2=0.75$, (a) the difference of the A-block domain sizes (Δv_A), and (b) the difference of distance from the center of A-block domain to the center of the nearest octahedral void (Δd), between the two close-packed structures as a function of N_{B2}/N_{B1} , where the HCP structure chosen as the reference. The vertical dashed line represents the phase transition point of HCP and FCC phase.

B_2 均聚物与 B_1 嵌段的局域相分离更明显, 因此共混体系中的 A_1B_1 两嵌段共聚物的拉伸能影响被削弱, 这时 A 嵌段聚集成的球, 类似于“硬球”, 更倾向于排列成 FCC 晶格方式.

此外, 考虑到嵌段共聚物共混的方法能获得纯体系中不能稳定的新结构^[57-59], 这里也考虑了



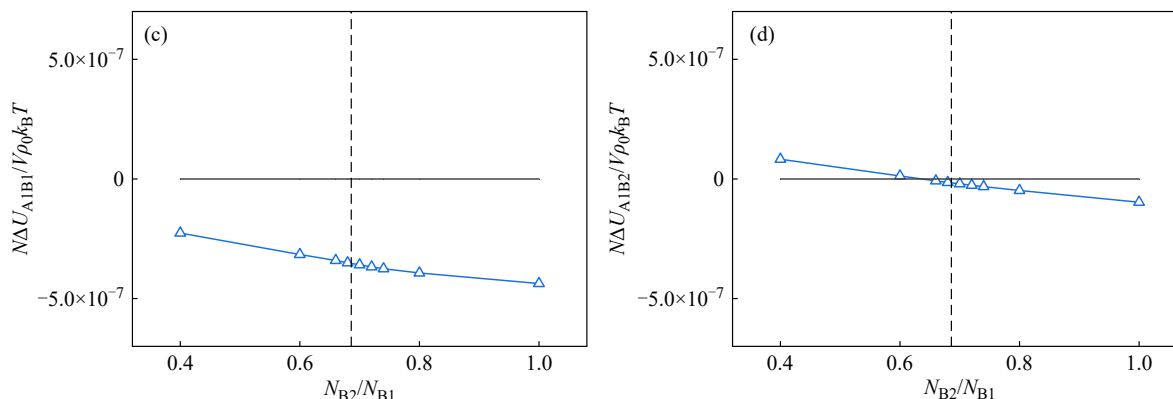


Fig. 11 For fixed $f_{A1}=0.34$ and $\phi_2=0.75$, the different free energy contributions between FCC and HCP phase as a function of N_{B2}/N_{B1} : (a) entropic energy; (b) total interfacial energy; (c) interfacial energy between the A_1 and B_1 blocks; and (d) interfacial energy between the A_1 blocks and the B_2 homopolymers. The vertical dashed line represents the phase transition point of HCP and FCC along increasing N_{B2}/N_{B1} .

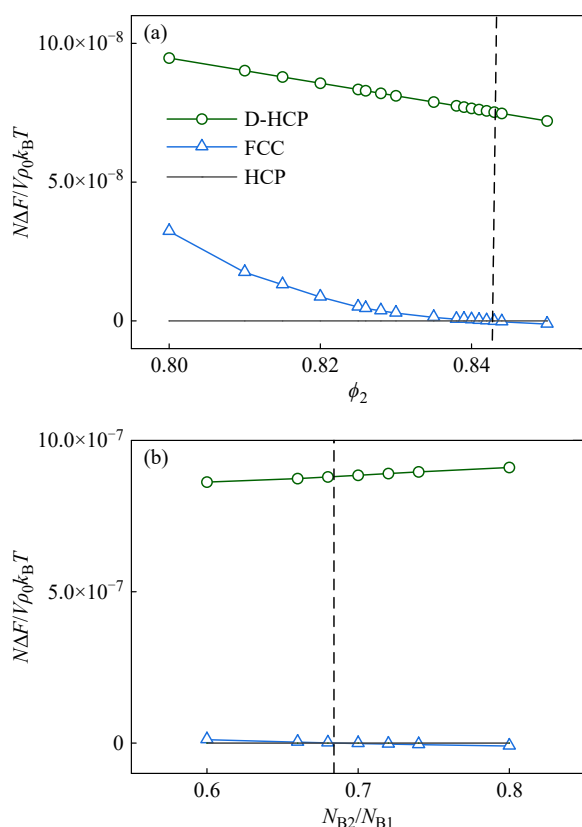


Fig. 12 The free energies of the close-packed spherical phases relative to the HCP phase in the A_1B_1/B_2 blends with fixed $f_{A1}=0.34$: and (a) $N_{B2}/N_{B1}=0.3$ and varying ϕ_2 ; (b) $\phi_2=0.75$ and varying N_{B2}/N_{B1} . The vertical dashed line represents the phase transition point of HCP and FCC phase.

FCC和HCP的混合密堆积结构,如D-HCP结构.如图12所示,在调整 ϕ_2 和 N_{B2}/N_{B1} 情况下,D-HCP结构的能量都比FCC和HCP的要高,说明该共

混体系中稳定的密堆积结构只有FCC和HCP 2种排列方式.

3 结论

基于自洽场理论,系统探究了 A_1B_1/B_2 共混体系的自组装相行为,重点关注了密堆积结构的稳定相区以及面心立方(FCC)相的稳定机理.通过构建关于 A_1B_1 两嵌段共聚物的体积分数(f_{A1})、加入的 B_2 均聚物浓度(ϕ_2)及其相对链长(N_{B2}/N_{B1})的一系列相图,发现 B_2 均聚物的引入能诱导密堆积结构的形成,并在宽范围内取代了纯AB两嵌段共聚物中占主导地位的BCC球状相.实现这一结构转变的关键机制在于, B_2 均聚物能选择性地填充密堆积结构的远端空隙,有效缓解了纯 A_1B_1 体系中因 B_1 嵌段不均匀拉伸导致的结构不稳定性.

另外,发现在 $f_{A1}=0.5, 0.34$ 和 0.24 时,当共混体系中加入的均聚物浓度 ϕ_2 或链长 N_{B2}/N_{B1} 较高时,密堆积相由HCP转变为FCC.分析其原因是,随 B_2 均聚物浓度 ϕ_2 或链长 N_{B2}/N_{B1} 的增加, B_2 均聚物与 B_1 嵌段的局域相分离趋势加剧.由此形成的具有更大球尺寸和晶格参数的FCC结构,能有效地减少 A_1 嵌段与 B_2 嵌段的接触,从而赋予界面能 U_{A1B2} 更大的优势,促使FCC结构变的更稳定.该共混策略突破了纯 A_1B_1 两嵌段共聚物体系难以形成稳定FCC相的局限,为制备类似的具有特殊功能的纳米结构的研究提供了理论指导.

REFERENCES

- 1 Bates, F. S.; Fredrickson, G. H. Block copolymers: designer soft materials. *Phys. Today*, **1999**, 52(2), 32–38.
- 2 Bates, C. M.; Bates, F. S. 50th Anniversary perspective: block polymers: pure potential. *Macromolecules*, **2017**, 50(1), 3–22.
- 3 Kim, J. K.; Yang, S. Y.; Lee, Y.; Kim, Y. Functional nanomaterials based on block copolymer self-assembly. *Prog. Polym. Sci.*, **2010**, 35(11), 1325–1349.
- 4 Urbas, A. M.; Maldovan, M.; DeRege, P.; Thomas, E. L. Bicontinuous cubic block copolymer photonic crystals. *Adv. Mater.*, **2002**, 14(24), 1850–1853.
- 5 Phillip, W. A.; Dorin, R. M.; Werner, J.; Hoek, E. M. V.; Wiesner, U.; Elimelech, M. Tuning structure and properties of graded triblock terpolymer-based mesoporous and hybrid films. *Nano Lett.*, **2011**, 11(7), 2892–2900.
- 6 Ruiz, R.; Kang, H. M.; Detcheverry, F. A.; Dobisz, E.; Kercher, D. S.; Albrecht, T. R.; de Pablo, J. J.; Nealey, P. F. Density multiplication and improved lithography by directed block copolymer assembly. *Science*, **2008**, 321(5891), 936–939.
- 7 Crossland, E. J. W.; Kamperman, M.; Nedelcu, M.; Ducati, C.; Wiesner, U.; Smilgies, D. M.; Toombes, G. E. S.; Hillmyer, M. A.; Ludwigs, S.; Steiner, U.; Snaith, H. J. A bicontinuous double gyroid hybrid solar cell. *Nano Lett.*, **2009**, 9(8), 2807–2812.
- 8 文蔚, 刘鹏祥, 郭玉蓉, 赵敏, 李良志, 高龙成. 嵌段共聚物自组装诱导微量离子基团构筑高密度通道阵列. *高分子学报*, **2026**, 57(2), 522–529.
- 9 Matsen, M. W.; Schick, M. Stable and unstable phases of a diblock copolymer melt. *Phys. Rev. Lett.*, **1994**, 72(16), 2660–2663.
- 10 Leibler, L. Theory of microphase separation in block copolymers. *Macromolecules*, **1980**, 13(6), 1602–1617.
- 11 Tyler, C. A.; Morse, D. C. Orthorhombic fddd network in triblock and diblock copolymer melts. *Phys. Rev. Lett.*, **2005**, 94(20), 208302.
- 12 Dolbnya, I. P.; Petukhov, A. V.; Aarts, D. G. A. L.; Vroege, G. J.; Lekkerkerker, H. N. W. Coexistence of RHCP and FCC phases in hard-sphere colloidal crystals. *Europhys. Lett.*, **2005**, 72(6), 962–968.
- 13 Sanchez-Burgos, I.; Sanz, E.; Vega, C.; Espinosa, J. R. FCC vs. HCP competition in colloidal hard-sphere nucleation: on their relative stability, interfacial free energy and nucleation rate. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2021**, 23(35), 19611–19626.
- 14 Rivier, N. Kelvin’s conjecture on minimal froths and the counter-example of Weaire and Phelan. *Philos. Mag. Lett.*, **1994**, 69(5), 297–303.
- 15 Xu, Z. W.; Dong, Q. S.; Li, W. H. Architectural design of block copolymers. *Macromolecules*, **2024**, 57(5), 1869–1884.
- 16 He, W. P.; Wang, F.; Qiang, Y. C.; Pan, Y. C.; Li, W. H.; Liu, M. J. Asymmetric binary spherical phases self-assembled by mixing AB diblock/ABC triblock copolymers. *Macromolecules*, **2023**, 56(2), 719–729.
- 17 Zhao, F. M.; Dong, Q. S.; Li, Q. Y.; Liu, M. J.; Li, W. H. Emergence and stability of exotic “binary” HCP-type spherical phase in binary AB/AB blends. *Macromolecules*, **2022**, 55(22), 10005–10013.
- 18 Liu, M. J.; Li, W. H.; Qiu, F.; Shi, A. C. Stability of the Frank-Kasper σ -phase in BABBC linear tetrablock terpolymers. *Soft Matter*, **2016**, 12(30), 6412–6421.
- 19 Matsen, M. W. Effect of architecture on the phase behavior of AB-type block copolymer melts. *Macromolecules*, **2012**, 45(4), 2161–2165.
- 20 Watanabe, M.; Asai, Y.; Suzuki, J.; Takano, A.; Matsushita, Y. Frank-Kasper A15 phase formed in AB_n block-graft copolymers with large numbers of graft chains. *Macromolecules*, **2020**, 53(22), 10217–10224.
- 21 Bates, M. W.; Lequeieu, J.; Barbon, S. M.; Lewis, R. M. III; Delaney, K. T.; Anastasaki, A.; Hawker, C. J.; Fredrickson, G. H.; Bates, C. M. Stability of the A15 phase in diblock copolymer melts. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **2019**, 116(27), 13194–13199.
- 22 Xie, N.; Liu, M. J.; Deng, H. L.; Li, W. H.; Qiu, F.; Shi, A. C. Macromolecular metallurgy of binary mesocrystals via designed multiblock terpolymers. *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, 136(8), 2974–2977.
- 23 Zhang, W. R.; Liaw, P. K.; Zhang, Y. Science and technology in high-entropy alloys. *Sci. China Mater.*, **2018**, 61(1), 2–22.
- 24 Hsu, W. L.; Tsai, C. W.; Yeh, A. C.; Yeh, J. W. Clarifying the four core effects of high-entropy materials. *Nat. Rev. Chem.*, **2024**, 8(6), 471–485.
- 25 Liu, J.; Guo, X.; Lin, Q.; He, Z.; An, X.; Li, L.; Liaw, P. K.; Liao, X.; Yu, L.; Lin, J.; Xie, L.; Ren, J.; Zhang, Y. Excellent ductility and serration feature of metastable CoCrFeNi high-entropy alloy at extremely low temperatures. *Sci. China Mater.*, **2019**, 62(6), 853–863.

- 26 Li, Z. Z.; Zhao, S. T.; Ritchie, R. O.; Meyers, M. A. Mechanical properties of high-entropy alloys with emphasis on face-centered cubic alloys. *Prog. Mater. Sci.*, **2019**, 102, 296–345.
- 27 Lin, F. X.; Luo, H.; Li, L.; Lv, F.; Chen, Y. Y.; Zhang, Q. H.; Han, X. C.; Wang, D. W.; Li, M. G.; Luo, Y.; Wang, K.; Gu, L.; Wang, Q.; Zhao, X. X.; Luo, M. C.; Guo, S. J. Synthesis of isolated Ru-O₃ sites on hexagonal close-packed intermetallic penta-metallene for hydrogen oxidation electrocatalysis. *Nat. Synth.*, **2025**, 4(3), 399–409.
- 28 Zhang, X. J.; Wang, C. C.; Jiang, G. X.; Cheng, C.; Zheng, J.; Guo, Y. M.; Tian, H.; Zhang, J.; Hao, C. Y.; Cheng, Z. X. Stable hexagonal close-packed CoRu/C nanocrystals for highly efficient hydrogen oxidation electrocatalysis. *ACS Nano*, **2025**, 19(46), 40279–40288.
- 29 Hu, T. H.; Wu, C. Y.; He, Z. Y.; Chen, Y.; Hsu, L. C.; Pao, C. W.; Lin, J. T.; Chang, C. W.; Lin, S. C.; Osmundsen, R.; Casaleña, L.; Lin, K. H.; Zhou, S.; Yang, T. H. Unconventional hexagonal close-packed high-entropy alloy surfaces synergistically accelerate alkaline hydrogen evolution. *Adv. Sci.*, **2025**, 12, 2409023.
- 30 Chen, L.; Zhang, Z. H.; Li, P. H.; Luo, H. Z.; Li, C. C.; Pan, S. H.; Huang, W. H.; Pao, C. W.; Yang, H.; Hu, Z. W.; Shao, Q. Two-dimensional metastable-phase nickel hexagonal nanosheets for highly-performance electrochemical acetone hydrogenation. *Nat. Commun.*, **2026**, 17, 1111.
- 31 Wang, R. L.; Habib, E.; Zhu, X. X. Application of close-packed structures in dental resin composites. *Dent. Mater.*, **2017**, 33(3), 288–293.
- 32 Zhang, T.; Tong, Y. B.; Pan, C.; Pei, J.; Wang, X. M.; Liu, T.; Yin, B. L.; Wang, P.; Gao, Y.; Tong, L. M.; Yang, W. Challenging the ideal strength limit in single-crystalline gold nanoflakes through phase engineering. *Nat. Commun.*, **2025**, 16, 926.
- 33 Huang, J. L.; Li, Z.; Duan, H. H.; Cheng, Z. Y.; Li, Y. D.; Zhu, J.; Yu, R. Formation of hexagonal-close packed (HCP) rhodium as a size effect. *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, 139(2), 575–578.
- 34 Hong, J. H.; Luo, N.; Zhang, Z. M.; Zhang, L.; Zhang, G. H.; Ye, L. J.; Ray, S. S.; Li, Y. J. Regulated orientation and exfoliation of flaky fillers by close packing structures in polymer composites for excellent thermal conduction and EMI shielding. *Compos. Part B Eng.*, **2024**, 275, 111357.
- 35 He, Z. F.; Guo, Y. X.; Sun, L. F.; Yan, H. L.; Guan, X. J.; Jiang, S.; Shen, Y. F.; Yin, W.; Zhao, X. L.; Li, Z. M.; Jia, N. Interstitial-driven local chemical order enables ultrastrong face-centered cubic multicomponent alloys. *Acta Mater.*, **2023**, 243, 118495.
- 36 Lu, G. F.; Su, J.; Zhu, H. M. Cold energy storage in a packed bed with novel structured PCM capsule layouts. *Int. J. Therm. Sci.*, **2024**, 197, 108831.
- 37 Pan, Q. S.; Ding, K. Q.; Guo, S.; Lu, N.; Tao, N. R.; Zhu, T.; Lu, L. Superior resistance to cyclic creep in a gradient structured steel. *Science*, **2025**, 388(6742), 82–88.
- 38 Mau, S. C.; Huse, D. A. Stacking entropy of hard-sphere crystals. *Phys. Rev. E*, **1999**, 59(4), 4396–4401.
- 39 Matsen, M. W. Fast and accurate SCFT calculations for periodic block-copolymer morphologies using the spectral method with Anderson mixing. *Eur. Phys. J. E*, **2009**, 30(4), 361.
- 40 Matsen, M. W.; Bates, F. S. Block copolymer microstructures in the intermediate-segregation regime. *J. Chem. Phys.*, **1997**, 106(6), 2436–2448.
- 41 Matsen, M. W. Equilibrium behavior of asymmetric ABA triblock copolymer melts. *J. Chem. Phys.*, **2000**, 113(13), 5539–5544.
- 42 Gan, Z. H.; Xu, Z. Q.; Tian, K.; Zhou, D. D.; Li, L. Y.; Ma, Z.; Tan, R.; Li, W. H.; Dong, X. H. Stabilizing hexagonally close-packed phase in single-component block copolymers through rational symmetry breaking. *Nat. Commun.*, **2024**, 15, 6581.
- 43 Jiang, W. B.; Qiang, Y. C.; Li, W. H.; Qiu, F.; Shi, A. C. Effects of chain topology on the self-assembly of AB-type block copolymers. *Macromolecules*, **2018**, 51(4), 1529–1538.
- 44 Tian, K.; Dong, Q. S.; Li, L. Y. Bidispersity-induced novel self-assembly behaviors in homopolymer-tethered AB diblock copolymers. *Macromolecules*, **2025**, 58(20), 11495–11507.
- 45 Xie, Q.; Qiang, Y. C.; Chen, L.; Xia, Y. M.; Li, W. H. Synergistic effect of stretched bridging block and released packing frustration leads to exotic nanostructures. *ACS Macro Lett.*, **2020**, 9(7), 980–984.
- 46 Zhao, B.; Wang, C.; Li, W. H.; Qiang, Y. C.; University, F. Laves phases emerge in neat AB-type block copolymer as hybrid spherical phases. *ACS Macro Lett.*, **2025**, 14(6), 721–726.
- 47 Liu, M. J.; Qiang, Y. C.; Li, W. H.; Qiu, F.; Shi, A. C. Stabilizing the frank-kasper phases via binary blends of AB diblock copolymers. *ACS Macro Lett.*, **2016**, 5(10), 1167–1171.

- 48 Chen, L. T.; Chen, C. Y.; Chen, H. L. FCC or HCP: The stable close-packed lattice of crystallographically equivalent spherical micelles in block copolymer/homopolymer blend. *Polymer*, **2019**, 169, 131–137.
- 49 Chen, L. T.; Huang, Y. T.; Chen, C. Y.; Chen, M. Z.; Chen, H. L. Thermodynamically originated stacking fault in the close-packed structure of block copolymer micelles. *Macromolecules*, **2021**, 54(19), 8936–8945.
- 50 Takagi, H.; Yamamoto, K. Close-packed structures of the spherical microdomains in block copolymer-homopolymer binary mixture. *Trans. Mat. Res. Soc. Japan*, **2018**, 43(3), 161–165.
- 51 Xie, J. Y.; Shi, A. C. Theory of complex spherical packing phases in diblock copolymer/homopolymer blends. *Macromolecules*, **2023**, 56(24), 10296–10312.
- 52 Matsen, M. W. Phase behavior of block copolymer/homopolymer blends. *Macromolecules*, **1995**, 28(17), 5765–5773.
- 53 Rasmussen, K. Ø.; Kalosakas, G. Improved numerical algorithm for exploring block copolymer mesophases. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, **2002**, 40(16), 1777–1783.
- 54 Tzeremes, G.; Rasmussen, K. Ø.; Lookman, T.; Saxena, A. Efficient computation of the structural phase behavior of block copolymers. *Phys. Rev. E*, **2002**, 65(4), 041806.
- 55 Thompson, R. B.; Rasmussen, K. O.; Lookman, T. Improved convergence in block copolymer self-consistent field theory by Anderson mixing. *J. Chem. Phys.*, **2004**, 120(1), 31–34.
- 56 Hsu, N. W.; Nouri, B.; Chen, L. T.; Chen, H. L. Hexagonal close-packed sphere phase of conformationally symmetric block copolymer. *Macromolecules*, **2020**, 53(21), 9665–9675.
- 57 Mueller, A. J.; Lindsay, A. P.; Jayaraman, A.; Lodge, T. P.; Mahanthappa, M. K.; Bates, F. S. Emergence of a C15 laves phase in diblock polymer/homopolymer blends. *ACS Macro Lett.*, **2020**, 9(4), 576–582.
- 58 Xie, J. Y.; Shi, A. C. Formation of complex spherical packing phases in diblock copolymer/homopolymer blends. *Giant*, **2021**, 5, 100043.
- 59 Cheong, G. K.; Bates, F. S.; Dorfman, K. D. Symmetry breaking in particle-forming diblock polymer/homopolymer blends. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **2020**, 117(29), 16764–16769.

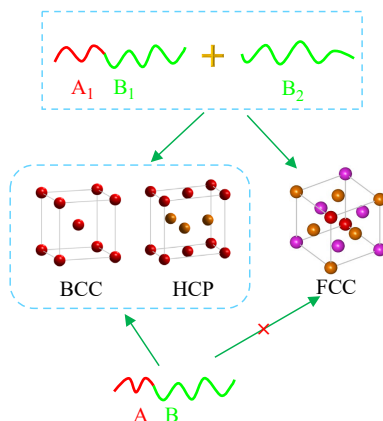
Research Article

Theoretical Study on Stabilizing Face-centered Cubic Spheres via AB/B Binary Blends

Zhen Yang, Chao-jin Huang, Mei-jiao Liu*

(Key Laboratory of Surface & Interface Science of Polymer Materials of Zhejiang Province,
School of Chemistry and Chemical Engineering, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018)

Abstract Close-packed structure, owing to the coexistence of tetrahedral and octahedral voids, leads to a very narrow stable phase region in the pure AB diblock copolymers. Moreover, previous studies have shown that in the



* Corresponding author: Mei-jiao Liu, E-mail: mjliu@zstu.edu.cn

simple AB diblock copolymers, the stable close-packed spherical phase is only the hexagonal close packed (HCP) structure. In this work, we employed the self-consistent field theory (SCFT) to investigate the phase behavior of AB/B binary blends. The results demonstrated that this blending strategy can effectively broaden the stability region of close-packed spherical phases. Furthermore, it was found that, at appropriate concentrations and chain length of the added homopolymers, the face centered cubic (FCC) phase was more stable than the HCP phase. This transition was attributed to the enhanced “local segregation” between the B-blocks and B-homopolymers as the increasing concentration and chain length of the homopolymer, which promoted the formation of FCC structures with larger spherical domains and unit cell sizes. This study provides theoretical guidance for the experimental fabrication of similar nanostructures with specialized functionalities.

Keywords Block copolymers; Self-assembly; Close-packed structures; Blend; Self-consistent field theory (SCFT)