高等学校化学学报
CHEMICAL JOURNAL OF CHINESE UNIVERSITIES
综合评述

碳点发光机制与结构之间的构效关系

刘翼泽[1,2]，李鹏飞[2]，孙再成[2]
（1. 北京工业大学环境科学与工程学院，2. 化学与生命科学学院，北京 100124）

摘要 碳点(CDs)作为一类新型零维碳基纳米材料，因其可调发光性、低毒性和多功能性，在生物成像、光电器件及环境传感等领域展现出广阔应用前景. 由于制备方法不同、原料来源多样以及组成结构复杂，碳点的发光机制一直是研究重点. 不明确的发光机制制约了高荧光性能碳点的设计与应用. 本文系统梳理了碳点的结构与发光机制之间的构效关系，重点解析了量子限域效应、有效共轭长度、表面-边缘态、分子态及交联增强发射效应等5种核心机制的作用，以期为高荧光性能碳点的可控合成与功能化应用提供理论指导.

关键词 碳点；发光机制；碳基纳米材料；结构组成
中图分类号 O631 **文献标志码** A doi：10.7503/cjcu20250103

Correlation Between the Photoluminescene Mechanism and Structure of Carbon Dots

LIU Yize[1,2]，LI Pengfei[2]，SUN Zaicheng[2*]
（*1. College of Environmental Science and Engineering*，
2. College of Chemistry and Life Science，*Beijing University of Technology*，*Beijing* 100124，*China*）

Abstract As a novel class of zero-dimensional carbon-based nanomaterials，carbon dots（CDs）have demonstrated broad application prospects in bioimaging，optoelectronic devices，and environmental sensing due to their tunable luminescence，low toxicity，and versatile functionality. However，the luminescence mechanisms of CDs remain a central research focus owing to diverse synthesis methods，varied raw material sources，and complex composition-structure characteristics. The elusive nature luminescence mechanism has hindered the rational design and application of CDs with superior fluorescence performance. This article systematically investigates the correlation between the structural characteristics and luminescence mechanisms of CDs，with focused analysis on the roles of five core mechanisms：quantum confinement effect，effective conjugate length，surface-edge states，molecular states，and cross-link enhanced emission effects. The comprehensive analysis aims to provide theoretical guidance for the controlled synthesis and functional applications of CDs with superior fluorescence performance.

Keywords Carbon dots；Luminescence mechanisms；Carbon-based nanomaterial；Structural composition

碳点（CDs）是一类尺寸在0~10 nm之间的碳纳米材料的统称[1]，这类材料大多由sp^2/sp^3碳和氧/氮基团组成，荧光性是其固有本征特性[2]. 碳点的发现最早可以追溯到2004年，Xu等[3]在对碳纳米管进行凝胶电泳纯化的过程中偶然发现了一种荧光纳米材料，这种材料在365 nm紫外光的激发下会发出不同颜色的荧光. 2006年，Sun等[4]将这类具有光致发光性能的碳纳米材料命名为“Carbon dots”，首次对碳

收稿日期：2025-04-07. 网络首发日期：2025-05-14.
联系人简介：孙再成，男，博士，教授，主要从事荧光碳点形成与发光机制的研究和高效光催化剂的构建及在能源、环境和高值化方面的应用研究. E-mail：sunzc@bjut.edu.cn
基金项目：国家重点研发计划项目(批准号：2023YFB3810800)和国家自然科学基金(批准号：22272003和22301013)资助.
Supported by the National Key Research and Development Program of China(No.2023YFB3810800) and the National Natural Science Foundation of China(Nos.22272003，22301013).

点进行了定义. 此后, 越来越多的研究人员对这一领域产生了研究兴趣.

自发现碳点以来, 如何可控地设计合成碳点一直是科学家们研究的重点. 根据碳源的不同, 碳点的合成方法可以分为“自上而下”和“自下而上”两种路线[图1(A)][5,6]. 在“自上而下”的合成路线中, 大结构碳源(如碳纳米管、碳纤维和石墨棒)通过物理或化学手段(超声波处理、化学剥离、电弧放电、激光烧蚀及电化学氧化等)被打碎或剥离以获得纳米尺度的碳材料[7,8]. “自下而上”的合成方法则是采用分子或离子状态下的小碳源来合成碳点, 大多数有机小分子和低聚物, 如柠檬酸、葡萄糖、聚乙二醇和尿素等, 都可以作为“自下而上”合成碳点的优异碳源, 常用的制备方法包括水热/溶剂热法、微波法、模板法和醛醇缩聚法等[8]. 在研究的早期阶段, 碳点通常采用“自上而下”的方法制备. 随着研究的深入, 研究人员发现“自下而上”的方法能够通过控制合成过程来调节碳点的物理化学性质[8], 如粒径尺寸、碳核石墨化程度及杂原子含量等, 从而有针对性地设计合成不同功能的碳点, 因此“自下而上”法受到了越来越多的关注和研究[5].

源于优异的光学性能、低毒性和可调控发光性质, 碳点在生物应用[9,10]、光电器件[11~13]及环境传感[14,15]等领域均展现出广阔应用前景[图1(B)~(D)]. 荧光性是碳点的一种固有性质, 绝大部分依托碳

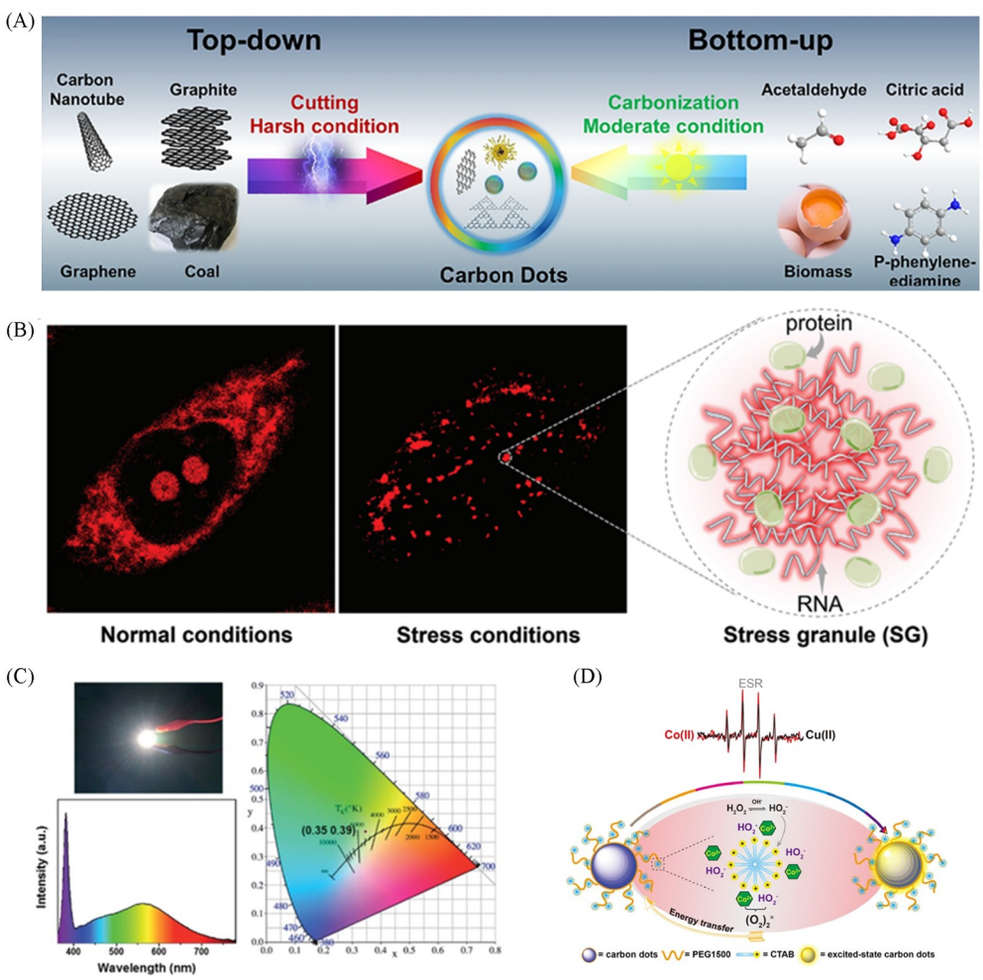


Fig. 1 Schematic depicting the fabrication strategies of CDs(A)[6], confocal images of cells coincubation with M-CDs and schematic representation of the structure of stress granules and their labeling by M-CDs(B)[10], an image of a UV-pumped WLED using the W-CNQDs as phosphors and the EL spectrum and CIE color coordinates of the WLED lamp(C)[12] and possible CL mechanism for CTAB@carbon dot-Co(II)-H_2O_2-OH^- system(D)[14]

(A) Copyright 2021, Elsevier Ltd.; (B) Copyright 2023, John Wiley & Sons; (C) Copyright 2019, Royal Society of Chemistry; (D) Copyright 2013, Elsevier Ltd.

点的研究和应用都围绕荧光性展开. 但由于碳点的化学结构并不明晰, 加上合成方法的多样性, 碳点的荧光发射机制特殊且复杂, 制约了优异荧光性能碳点的设计与应用. 因此, 明确碳点的发光机制与其结构之间的构效关系对于促进碳点的应用发展具有重要意义.

本文针对碳点的结构与发光机制之间的构效关系进行了分析与讨论, 重点介绍了量子限域效应、有效共轭长度、表面-边缘态、分子态和交联增强发射效应等5种主要的发光机制, 并对这5种发光机制之间的区别与联系进行了讨论, 旨在系统梳理碳点结构特征与发光行为的关联性, 为荧光碳点的可控合成与功能化应用提供理论指导.

1 碳点的结构与分类

丰富的碳源和不同的制备方法决定了碳点的结构是复杂且多样化的, 根据碳点的合成路径和化学结构[16,17], 可以将其分为石墨烯量子点(GQDs)、碳量子点(CQDs)以及碳化聚合物点(CPDs)等3类[图2(A)].

从合成路径上看, GQDs常通过“自上而下”的方法获得, 而CQDs和CPDs更常采用“自下而上”的方法制备[18~20]. 结构上, GQDs通常由一层或多层石墨结构组成, 具有明显的石墨烯晶格, 在边缘或层间缺陷内有化学基团连接[图2(B)][21], 纵向尺度一般低于2 nm, 横向尺度则要大于其纵向尺度[22,23]. CQDs和CPDs相似, 都具有类核壳结构. CQDs是一种零维尺度的球形纳米材料, 碳核由多层石墨烯片

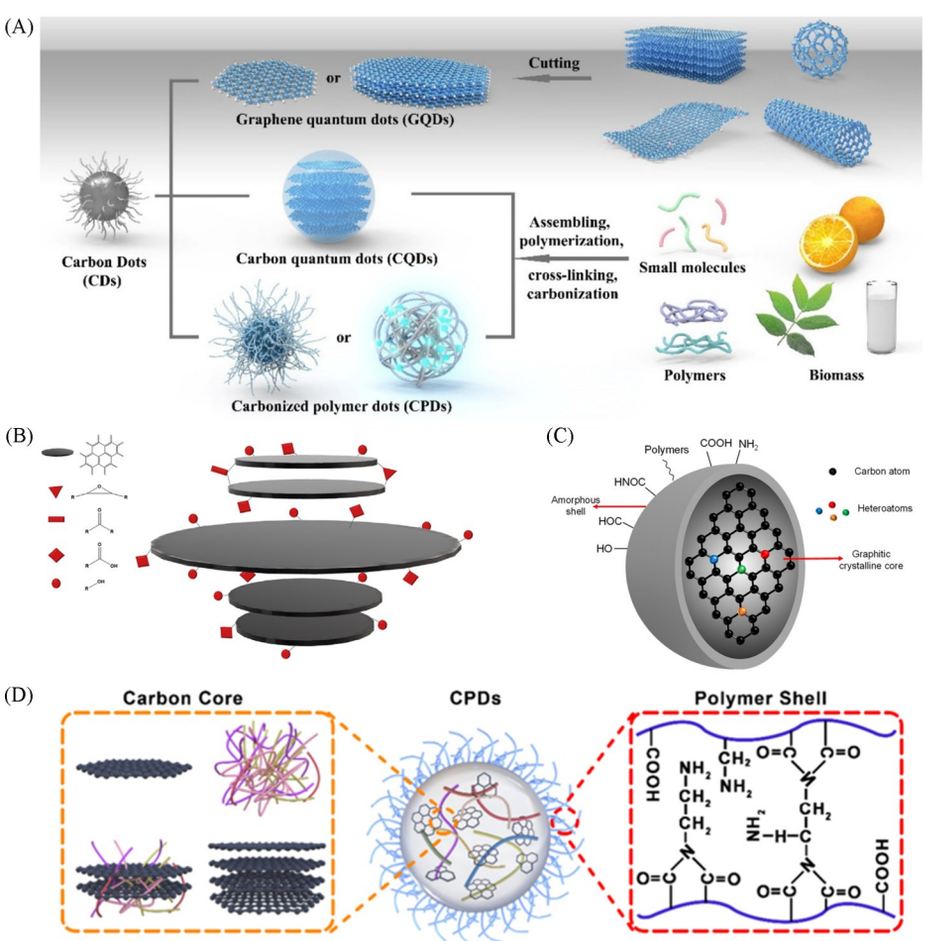


Fig. 2 Classification of carbon dots(CDs, A)[16], hypothesized structural model of black carbon dots(B-CDs, B)[21], a general core-shell structure of carbon quantum dots(CQDs, C)[24] and structural model of carbonized polymer dots(CPDs, D)[25]

(A) Copyright 2020, American Chemical Society; (B) Copyright 2020, Elsevier Ltd.; (C) Copyright 2024, John Wiley & Sons; (D) Copyright 2024, American Chemical Society.

组成，外壳则主要由各类官能团构成，有些CQDs的外壳上也会存在少量碳化不完全的聚合物链[图2(C)][24,25]. CPDs通常是一种无定形的、低结晶度的准球形零维碳纳米材料，碳核由高度交联的刚性聚合物网络构成，部分碳化程度较高的CPDs的碳核含有共轭域；CPDs外壳由丰富的聚合物链、官能团和其它分散成分组成，这些成分通常是从未完全碳化的前体中保留下来的[图2(D)][25]. 因此，CQDs可以看作是一种特殊的、处于极端状态的CPDs，其内部的聚合行为可以严格调控，在“自下而上”的合成过程中，适当的碳化有利于促进CPDs转化为CQDs[2]. 同样，通过在CQDs上构建聚合物链或装饰有机分子，可以后期修饰CQDs转化为CPDs[2].

2 碳点的发光机制

根据碳点的结构组成及结构性质，碳点的发光机制可以相应地归因于以下5种[2,26~28]：受量子限域效应[图3(A)][29]和有效共轭长度[图3(B)][30]影响的带隙变化引起的发光；由碳骨架和其连接上的化学基团的杂化决定的表面-边缘态引起的发光[图3(C)][31]；由键合在碳核心表面或内部的有机荧光团控制的分子态发光[图3(D)][32]以及通过交联作用固定某些亚荧光团增强荧光发射的交联增强发射效应[图3(E)][33]. 为方便对不同发光机制进行比较，促进学习理解，本文将量子限域效应与有效共轭长度整合归纳为“尺寸效应”. “尺寸效应”仅用于本文中内容的理解学习，不作为新概念的定义.

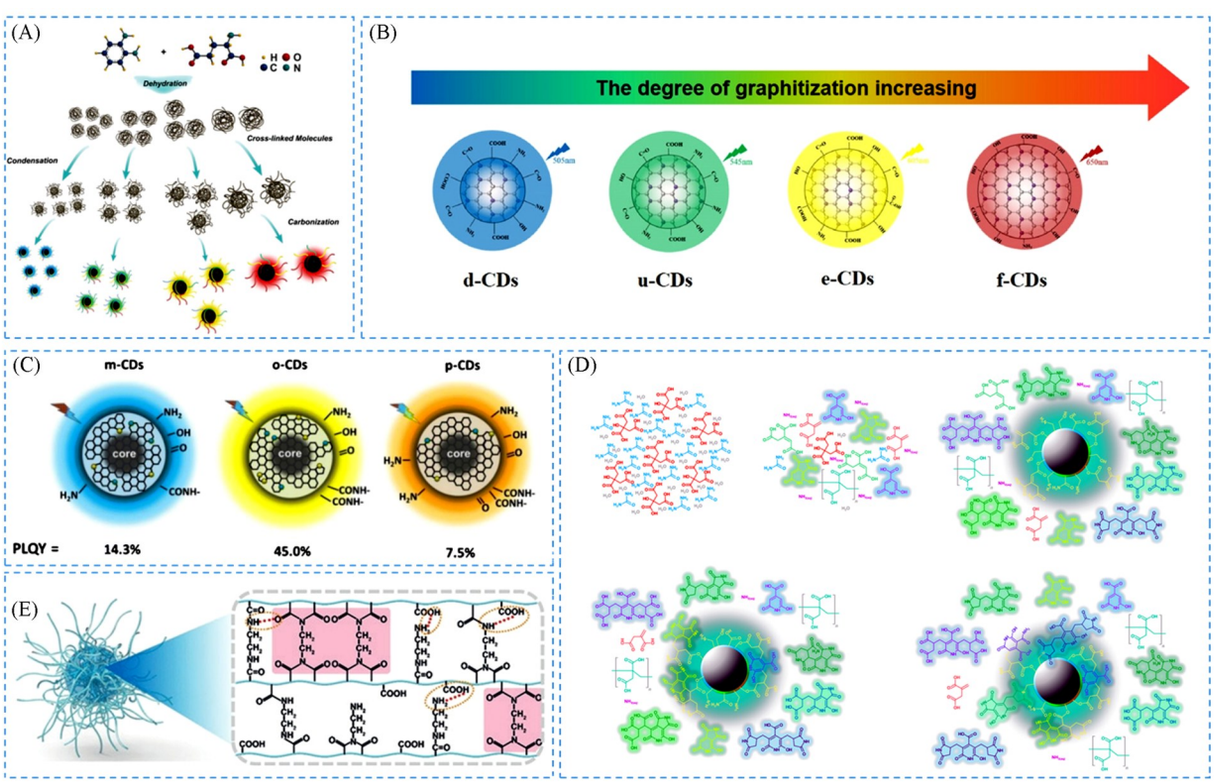


Fig. 3 Schematic diagrams of five fluorescence emission mechanisms

(A) Quantum confinement effect[29]; (B) effective conjugate length[30]; (C) surface-edge states[31]; (D) molecular states[32]; (E) cross-link enhanced emission effects[33]. (A) Copyright 2018, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim; (B) Copyright 2020, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim; (C) Copyright 2018, Springer Nature; (D) Copyright 2025, Wiley-VCH GmbH; (E) Copyright 2018, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

2.1 尺寸效应

尺寸效应，即量子限域效应与有效共轭长度，广泛存在于GQDs和CQDs之中. 在展开讨论之前，需要明确“量子限域效应”和“有效共轭长度”是两种不同的发光机制[27]. 在关于碳点发光机制阐述的部分文献中，只对这两种效应中的一种进行了阐述，或者是将两种效应混为一体，这其实是不严谨的.

量子限域效应是一种物理层面的尺寸效应，是指当材料的“真实尺寸”减小到纳米级，特别是当其小于或等于材料的激子玻尔半径时，接近费米能级的准连续电子能级会转变为离散能级，带隙增大，荧光蓝移[34,35]. 有效共轭长度指的是碳点核心域中sp^2共轭域的大小，是一种化学结构层面的尺寸效应，而不是物理意义上碳点的实际大小. 碳点sp^2共轭域尺寸和完整度的增加会使碳点带隙逐渐减小，导致荧光发射光谱红移[27,36]；但当sp^2共轭域的结构完整性被其它因素(如sp^3杂化态)打断，碳点的有效共轭长度会降低，导致荧光蓝移[37].

如果将碳点比作一栋会发光的楼，那么量子限域效应表示的是这栋楼的整体尺寸对楼内部激子运动的影响，激子的波尔半径可以理解为是激子在楼内的运动区域. 当碳点的尺寸减小到一定程度，小于激子波尔直径时，激子在楼内的运动受到限制，能量增大，荧光蓝移[图4(A)]. 有效共轭长度可以视为这栋楼内的一个延续的有效空间的大小，即楼内房间的大小，电子在房间范围内进行运动. 当房间里面没有隔断(sp^3杂化)时，有效共轭长度较大，能量偏低，荧光红移；当房间空间较小，或者被隔断为多个小空间时，有效共轭长度较小，能量偏高，荧光蓝移[图4(B)].

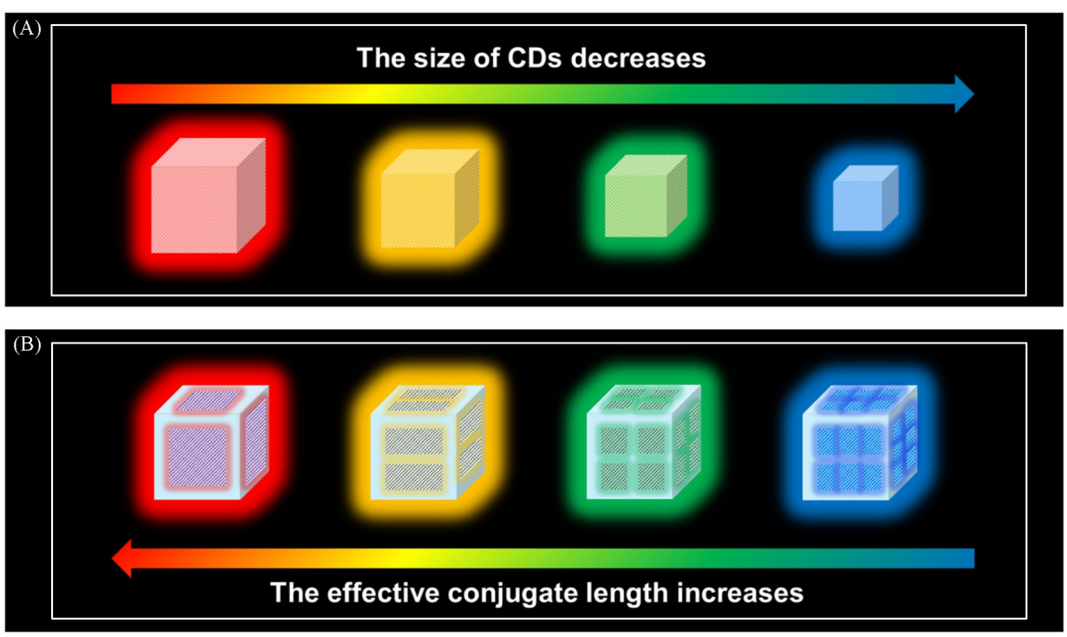


Fig. 4　Schematic diagram of quantum confinement effect(A) and effective conjugate length(B)

The cubes in (A) and (B) represent the size of CDs, small boxes in (B) represent the effective conjugation length.

2014年，Chen等[37]利用密度泛函理论(DFT)计算了不同直径GQDs的发射波长，用来揭示GQDs的尺寸依赖性光致发光机制. 计算结果[图5(A)]表明，GQDs的发射波长具有强烈的尺寸依赖性：随着尺寸范围从0.46 nm(苯环)增加到2.31 nm(含150个碳原子的结构)，GQDs的发射波长发生红移，荧光发射范围覆盖深紫外(235.2 nm)到近红外(999.5 nm)区域. 该理论计算结果得到了其他研究人员实验结果的验证支持. 例如，Wu等[38]利用邻苯二胺和各种酸性试剂合成了不同尺寸的CQDs，得到的b-CQDs，c-CQDs，yg-CQDs，o-CQDs和r-CQDs的尺寸分别为1.71，1.83，1.95，2.2和2.42 nm，对应的荧光发射波长从450 nm红移至665 nm[图5(B)]. Kang等[39]制备了尺寸在1.2~3.8 nm范围内的CQDs，荧光特性随CQDs尺寸的变化发生变动[图5(C)]：1.2 nm的小尺寸碳点发射出约350 nm的紫外光，1.5~3 nm的中等尺寸CQDs能发射400~700 nm范围的可见光，大尺寸CQDs(3.8 nm)发射出近红外光(λ_{em}≈800 nm).

在某些情况下，当碳点的尺寸增大时，其荧光发射反而会发生蓝移，与量子限域效应中的尺寸变化机制不匹配，这是由碳点的“有效共轭长度”小于实际尺寸而引起的[27,30]. 2011年，Liu等[40]使用六苯并蔻(HBC)作为碳源，通过碳化、氧化、表面功能化和还原工艺制备出直径约为60 nm、厚度为

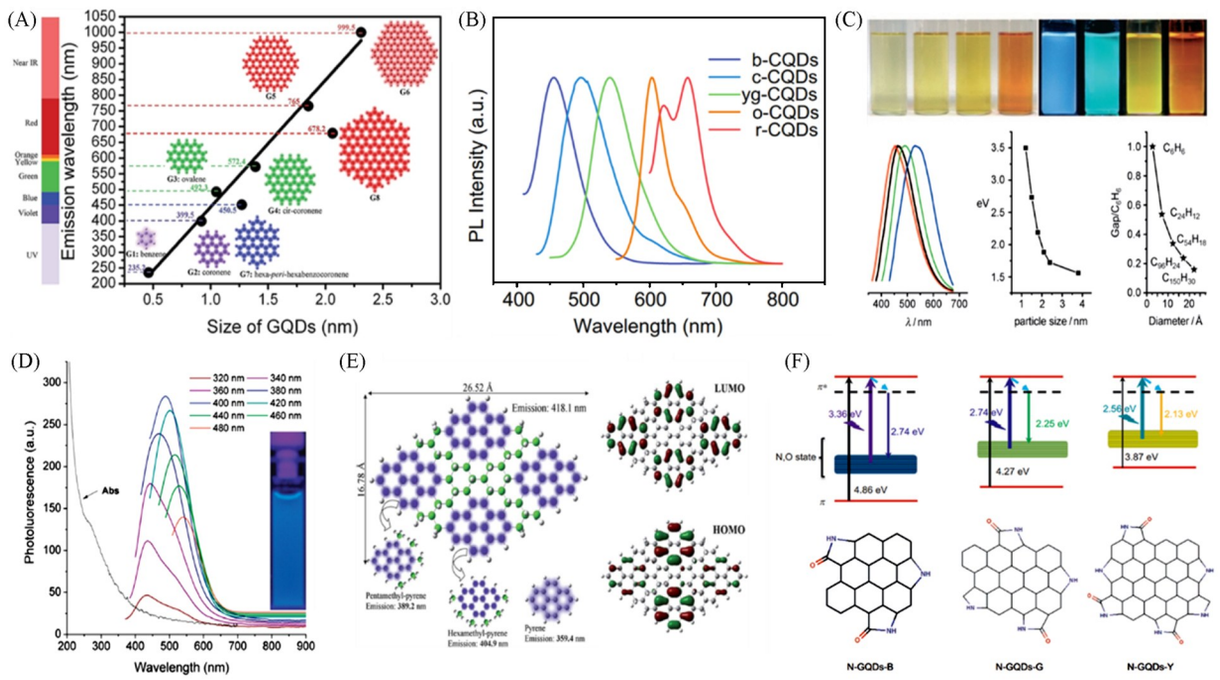


Fig. 5 The effect of size on emission wavelength of GQDs(A)[37], normalized PL spectra of CQDs(B)[38], typical sized CQDs optical images(C)[39], UV-Vis absorption and PL emission spectra of GQD-1200 in water solution(D)[40], GQD composed of four pyrene domains separated by sp^3 carbons(green spheres)(E)[37], the possible photoluminescence(PL) emission mechanism for N-GQDs-B, G, and Y(F)[41]

(A, E) Copyright 2014, the Royal Society of Chemistry; (B) Copyright 2020, American Association for the Advancement of Science; (C) Copyright 2010, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim; (D) Copyright 2011, American Chemical Society; (F) Copyright 2015, Springer Nature.

23 nm的可发出明亮蓝光的GQDs[图5(D)]，虽然关于这种大尺径GQDs从紫外光到蓝光的光致发光的确切机制在文中并没有阐明，但其结果显然与量子限域效应的原理相悖. 在后来的研究中，Chen等[37]对这一现象进行了分析，推测在如此大尺寸的GQDs中，HBC结构域由sp^3碳进行连接，碳核的有效共轭长度降低，结构中的π电子被局限在一节节sp^2杂化的HBC结构域上，导致荧光蓝移[图5(E)]. 基于有效共轭长度的理论研究，早在2015年，本课题组[41]通过控制反应溶剂的不同，制备了具有不同有效共轭长度的氮掺杂GQDs(N-CQDs)，随着N-GQDs有效共轭长度的增加，碳点发光由蓝色红移到绿色和黄色. 以水为溶剂制备的N-GQDs的有效共轭长度相对较短，羧基较多，这是因为H_2O是极性质子溶剂，倾向于向反应体系提供质子以抑制脱水反应，使生成的N-GQDs的有效共轭长度偏小；当溶剂更换为*N*,*N*-二甲基甲酰胺(DMF)时，由于DMF是非质子溶剂，可以促进脱水反应，N-GQDs的有效共轭长度增大，荧光红移. 计算结果表明，随着3种N-GQDs中sp^2碳共轭域尺寸的增大，相应N-CQDs的带隙从4.86 eV减小至3.87 eV[图5(F)]. 在碳点尺寸效应引起的荧光发射中，量子限域效应与有效共轭长度的作用通常是协同与竞争并存的. 一般来讲，当碳点的尺寸小于3 nm时，量子限域效应的作用占据碳点荧光发射的主导地位[27]；随着碳点尺寸的不断增大，有效共轭长度引起的发光逐渐取代量子限域效应的作用，成为碳点的主要荧光来源，这也是60 nm的GQDs可以发出蓝色荧光的原因[37,40].

基于上述对于量子限域效应和有效共轭长度对碳点发光性能影响的讨论可以发现，尺寸效应一般只会在具有高结晶度碳核的碳点(GQDs/CQDs)中出现，并不适用于CPDs，CPDs的低结晶度碳核和聚合物/碳的混合结构决定了其有着不同于GQDs和CQDs的发光机制. 在上述内容中，碳点发光机制与结构的联系只讨论了尺寸效应的影响，在实际研究中，很多碳点会表现出与尺寸效应不相关的荧光发射，这是由碳点复杂的结构决定的，碳点的表面-边缘态以及其上键合的有机荧光团都会对碳点最终表

现出的发光现象产生影响.

2.2 表面态-边缘态

表面-边缘态被定义为碳骨架及其上连接的化学基团的杂化态，而不是独立的化学基团. 表面态与边缘态都是碳核上的功能化基团的作用，两者主要是通过化学基团在碳点上的功能化分布位置区分的：对于“横宽纵小”层状构型的GQDs，化学基团主要在其结构边缘分布[图2(B)][21]；而CQDs是一种球形的碳纳米材料，化学基团分布在其球形表面的各个位置[图2(C)][24]. 因此，边缘态主要是对GQDs上化学基团的描述，而CQDs上的化学基团则常被称为表面态.

GQDs具有锯齿和扶手椅形两种不同的边缘结构，边缘结构会影响GQDs的电子分布，从而影响其荧光性质[42]. Chen等[37]发现，锯齿形边缘GQDs中的局域电子态在边缘位置分布，导致GQDs导带能量降低，带隙减小，促使荧光发射红移. Bishop等[43]使用DFT研究了不同形状和功能化的GQDs的电子结构和吸收光谱，重点分析了功能化位置、边缘类型及取代基对GQDs光学性质的调控作用，发现不同边缘类型的GQDs在功能化后结构和光学响应性质均存在差异，不同取代基对电子和光学性质的影响在很大程度上取决于相应GQDs的边缘类型[图6(A)].

碳点的表面态也可以称为表面官能团，表面官能团对CQDs的几何和电子结构有明显的影响. 不同的表面官能团具有不同的表面发射位点，这些位点可以影响CQDs的荧光发射，因此通过表面改性可以可控地调节碳点的光致发光性能. Xiong等[44]从一锅法所得碳点溶液中，通过柱层析的方式分离出波长覆盖整个可见光区的几种多色发光碳点，发现碳点的光致发光波长与碳点表面氧化程度直接相关，即随着表面氧化程度的逐渐增加，碳点的带隙逐渐减小，发光红移[图6(B)]. 本课题组[45]开发了一种合成策略，通过调整有效共轭长度和表面官能团的数量来制备多色发射碳点. 以柠檬酸和尿素为前驱体进行热解，通过控制碳点的石墨化程度和其表面功能基团—COOH的数量，可以在430~630 nm之间调整碳点的荧光发射[图6(C)]，所得蓝光、绿光和红光发射碳点的相对光致发光量子产率分别高达52.6%，35.1%和12.9%. Wang等[46]认为碳点表面的氮含量对碳点的荧光发射至关重要[图6(D)]，氮的引入形成了新的表面态，随着氮含量的增加，碳点能隙逐渐减小，荧光发射红移.

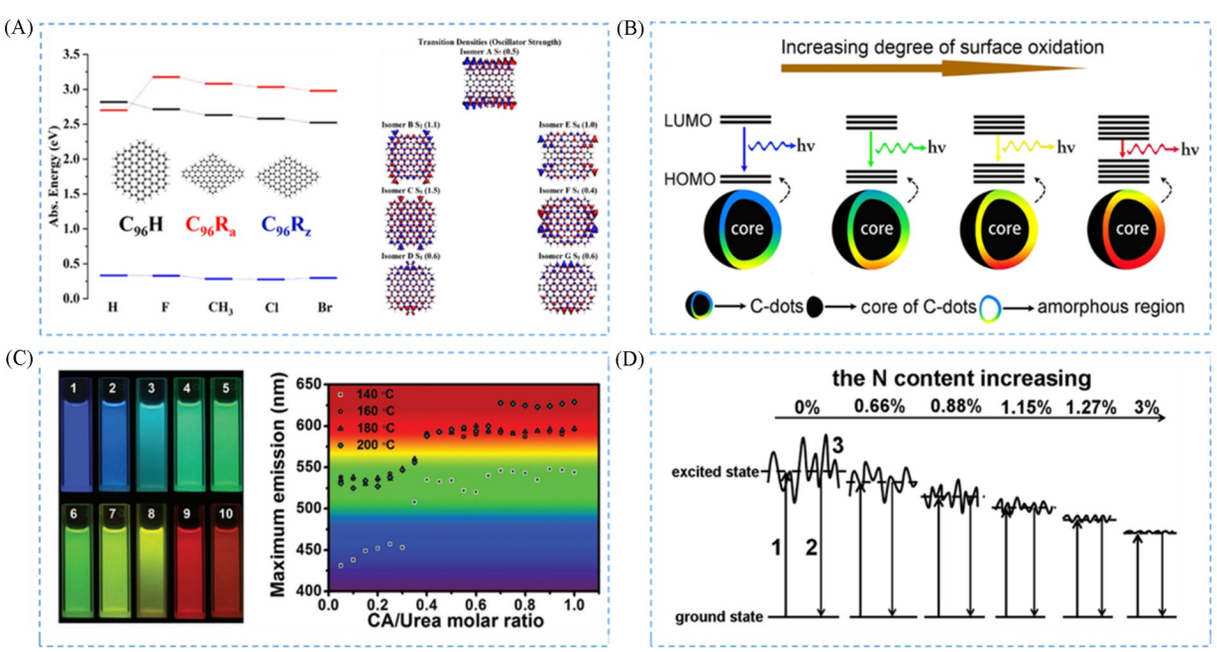


Fig. 6 Schematic of a possible growth mechanism(A)[43], model for the tunable PL of CDs with different degrees of oxidation(B)[44], optical property of the C-Dots in ethanol solution(C)[45], schematic illustration for the PL mechanism of six C-dots(D)[46]

(A) Copyright 2022, American Chemical Society; (B) Copyright 2015, American Chemical Society; (C) Copyright 2017, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim; (D) Copyright 2016, the Royal Society of Chemistry.

2.3 分子态

透析和柱层析是两种常用的纯化碳点的方法[47~49]. Sun等[50]发现，在一些碳点的透析纯化过程中，透析袋内外的产物总是显示出相似的荧光发射，这表明这些碳点中的荧光发射可能来源于小分子，而不是尺寸效应和表面-边缘态机制.

分子态发光广泛存在于“自下而上”法合成的碳点中，分子态荧光团一般会在碳点合成反应的初始阶段通过分子间或分子内脱水效应生成[50,51]. 随着反应温度的升高，这些有机荧光团键合在碳核表面或内部参与碳点的形成，影响荧光发射[51]. 单一的分子态荧光团的荧光发射不具有激发依赖性，这种特性与一些报道中发现的碳点具备与激发无关的荧光发射行为一致[52]. 此外，分子态机制一般不会单独影响碳点的发光，而是与其它结构协同作用，比如碳材料中的其它类荧光团[53].

本课题组[50]以邻苯二胺(oPD)和邻苯二酚(CAT)为前驱体，采用无溶剂法合成了一种红色荧光碳点，并分析了碳点红光发射的来源和形成过程，认为碳点的红色荧光主要来源于5,14-二氢喹啉[2,3-b]苯乃嗪(DHQP). 在可见光区域，碳点的荧光发射和吸收与DHQP分子几乎相同，在不同的溶剂和pH值下，DHQP和碳点的光致发光行为和荧光寿命类似. 基于表征结果，本课题组推测了DHQP的生成方式和作用途径[图7(A)]：首先，邻苯二胺和邻苯二酚经脱水反应生成酚嗪和2,3-二氨基酚嗪，这些小分子再与邻苯二胺反应生成荧光分子DHQP. 随着反应时间的延长，共轭分子逐渐碳化形成石墨碳点碎片，DHQP单元在碳化过程中被保留下来，或融入到碳骨架中，或连接到碳点表面，碳核上剩余的DHQP单元作为分子荧光团发出红光，证实了碳点红色荧光来源于分子态的猜想.

此外，本课题组[54]还对邻苯二胺基多色发光碳点的形成和荧光机理进行了研究. 选择邻苯二胺为单一前体，通过溶剂热法制备了不同发光颜色的碳点. 碳点的发光颜色是随着乙醇/DMF混合溶剂中DMF的体积分数变化而改变的. 随着溶剂中DMF的体积分数的增加(0→10%→50%)，碳点荧光发射颜色从红色(R-CDs)变为绿色(G-CDs)和蓝色(B-CDs). 使用液相质谱(LC-MS)和^{1}H核磁共振波谱(^{1}H NMR)分析不同合成条件下的反应中间体，通过比较碳点和反应中间体分子的光致发光性质，证实了这3种碳点的发光机制是分子态发光. 苯并咪唑(BI)分子决定了蓝色发光，2,3-二氨基酚嗪(DAP)分子是绿色发光源，DHQP影响碳点发出红色荧光. 通过分析3种中间体的相对含量随DMF的加入和温度的升高而发生的变化，推断了多色发光碳点的生成过程[图7(B)].

对于碳点分子态荧光效应的研究，最重要的是需要确认碳点的荧光是来自其上键合的荧光分子团，而不是材料中残留的荧光分子. 本课题组[54]在对邻苯二胺基多色发光碳点的形成和荧光机理的研究过程中，通过对碳点及相应反应中间体进行光漂白实验和pH变化实验，确定所得3种碳点的荧光不是来自碳点中残留分子，而是源自于与碳核化学连接的分子荧光团. 光漂白实验结果[图7(C)]显示，BI，DAP和DHQP分子在60 min内被光漂白，而B-CDs，G-CDs和R-CDs的荧光强度没有明显衰减，所有碳点都表现出优异的光稳定性，表明碳点的发光性与单独的分子荧光团不同. 此外，进一步通过pH值变化实验[图7(D)]验证了上述结论. 实验结果表明明，随着溶液pH值从1.63降至9.66，DAP的发射波长从540 nm红移至560 nm. 然而，G-CDs并没有像DAP那样随着pH值变化而表现出发射波长红移行为. 这说明DAP上的—NH_2更容易被质子化，从而导致DAP的能隙变窄. 同时也从侧面证明了碳点的发光不是源自碳点中的残留分子，而是碳核上连接的荧光团的作用. Lu等[55]以邻苯二胺为前驱体，并以离子液体作为催化剂，成功设计合成了一种可调谐近红外碳点 NIR-CDs，通过改变浓度或pH值调控碳点的发射波长，实现了在近红外区域可逆切换的双波长激光发射. 在对碳点进行了全面的结构和光谱表征以及理论计算后，Lu等确定了NIR-CDs是由表面DHQP基团功能化的共轭石墨状碳核组成的. NIR-CDs的发光机制主要源于其表面修饰的DHQP荧光团，其在不同浓度或pH条件下通过聚集导致的发光红移是实现可调谐激光的关键. 碳点的碳核结构则作为纳米散射中心与结构稳定因子，共同实现了低阈值、高稳定性和可逆双波长激光输出.

单一的分子荧光团并不具有激发依赖性[52]，但研究发现，一些分子态发光的CPDs却具有明显的激发依赖性，这似乎是与传统的分子态荧光机制矛盾的. 对此，Yang等[53]从柠檬酸-乙二胺体系

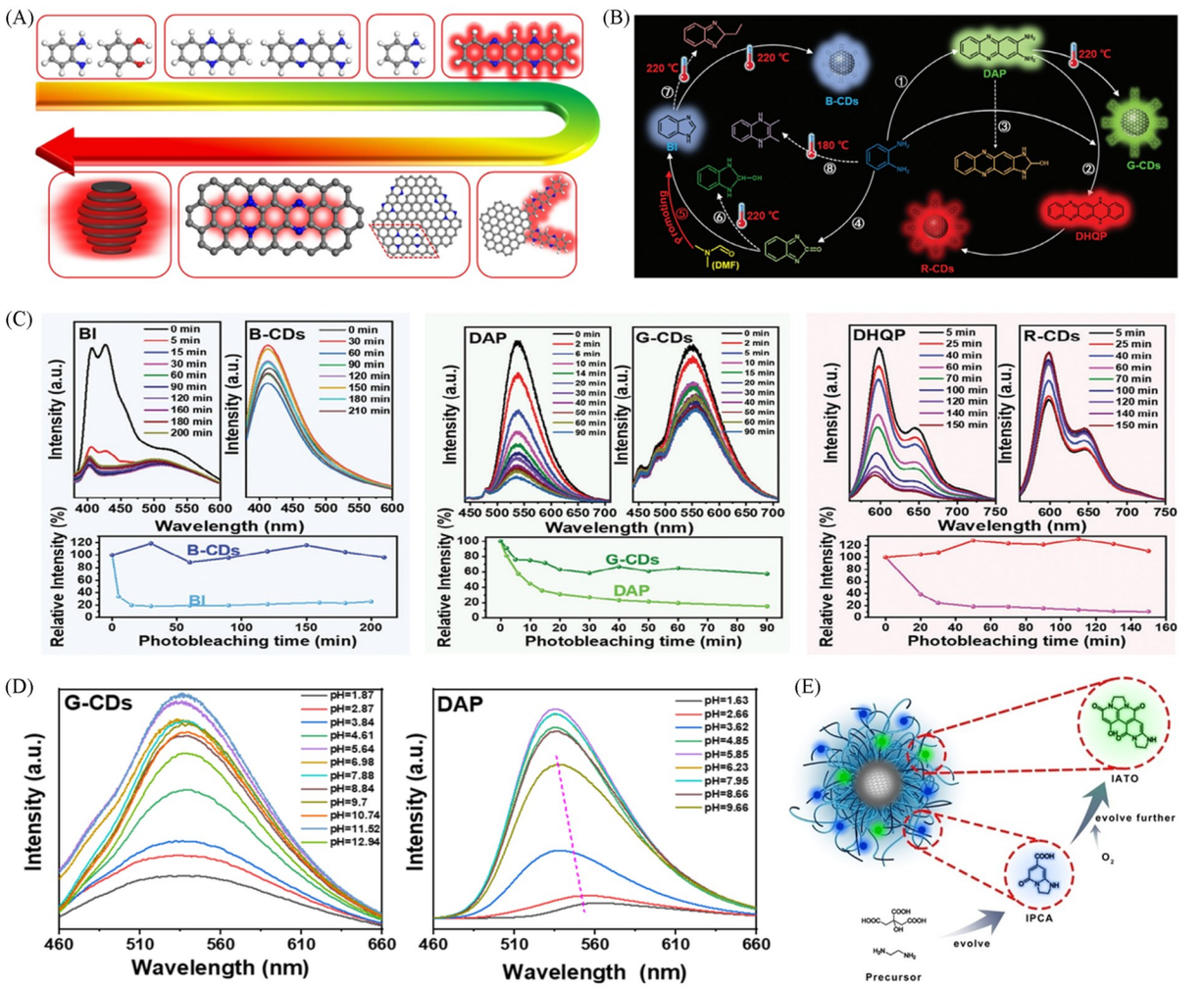


Fig. 7 A schematic of the red emission CDs building-up process in the solvent-free method sysem of oPD and CAT(A)[50], a schematic of three types of CDs reaction process in different solvent(B), the photostability of three types of CDs and corresponding molecular fluorophore(C), typical emission spectra of G-CDs and DAP at different pH(D)[54], the relationship between molecular fluorophores and CA-EDA CPDs(E)[53]

(A) Copyright 2022, Springer Nature; (B—D) Copyright 2024, Wiley-VCH GmbH; (E) Copyright 2024, Wiley-VCH GmbH.

(CA-EDA)入手，研究了CA-EDA CPDs的光致发光机制，揭示了多种分子态荧光团的演化与协同作用对CPDs荧光行为的影响，解释了CA-EDA CPDs的荧光激发依赖性及多色发射机制．CA-EDA CPDs在440 nm附近的蓝色光发射被证明是由一种亮蓝色荧光团IPCA引起的[52]，绿色光发射(510 nm)源于新型分子荧光团IATO，IATO由IPCA通过氧化偶联反应生成，比IPCA具有更大的共轭结构．Yang等[53]推测CPDs在550 nm处的第三个发射波长归因于由IATO衍化的具有更大共轭结构的第3种分子荧光团．CA-EDA CPDs的光学性质是由各种分子荧光团共同作用影响的，主要光学性质由最主要的一种荧光团决定[图7(E)]．连接在CPDs上的不同分子荧光团可以协同发出荧光——主要分子荧光团可以进一步反应形成更复杂的次级分子荧光团，次级分子荧光团具有更大的共轭程度和更长的发射波长，这就是为什么CA-EDA CPDs的发光具有激发依赖性，这种现象与传统的分子态荧光机制并不矛盾．最后，Yang等还通过对其它几种CPDs的研究证实了这一现象在CPDs发光机制中的普适性．Xu等[56]通过水热碳化的方式，利用木质纤维素制备了一批衍生荧光碳点LCDs，所有LCDs都表现出激发依赖的荧光发射行为，这可能归因于分子荧光团的演化．Li等[57]以柠檬酸和*N*-乙酰-*L*-半胱氨酸为前体合成了CDs-NAC，CDs-NAC通过未完全聚合或脱落的分子态荧光团在长波长(400~500 nm)激发下引发激发依

赖性荧光，导致发射波长随激发波长红移.

2.4 交联增强发射效应

交联增强发射(CEE)效应主要用来解释非传统发光中心(C═O，C—O，C═N，C—N，N═O等亚荧光团)的强发光现象，其核心机制在于交联引发的结构固定效应，通过限制发光中心的振动与转动，从而显著提升发光效率[2,58]. 碳点的发光与激发态电子在能级间的跃迁有关，这种跃迁行为包括有发光效应的辐射跃迁和无发光的非辐射跃迁，CEE效应对碳点发光的影响实际上是通过促进辐射跃迁和抑制非辐射跃迁来作用的，主要适用于碳化程度较低的CPDs[59,60].

2014年，Yang等[61]首次提出CEE效应，并于2015年明确作为非共轭聚合物点的一种新的发光机制[52]. 从广义上讲，交联可分为化学交联和物理交联，而相应的相互作用又涉及共价键或非共价键两种[2]. 随着对CEE效应研究的不断深入，Yang等[62]从相互作用模式的角度，将CEE进一步细致划分为共价键CEE和非共价键CEE效应(超分子CEE、离子键CEE和限域CEE效应)[图8(A)]两类4种荧光

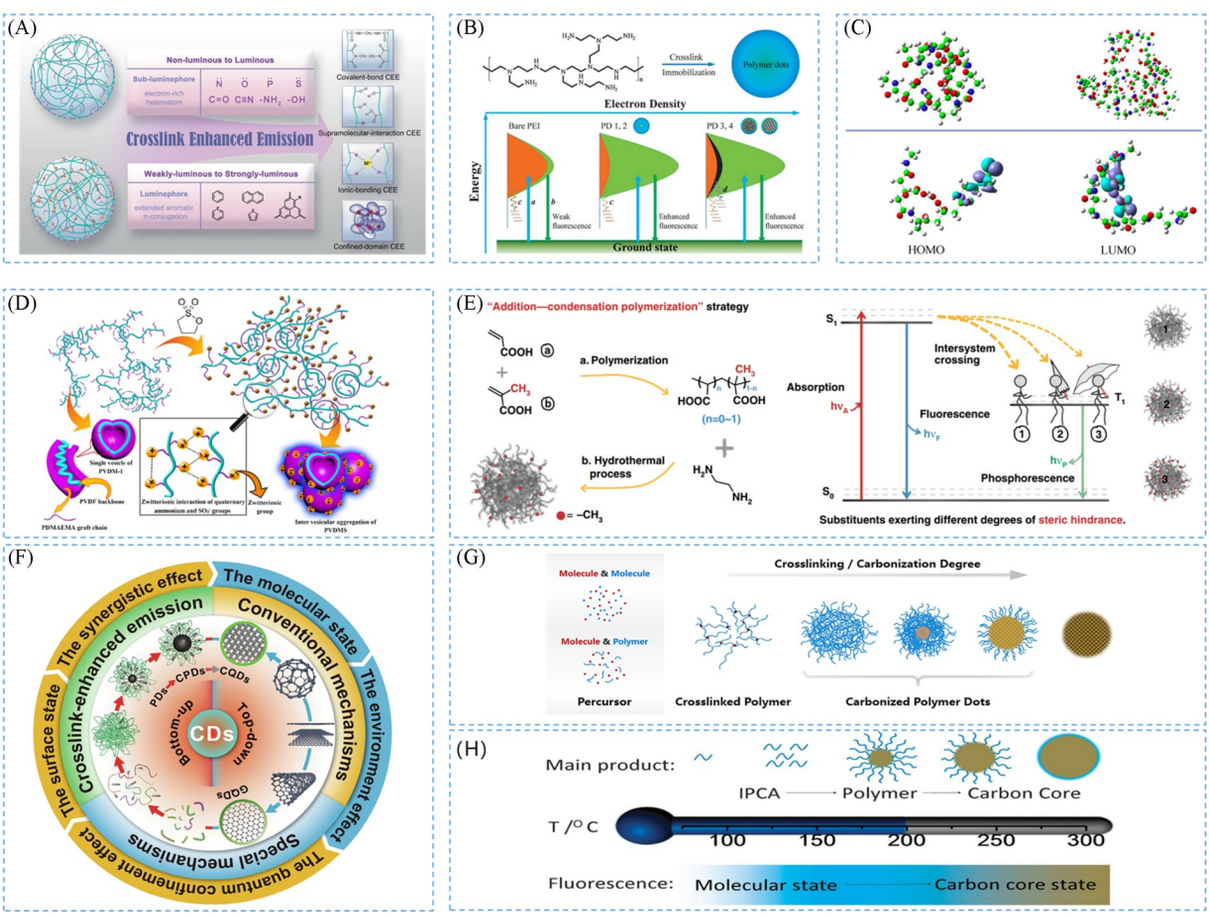


Fig. 8 CEE effect in luminescent polymers containing sub-luminophores or luminophores(A)[62], representation for the PL mechanism(CEE effect) of bare PEI and PDs 1-4(B)[61], optimized molecular structures and molecular orbitals involved in the fluorescence phenomenon(C)[63], schematic model for formation of vesicle of PVDM-1 and its transformation to intervesicular aggregates in PVDMS *via* ionic interaction with enhancement of emission(D)[64], general design for studying confined-domain CEE in CPDs(E)[20], the PL mechanisms of CDs(F)[34], the reaction process of HTCP to prepare CPDs by the "bottom-up" route(G)[2] and a schematic of the CDs obtained at different hydrothermal temperatures(H)[52]

(A) Copyright 2020, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim; (B) Copyright 2014, Royal Society of Chemistry; (C) Copyright 2018, American Chemical Society; (D) Copyright 2019, American Chemical Society; (E) Copyright 2022, Springer Nature; (F) Copyright 2021, Science China Press; (G) Copyright 2019, American Chemical Society; (H) Copyright 2015, the Royal Society of Chemistry.

发射机制.

共价键CEE通常以强的刚性的结构形式出现，抑制非辐射跃迁，是一种稳定而强的键相互作用. Yang等[61]以支链聚乙烯亚胺(PEI)为模型体系研究了非共轭聚合物点CEE效应的作用途径，共价键CEE放大了亚荧光团的潜在发光性，导致从游离PEI到PEI衍生物碳点的发光增强[图8(B)]. 超分子CEE效应可以通过超分子相互作用(氢键、卤素键、范德华力、π-π堆积等)促进碳点的发光. Maser等[63]以柠檬酸和乙二胺作为前驱体制备碳点，他们设计了3种合成路线来建立缩聚过程以形成酰胺键，同时避免不良的副反应. 这3种路线均产生了1~1.5 nm的高蓝色荧光聚合物碳点. 对这些聚合物碳点的基态和激发态的DFT分析表明，在酰胺基和羧基上分别存在着空间上分离的最高占据分子轨道(HOMO)和最低未占有分子轨道(LUMO)[图8(C)]，基团之间的光诱导电荷转移是强发光行为的原因，而氢键介导的超分子相互作用则进一步促进了这种发光行为.

离子键CEE可以通过离子相互作用促进荧光发射. Nandi等[64]在非共轭聚偏氟乙烯(PVDF)主链上接枝了聚甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯(PDMAEMA)，得到PVDF-g-PDMAEMA，将其进行分离得到的高水溶性产物PVDM-1在水中显示出小的囊泡形态和低量子产率(1%)的荧光性质. 进一步将PVDM-1季铵化得到了PVDMS，由于离子相互作用，PVDMS的形态从小囊泡变为大的交联囊泡[图8(D)]，相应的量子产率从1%增加到8%. 限域CEE体现的是一种跨空间相互作用的协同效应，通过交联与纠缠作用协同将发光体锚定在限域空间内，促使电子云相互靠近甚至重叠. Yang等[20]通过“加成-缩聚”策略构建了具有明确结构的CPDs，通过结构表征、飞秒吸收瞬态光谱和理论计算等方法对CPDs中的受限域CEE进行了实验研究. 他们以不同的比例聚合了丙烯酸和甲基丙烯酸，随后通过水热法利用所得共聚物和乙二胺合成了具有不同空间位阻的CPDs(甲基作为间隔基团)[图8(E)]. 甲基的引入影响了限域CEE效应，对CPDs的结构和性能均产生了重要影响.

在“自下而上”方法中，当反应温度升高时，碳点的碳核结晶度往往也会增加. 在这一过程中，CPDs上的荧光分子团及聚合物链会随着反应温度升高进一步碳化，倾向于生成CQDs[图8(F)~(H)][2,34,52]. 对于具有核壳结构的CQDs和CPDs，碳化程度低、核心没有明显晶格结构的CPDs的发光主要由壳层主导，因此对于CPDs，CEE和分子态荧光机制最适用. 随着碳化程度的增大，壳层结构逐渐向核结构转化，碳核的石墨化程度增加，碳点的结构更倾向于CQDs，此时，尺寸效应和表面态共同主导发光[34].

3 碳点荧光机制与结构之间的联系

通过对上述内容的总结概括可以发现，GQDs和CQDs的荧光机制表现出相似的来源，但是其结构完全不同. 从荧光机制上来讲，GQDs和CQDs的荧光机制存在相同点，即都源于量子限域效应和有效共轭长度的作用，这是由它们的核的高结晶度引起的[27]. 荧光机制的不同点在于除了量子限域效应和有效共轭长度以外，GQDs的荧光性能有时会受到边缘态的影响[43,65]，而CQDs的荧光则由表面态决定[66].

CPDs的荧光机制与CQDs和GQDs完全不同，CPDs的荧光通常源于分子态荧光团或交联增强发射效应[2,13]，这两种发光机制是CQDs和GQDs所不具备的. 但是随着CPDs的进一步衍变，CPDs的结构越来越倾向于向CQDs转变，碳点的主要发光机制也逐渐由分子态和CEE效应向尺寸效应和表面态主导变化[67]. 由于CPDs向CQDs衍变的过程中并没有一个明显的转变分界线，因此，我们在一些关于CPDs发光机制的研究中发现，CPDs的荧光来源包含共轭尺寸、壳层的有机官能团及聚合物链的共同影响[26]. 这是后续研究中需要重新进行界定的一个问题.

最后，需要强调的是，碳点的发光从来不是单一效应的影响，而是由多种发光机制在一起协同和竞争起作用，这是由碳点的复杂结构所决定的. 此外，环境效应，如温度、溶剂及pH等因素也会使碳点的发光效果产生变化. 一般来讲，温度、溶剂及pH等环境因素主要通过调控碳点表面官能团的质子化/去质子化、溶剂化重排及分散/聚集行为，改变表面态能级分布及辐射/非辐射跃迁，从而影响碳点

发光[34,66]. 例如，pH变化影响碳点表面氨基等官能团的质子化导致带隙变化及发射峰位可控红移或蓝移[68]；温度改变可以通过激活碳点表面缺陷态的非辐射跃迁通道或者促进表面官能团与氢键相互作用，影响碳点发光，有利于碳点在荧光纳米温度计中的应用[69]；溶剂氢键作用也可以影响碳点荧光发射的温度响应，这是双因素协同作用的结果. Kang等[70]发现，在极性溶剂(如水)中，氢键网络随温度变化影响碳点表面态稳定性，导致荧光强度波动；而在固态或非极性溶剂(如乙醇)中，氢键作用减弱，温度响应消失. 因此，通过碳点的化学结构组成，结合环境因素影响，辩证性地去认识和了解碳点的发光机制是极为重要的.

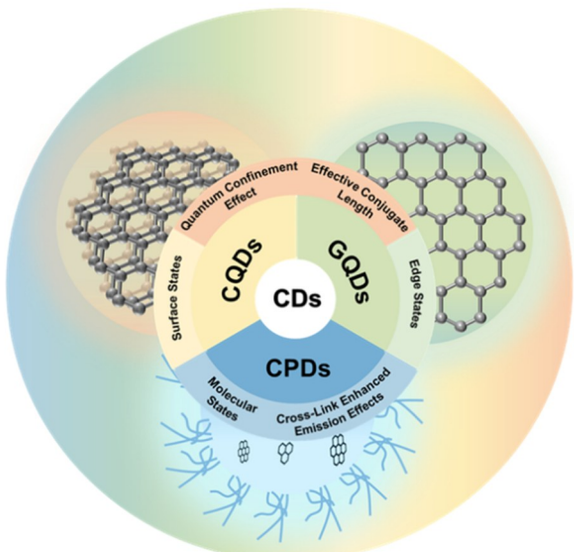


Fig. 9 Relationship between CDs of different structures and luminescence mechanisms

4 总结与展望

作为一类具有优异荧光性能的碳纳米材料，碳点发光机制的研究是碳点自发现以来一个备受关注的课题. 只有深入了解碳点的发光机制，才能更好地对碳点进行设计合成，从而有针对性地拓宽碳点在各领域的应用. 本文以碳点的结构组成与发光机制之间的联系为导向，系统梳理了碳点发光的来源，这主要与碳点的复杂结构有关：源于碳点实际尺寸和核内sp^2域大小/完整度的尺寸效应(量子限域效应和有效共轭长度)、源于碳点碳核表面及边缘的官能团的影响、源于碳点上键合的有机荧光分子团的作用以及源于交联引发的结构固定效应对碳点内亚荧光团荧光性能的促进.

碳点的荧光发射从来都不是单一机制的作用. 通过“自下而上”法得到的CPDs的发光主要是分子态和CEE效应的协同；加深CPDs的碳化程度，可能会得到CQDs，此时碳点的发光机制来源于尺寸效应和表面态，而不同粒径和共轭程度的CQDs的荧光发射的主要影响因素又有不同. 虽然关于碳点的结构和发光之间的构效关系的研究已经取得了重大进展，但是还有一些问题尚待解决：(1) 缺乏一套全面、完善的理论来对碳点的结构进行描述和定义. 不明确的结构组成决定了碳点是一类无法被正确“定义”的材料，这对其作用机理的研究造成了阻碍，极大地影响了碳点的设计应用. (2) 为了明确碳点的结构，需要引进更多精确的先进仪器设备和更全面的研究手段进行分析，为碳点的功能化设计提供理论指导. 先前很多研究是先制备碳点然后再对其结构和性能进行研究，再针对性地进行应用. 考虑到现今AI技术和理论计算的飞速发展，未来通过“AI设计合成→理论计算验证→实验手段确认”的理论结合实践、理论指导实践的研究途径会愈发成为碳点研究、应用的主流手段. (3) 目前碳点的产量仍较低，提纯过程成本增加严重，尽管已经有大量研究人员针对碳点的可控规模化合成开展了研究，但是还没有达到工业化生产的标准. 开发合适的大规模碳点合成方法，是推动碳点工业化应用的关键.

参 考 文 献

[1] Hu Y., Seivert O., Tang Y., Karahan H. E., Bianco A., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2024**, *63*(48), e202412341
[2] Tao S., Feng T., Zheng C., Zhu S., Yang B., *J. Phys. Chem. Lett.*, **2019**, *10*(17), 5182—5188
[3] Xu X., Ray R., Gu Y., Ploehn H. J., Gearheart L., Raker K., Scrivens W. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*(40), 12736—12737
[4] Sun Y. P., Zhou B., Lin Y., Wang W., Fernando K. A. S., Pathak P., Meziani M. J., Harruff B. A., Wang X., Wang H., Luo P. G., Yang H., Kose M. E., Chen B., Veca L. M., Xie S. Y., *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*(24), 7756—7757
[5] Shen C., Lou Q., Liu K., Dong L., Shan C., *Nano Today*, **2020**, *35*, 100954

[6] Li S., Li L., Tu H., Zhang H., Silvester D. S., Banks C. E., Zou G., Hou H., Ji X., *Mater. Today*, **2021**, *51*, 188—207
[7] Alafeef M., Srivastava I., Aditya T., Pan D., *Small*, **2024**, *20*(4), e2303937
[8] Liu H., Zhong X., Pan Q., Zhang Y., Deng W., Zou G., Hou H., Ji X., *Coord. Chem. Rev.*, **2024**, *498*, 215468
[9] Hettiarachchi S. D., Graham R. M., Mintz K. J., Zhou Y., Vanni S., Peng Z., Leblanc R. M., *Nanoscale*, **2019**, *11*(13), 6192—6205
[10] Jiang L., Cai H., Zhou W., Li Z., Zhang L., Bi H., *Adv. Mater.*, **2023**, *35*(21), e2210776
[11] Ji C., Xu W., Han Q., Zhao T., Deng J., Peng Z., *Nano Energy*, **2023**, *114*, 108623
[12] Yuan T., Yuan F., Li X., Li Y., Fan L., Yang S., *Chem. Sci.*, **2019**, *10*(42), 9801—9806
[13] Cao L., Zan M., Chen F., Kou X., Liu Y., Wang P., Mei Q., Hou Z., Dong W., Li L., *Carbon*, **2022**, *194*, 42—51
[14] Shi J., Lu C., Yan D., Ma L., *Biosens. Bioelectron.*, **2013**, *45*, 58—64
[15] Amjadi M., Manzoori J. L., Hallaj T., Sorouraddin M. H., *Spectrochim. Acta A*, **2014**, *122*, 715—720
[16] Liu J., Li R., Yang B., *ACS Cent. Sci.*, **2020**, *6*(12), 2179—2195
[17] Yang S., Li Y., Chen L., Wang H., Shang L., He P., Dong H., Wang G., Ding G., *Small*, **2023**, *19*(31), e2205957
[18] Song J., Kang M., Ji S., Ye S., Guo J., *Nanomaterials*, **2025**, *15*(2), 81
[19] Yu J., Yong X., Tang Z., Yang B., Lu S., *J. Phys. Chem. Lett.*, **2021**, *12*(32), 7671—7687
[20] Tao S., Zhou C., Kang C., Zhu S., Feng T., Zhang S., Ding Z., Zheng C., Xia C., Yang B., *Light-Sci. Appl.*, **2022**, *11*(1), 56
[21] Mintz K. J., Bartoli M., Rovere M., Zhou Y., Hettiarachchi S. D., Paudyal S., Chen J., Domena J. B., Liyanage P. Y., Sampson R., Khadka D., Pandey R. R., Huang S., Chusuei C. C., Tagliaferro A., Leblanc R. M., *Carbon*, **2021**, *173*, 433—447
[22] Tetsuka H., Nagoya A., Fukusumi T., Matsui T., *Adv. Mater.*, **2016**, *28*(23), 4632—4638
[23] Liu Y., Huang Z., Wang X., Hao Y., Yang J., Wang H., Qu S., *Adv. Funct. Mater.*, **2024**, *35*(17), 2420587
[24] You W., Zou W., Jiang S., Zhang J., Ge Y., Lu G., Bahnemann D. W., Pan J., *Carbon Neutralization*, **2024**, *3*(2), 245—284
[25] Wang B., Waterhouse G. I. N., Yang B., Lu S., *Acc. Chem. Res.*, **2024**, *57*(19), 2928—2939
[26] Liu M., Chen B., Li C., Huang C., *Green Chem.*, **2019**, *21*(3), 449—471
[27] Xue S., Li P., Sun L., An L., Qu D., Wang X., Sun Z., *Small*, **2023**, *19*(31), e2206180
[28] Jiang Y., Zhao T., Xu W., Peng Z., *Carbon*, **2024**, *219*, 118838
[29] Ding H., Wei J., Zhang P., Zhou Z., Gao Q., Xiong H., *Small*, **2018**, *14*(22), 1800612
[30] Wei S., Yin X., Li H., Du X., Zhang L., Yang Q., Yang R., *Chemistry*, **2020**, *26*(36), 8129—8136
[31] Liu C., Wang R., Wang B., Deng Z., Jin Y., Kang Y., Chen J., *Microchim. Acta*, **2018**, *185*, 1—8
[32] Kasprzyk W., Romańczyk P. P., Starzak K., Wysocka A., Waluda Ł., Świergosz T., Bashmakova N. V., Klishevich G. V., Dmytruk A. M., Klyuyev I. S., Bondar M. V., *Small Struct.*, **2025**, *6*(3), 2400583
[33] Tao S., Lu S., Geng Y., Zhu S., Redfern S. A. T., Song Y., Feng T., Xu W., Yang B., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2018**, *57*(9), 2393—2398
[34] Ai L., Yang Y., Wang B., Chang J., Tang Z., Yang B., Lu S., *Sci. Bull.*, **2021**, *66*(8), 839—856
[35] Tao K., Fan Z., Sun L., Makam P., Tian Z., Ruegsegger M., Shaham-Niv S., Hansford D., Aizen R., Pan Z., Galster S., Ma J., Yuan F., Si M., Qu S., Zhang M., Gazit E., Li J., *Nat. Commun.*, **2018**, *9*(1), 3217
[36] Bai H., Jin X., Cheng Z., Zhou H., Wang H., Yu J., Zuo J., Chen W., *Adv. Compos. Hybrid. Mater.*, **2023**, *6*(2), 62
[37] Sk M. A., Ananthanarayanan A., Huang L., Lim K. H., Chen P., *J. Mater. Chem. C*, **2014**, *2*(34), 6954—6960
[38] Wang L., Li W., Yin L., Liu Y., Guo H., Lai J., Han Y., Li G., Li M., Zhang J., Vajtai R., Ajayan P. M., Wu M., *Sci. Adv.*, **2020**, *6*(40), eabb6772
[39] Li H., He X., Kang Z., Huang H., Liu Y., Liu J., Lian S., Tsang C. H., Yang X., Lee S. T., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, *49*(26), 4430—4434
[40] Liu R., Wu D., Feng X., Mullen K., *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*(39), 15221—15223
[41] Qu D., Zheng M., Li J., Xie Z., Sun Z., *Light-Sci. Appl.*, **2015**, *4*(12), e364
[42] Du J., Wang H., Wang L., Zhu S., Song Y., Yang B., Sun H., *J. Mater. Chem. C.*, **2016**, *4*(11), 2235—2242
[43] Khan S. N., Weight B. M., Gifford B. J., Tretiak S., Bishop A., *J. Phys. Chem. Lett.*, **2022**, *13*(25), 5801—5807
[44] Ding H., Yu S. B., Wei J. S., Xiong H. M., *ACS Nano*, **2016**, *10*(1), 484—491
[45] Miao X., Qu D., Yang D., Nie B., Zhao Y., Fan H., Sun Z., *Adv. Mater.*, **2018**, *30*(1), 1704740
[46] Guo L., Ge J., Liu W., Niu G., Jia Q., Wang H., Wang P., *Nanoscale*, **2016**, *8*(2), 729—734
[47] Bian Z., Gomez E., Gruebele M., Levine B. G., Link S., Mehmood A., Nie S., *Chem. Sci.*, **2025**, *16*(10), 4195—4212
[48] Soni N., Singh S., Sharma S., Batra G., Kaushik K., Rao C., Verma N. C., Mondal B., Yadav A., Nandi C. K., *Chem. Sci.*, **2021**, *12*(10), 3615—3626
[49] Zhu P., Tan K., Chen Q., Xiong J., Gao L., *Chem. Mater.*, **2019**, *31*(13), 4732—4742
[50] Li P., Xue S., Sun L., Zong X., An L., Qu D., Wang X., Sun Z., *Light-Sci. Appl.*, **2022**, *11*(1), 298
[51] Zhu S., Zhao X., Song Y., Lu S., Yang B., *Nano Today*, **2016**, *11*(2), 128—132
[52] Song Y., Zhu S., Zhang S., Fu Y., Wang L., Zhao X., Yang B., *J. Mater. Chem. C*, **2015**, *3*(23), 5976—5984
[53] Han X., Xia C., Wu H., Xie Y., Li R., Sui B., Yu Y., Wang B., Yang B., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2025**, *64*(12), e202422822
[54] Li P., Xue S., Sun L., Ma X., Liu W., An L., Liu Y., Qu D., Sun Z., *Small*, **2024**, *20*(29), e2310563

[55] Zhang Y., Ding S., Yu J., Sui L., Song H., Hu Y., Waterhouse G. I. N., Tang Z., Lu S., *Matter*, **2024**, *7*(10), 3518—3536
[56] Gao S., Zhang P., Xu L., Lian H., Xu C., *Bioresource Technol.*, **2025**, 132493
[57] Han B., Hu X., Zhang X., Huang X., An M., Chen X., Zhao D., Li J., *RSC Adv.*, **2022**, *12*(19), 11640—11648
[58] Zhou Y., Sharma S. K., Peng Z., Leblanc R. M., *Polymers*, **2017**, *9*(2), 67
[59] Li P., Sun Z., *Light-Sci. Appl.*, **2022**, *11*(1), 81
[60] He C., Xu P., Zhang X., Long W., *Carbon*, **2022**, *186*, 91—127
[61] Zhu S., Wang L., Zhou N., Zhao X., Song Y., Maharjan S., Zhang J., Lu L., Wang H., Yang B., *Chem. Commun.*, **2014**, *50*(89), 13845—13848
[62] Tao S., Zhu S., Feng T., Zheng C., Yang B., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2020**, *59*(25), 9826—9840
[63] Vallan L., Urriolabeitia E. P., Ruiperez F., Matxain J. M., Canton-Vitoria R., Tagmatarchis N., Benito A. M., Maser W. K., *J. Am. Chem. Soc.*, **2018**, *140*(40), 12862—12869
[64] Pakhira M., Ghosh R., Rath S. P., Chatterjee D. P., Nandi A. K., *Langmuir*, **2019**, *35*(16), 5525—5533
[65] Radovic L. R., Bockrath B., *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*(16), 5917—5927
[66] Abraham J. E., Balachandran M., *J. Fluoresc.*, **2022**, *32*(3), 887—906
[67] Ru Y., Lu S.Y., *Acta Polym. Sin.*, **2022**, *53*(7), 812—827(茹艺, 卢思宇. 高分子学报, **2022**, *53*(7), 812—827)
[68] Zhang Q., Wang R., Feng B., Zhong X., Ostrikov K., *Nat. Commun.*, **2021**, *12*(1), 6856
[69] Mohammed L. J., Omer K. M., *Nanoscale Res. Lett.*, **2020**, *15*(1), 182
[70] Yang Y., Kong W., Li H., Liu J., Yang M., Huang H., Liu Y., Wang Z., Wang Z., Sham T. K., Zhong J., Wang C., Liu Z., Lee S. T., Kang Z., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2015**, *7*(49), 27324—27330

(Ed.: W, K, M)