

基于ESIPT机理的极性敏感荧光探针的理论研究

褚 赛,宋晓娟,焦雅文,吕 萌,邢令宝,张 永,张 天

(山东理工大学 化学化工学院,山东 淄博 255049)

摘 要 激发态分子内质子转移(ESIPT)型荧光探针因具有双发射和斯托克斯位移大的特性,近年来受到广泛的关注。实验发现,随着溶剂极性的增大,此类荧光探针 M-HA 的发射光谱红移且发光强度增强,但这一奇异现象的光物理机制并不清楚。从第一性原理出发,我们研究了 M-HA 在五种不同极性溶剂中的辐射跃迁和无辐射衰减过程。研究发现,随着溶剂极性的增大,M-HA 的吸收和发射波长先红移后趋于不变,激发态表现出杂化的局域-电荷转移(HLCT)特征。烯醇式在无辐射衰减过程中的振动弛豫程度较大,因而发光较弱。酮式的振动弛豫程度随溶剂极性的增大逐渐减小,因而发光逐渐增强。结构弛豫分析表明,酮式的烯基氯及与其相连的部位受溶剂极性影响较大,乙基吡啶部位却影响不大。

关键词 ESIPT; 荧光探针; 极性; 激发态

中图分类号 O641.12

文献标识码 A



开放科学(资源服务)标识码(OSID)

Theoretical Study of an Excited-State Intramolecular Proton Transfer(ESIPT) Based and Polarity-Sensitive Fluorescent Probe

CHU Sai, SONG Xiaojuan, JIAO Yawen, LV Meng,
XING Lingbao, ZHANG Yong, ZHANG Tian

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong University of Technology, Zibo 255049, China)

Abstract Fluorescent probes based on excited-state intramolecular proton transfer(ESIPT) have aroused wide attention due to their characteristics of dual emission and large Stokes shift. M-HA of this type is experimentally observed to exhibit red-shifted and enhanced emission with the rise of solvent polarity. However, the photophysics behind such intriguing phenomenon remains unclear. Herein, we investigated the radiative and non-radiative decay processes of M-HA in five solvents with different polarity. It is found that the absorption and emission wavelength of M-HA are firstly red-shifted then tend to be constant with increasing solvent polarity, and the excited states present hybridized local and charge-transfer(HLCT) features. The enol form provides considerable vibrational relaxations during the non-radiative decay process and thereby displays weak fluorescence in all solvents. The keto form gives gradually decreased vibrational

收稿日期:2021-03-16

基金项目:国家自然科学基金项目(21703122);教育部产学研合作协同育人项目(202002123005);山东省自然科学基金项目(ZR2020MB018)资助

通讯作者:张天,女,汉族,博士,副教授,研究方向:有机光电材料的理论与计算模拟,E-mail:tzhang@sdut.edu.cn.

relaxations, and therefore its emission becomes brighter with the elevated solvent polarity. Geometric relaxation analysis indicates that vinyl chlorine and its adjacent regions are susceptible to the solvent polarity, but the ethyl indoline part is hardly affected.

Key words ES IPT; fluorescent probe; polarity; excited state

0 引言

近年来,激发态分子内质子转移(ES IPT)化合物被广泛应用于发光材料、荧光探针和分子逻辑开关等领域^[1-3]。ES IPT 最早由 Weller 报道,是指当分子受光激发后,分子内邻近的质子给体与受体之间发生质子转移^[4]。ES IPT 过程是一个四能级光化学过程,包括吸收、质子转移、发射和质子反向转移(图 1):基态分子的烯醇式(E)经激发后,电子跃迁至激发态(E*),经过快速的分子内质子转移,E*转换为酮式(K*),K*通过发射荧光的方式返回基态,最后 K 经过一个质子反向转移过程形成最初的 E。因此,ES IPT 化合物具有双发射和斯托克斯位移大的特性,可以有效减少自吸收,实现近红外发光和环境极性的检测。

极性敏感荧光探针的设计合成通常基于分子内电荷转移(ICT)机理,通过引入给/吸电子基团来改变荧光的强度或者波长^[5-8]。例如,已经报道的 2-(二甲氨基)-6-丙酰基萘^[9]、9-(二乙胺基)-5H-苯并[a]吩恶嗪-5-酮及其衍生物^[10,11]、苯并磷氧化物衍生物^[12]、二芳基乙烯衍生物^[13]和吡咯啉衍生物^[14],它们在亲水性较强的环境或强极性溶剂中表现出较低的荧光强度。只有少数化合物的发光现象与上述相反,如吡啶^[15]、茈-3-羧醛^[16]和 7-甲氧基-4-甲基香豆素^[17],它们在强极性溶剂中发光较强,却具有摩尔吸光系数低、发射波长短、斯托克斯位移小和合成步骤繁琐的缺点。最近,肖等人报道了一种新型的基于 ES IPT 机理的极性敏感荧光探针 M-HA(图 2),该探针具有较高的摩尔吸光系数、近红外区的发射波长、较大的斯托克斯位移和易于合成的优点^[18]。实验研究发现,随着溶剂极性的增大,M-HA 的发射光谱红移且发光强度增强,这一奇异现象的内在机理值得深入研究。

本文应用极化连续介质模型(PCM)^[19]模拟溶剂的极性环境,选取了实验上所用的甲苯(Tol)、氯仿(Chl)、二氯甲烷(DCM)、二甲基甲酰胺(DMF)和二甲基亚砜(DMSO)作为极性不同的五种溶剂。从第一性原理出发,我们计算了 M-HA 在这五种溶剂中的电子结构和激发态性质,研究了 M-HA 的 ES IPT 过程,模拟了 M-HA 在辐射跃迁过程中的荧光光谱,找出了 M-HA 在无辐射衰减过程中的能量耗散与分子结构的关系,从而得出了溶剂极性对 M-HA 发光性质影响的一般规律。研究结果不仅解释了此类 ES IPT 化合物特有的实验现象,还为极性敏感荧光探针的分子设计提供了理论依据。

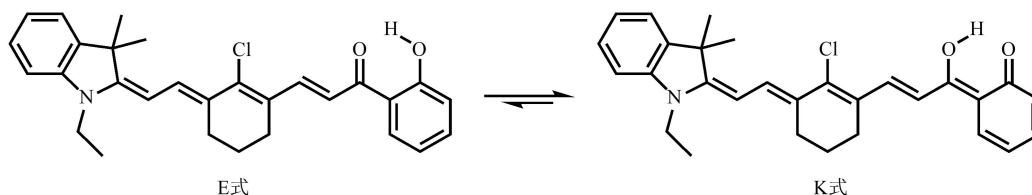


图 2 M-HA 的分子结构

1 计算方法

我们采用密度泛函理论(DFT)^[20,21]对 M-HA 分子 E 式和 K 式的基态(S_0)进行几何结构优化和电子结构计算,采用含时密度泛函理论(TD-DFT)^[22]对其第一单重激发态(S_1)进行几何结构优化和电子结构计算。泛函和基组选用 PBE0^[23]/6-31G(d),这一计算水平已成功用于研究 ES IPT 化合物的激发态性质^[24]。上述计算是在 Gaussian 16 软件^[25]中完成的。

基于上述计算得到的 S_0 和 S_1 的电子结构和振动信息,我们计算了 M-HA 在辐射跃迁过程中 K 式的发射光谱。热振动关联函数形式的解析表达式^[26]可以写作

$$\sigma_{em}^{FC}(\omega, T) = \frac{2\omega^3}{3\pi\hbar c^3} |\mathbf{u}_0|^2 \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i(\omega - \omega_{if})t} Z_i^{-1} \rho_{em,0}^{FC}(t, T) dt, \quad (1)$$

其中, μ_0 是在弗兰克-康登近似下的电子跃迁偶极矩, $\rho_{em,0}^{FC}(t, T)$ 是发射过程的热振动关联函数, Z_i 是配分函数。

我们还计算了 M-HA 在无辐射衰减过程中 E 式和 K 式的重整能^[26,27]。在位移谐振子模型近似下, 每个振动模式的重整能 λ_j 可以表示为

$$\lambda_j = \hbar S_j \omega_j = \frac{1}{2} D_j^2 \omega_j^2, \quad (2)$$

S_j 是第 j 个模式的黄昆因子, D_j 是两个电子态之间的模式位移, ω_j 是模式频率, 所有模式 λ_j 的总和为 $\lambda_{E(K)}$ 。上述光谱计算和模式分析均是在 MOMAP 程序^[28]中完成的。

2 结果与讨论

2.1 辐射跃迁过程

2.1.1 跃迁性质。如图 1 所示, E 式的吸收、E 式的发射和 K 式的发射是 ESIPT 化合物的关键光物理过程。由实验现象可知, 不同溶剂中 M-HA 的吸收光谱在 550-580 nm 处有一个很强的峰; 发射光谱在 570-650 nm 处有一个极弱的峰, 而在 660-760 nm 处的峰强度随溶剂极性增大而显著增强。在表 1 中我们列出了 M-HA 在五种溶剂中的跃迁性质, E_{\ddagger} 是归一化的溶剂极性常数, 表征了溶剂极性的强弱。可以看出, Tol、Chl、DCM、DMF 和 DMSO 的溶剂极性逐渐增大。计算所得的 E 式吸收峰的位置与实验测得的吸收峰吻合得较好, 最大偏差为 0.08 eV; 计算所得的 E 式发射峰的位置与实验观测到的极弱发射峰出现的位置范围一致, 而 K 式发射峰的位置相比于 E 式发射峰红移, 也与实验测得的强发射峰吻合得较好, 最大偏差为 0.15 eV。如图 3 所示, 随着溶剂极性的增大, 计算的 E 式吸收和 K 式发射过程的垂直跃迁能均先减小后趋于不变, 实验测得的最大吸收和发射峰也都先红移后变化不大。

表 1 M-HA 的跃迁性质

溶剂	E_{\ddagger}	过程	能量/eV(波长/nm)	实验值	f	HOMO→LUMO
Tol	0.10	E 式吸收	2.31(537)	2.25 eV(550 nm)	1.98	98.9%
		E 式发射	2.20(564)	N. A.	2.15	99.0%
		K 式发射	1.90(651)	1.88 eV(660 nm)	2.06	98.9%
Chl	0.26	E 式吸收	2.27(547)	2.19 eV(566 nm)	1.98	99.1%
		E 式发射	2.05(604)	N. A.	2.27	99.1%
		K 式发射	1.85(669)	1.70 eV(728 nm)	2.42	99.1%
DCM	0.31	E 式吸收	2.24(553)	2.19 eV(565 nm)	2.00	99.2%
		E 式发射	1.97(629)	N. A.	2.33	99.1%
		K 式发射	1.79(693)	1.68 eV(736 nm)	2.50	99.0%
DMF	0.39	E 式吸收	2.21(560)	2.15 eV(576 nm)	2.02	99.3%
		E 式发射	1.89(656)	N. A.	2.38	99.1%
		K 式发射	1.72(720)	1.65 eV(753 nm)	2.55	99.0%
DMSO	0.44	E 式吸收	2.21(560)	2.15 eV(577 nm)	2.02	99.3%
		E 式发射	1.88(658)	N. A.	2.38	99.1%
		K 式发射	1.72(722)	1.64 eV(756 nm)	2.56	98.9%

注: N. A. 表示峰的具体位置因峰的强度很低且谱线平缓未能确定。

由表 1 可知, E 式吸收过程的振子强度 f 随溶剂极性的增大变化不大, 仅从 1.98 增加到 2.02; E 式和 K 式发射过程的 f 则分别从 2.15 增加到 2.38 和从 2.06 增加到 2.56。它们的跃迁成分都主要是 HOMO→LUMO, 比例大于 98%, HOMO 和 LUMO 的能级、能差和电子云密度轮廓图如图 4 所示。E 式 S_0 平衡构型、E 式 S_1 平衡构型和 K 式 S_1 平衡构型下 M-HA 的跃迁均表现出相似的杂化局域-电荷转移(HLCT)特征, 两侧的乙基吡啶和烯醇-酮互变部位发生局域跃迁(LE), 中间的烯基氯部位发生电荷转移(CT)。K 式 S_1 平衡构型下 M-HA 的 HOMO-LUMO 能差比 E 式 S_1 平衡构型小, 因而 K 式的发射波长相比于 E 式红移。

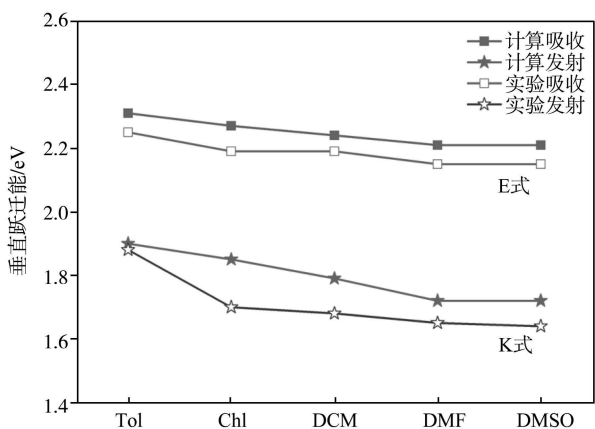


图 3 M-HA 的垂直跃迁能和实验值

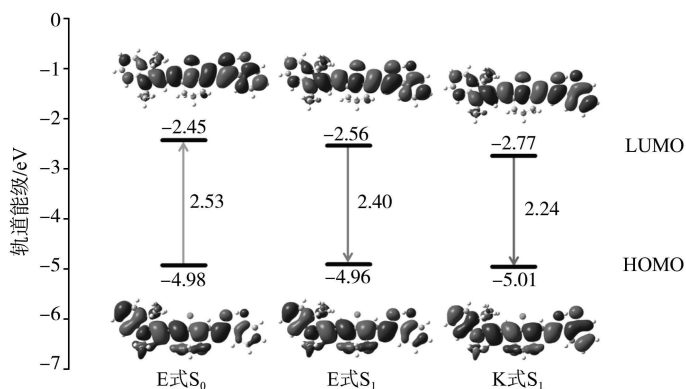


图 4 M-HA 的前线分子轨道(以 DMSO 为例)

2.1.2 势能面能垒。为了更好地理解 M-HA 的 ESIPT 过程,我们计算了它在强极性溶剂 DMSO 中 S_0 和 S_1 势能面上的稳定态、过渡态和相关能垒(图 5)。在 S_1 势能面上,从 E^* 到 K^* 的能垒为 0.124 eV (11.97 kJ/mol),而从 K^* 到 E^* 的反向能垒为 0.043 eV (4.14 kJ/mol)。因此,当 M-HA 的 E 式受光激发从 $S_0^E \rightarrow S_1^E$ 后, $S_1^E \rightarrow S_1^K$ 的过程是很难发生的,这说明 K^* 的形成源于 $S_0^E \rightarrow S_n^E \rightarrow S_m^K \rightarrow S_1^K$ 的过程^[24]。M-HA 在 DMSO 中具有 $S_1^E \rightarrow S_0^E$ 的 E 式发射和 $S_1^K \rightarrow S_0^K$ 的 K 式发射的双发射特性,与实验上可观察到两个发射峰的现象一致。在 S_0 势能面上,从 K 到 E 的能垒为 0.003 eV (0.29 kJ/mol)。这意味着 $S_0^K \rightarrow S_0^E$ 的过程很容易发生,无论经历上述哪种途径, S_1 最终都会衰减到 S_0^E 态。

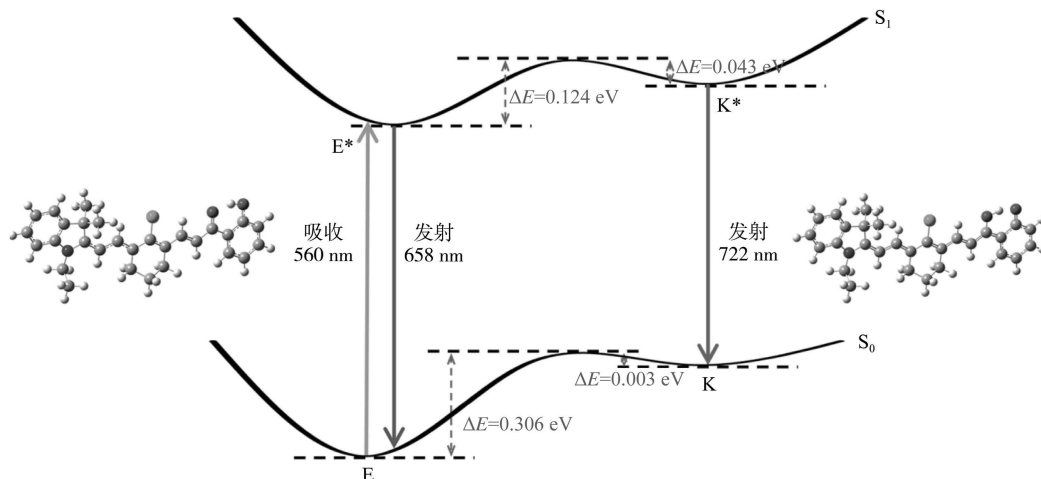


图 5 M-HA 的势能面示意图(以 DMSO 为例)

2.1.3 荧光光谱。为了进一步研究溶剂极性对 M-HA 发光性质的影响,我们以弱极性溶剂 Tol 和强极性溶剂 DMSO 为例,计算了室温下 M-HA 的 K 式振动分辨的荧光光谱(图 6)。计算中没有额外引入展宽因子,谱线的展宽源于温度效应和分子的振动结构。与 Tol 相比,计算得到的 M-HA 在 DMSO 中的荧光光谱红移且强度增加,与实验光谱一致,说明 M-HA 随溶剂极性增大而增强的发射峰来自 K 式结构的辐射跃迁。

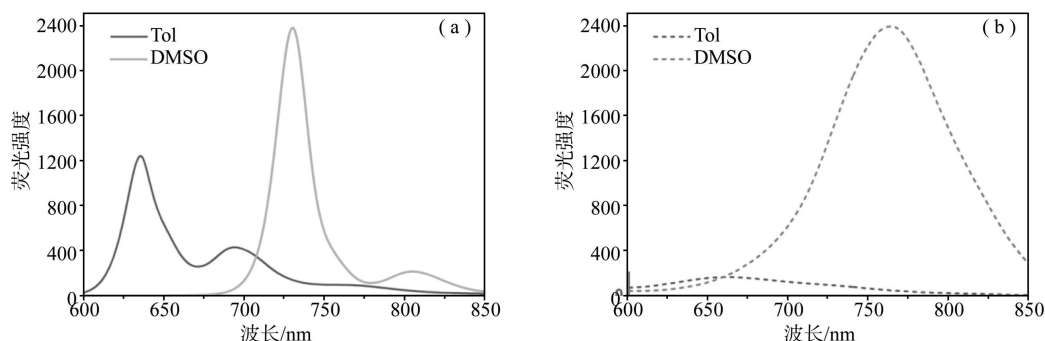


图 6 M-HA 在 Tol 和 DMSO 中的(a)计算光谱和(b)实验光谱

2.2 无辐射衰减过程

2.2.1 振动弛豫。重整能反映了分子在激发态无辐射衰减过程中的振动弛豫程度^[29], E 式和 K 式的总重整能 $\lambda_{E(K)}$ 如图 7 所示。随着溶剂极性的增大, λ_E 从 400 cm^{-1} 增加到 469 cm^{-1} , 且其在所有溶剂中的数值均在 400 cm^{-1} 及以上, 说明 M-HA 的 E 式在无辐射衰减过程中的振动弛豫程度较大, 因而发光较弱。与之相反, λ_K 则从 452 cm^{-1} 减小到 347 cm^{-1} , 说明 M-HA 的 K 式在低极性溶剂中的振动弛豫程度较大而在强极性溶剂中较小, 因此发光由弱逐渐增强。

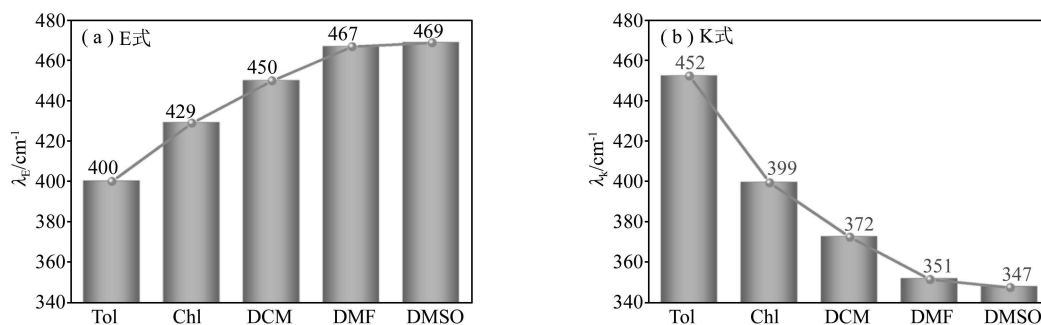
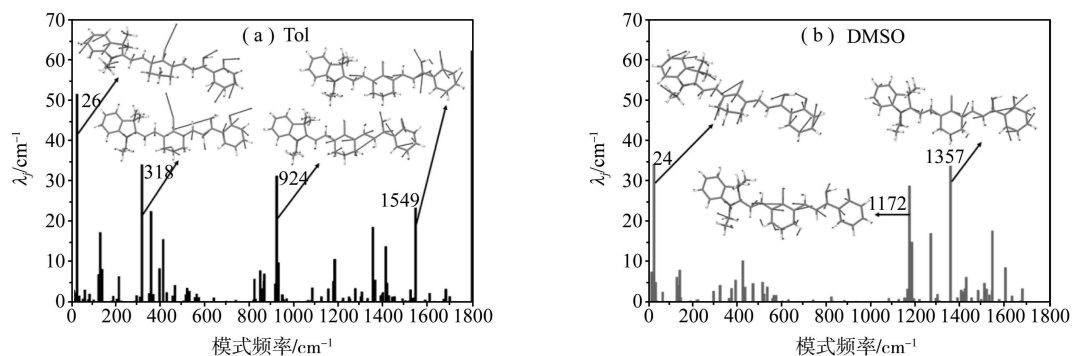


图 7 M-HA 的总重整能

以弱极性溶剂 Tol 和强极性溶剂 DMSO 为例, 我们将 λ_K 分解到分子的 3N-6 个振动模式(图 8), λ_j 表征了每个模式接收激发态电子能量的能力。可以看出, 低频($< 200\text{ cm}^{-1}$)、中频($200\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$)和低频($> 1000\text{ cm}^{-1}$)振动区是激发态无辐射衰减过程中的重要能量耗散通道。低频区属于环的面外扭转运动, 中频区属于分子骨架的面内摇摆和 CC 伸缩运动, 高频区属于环的 CH 和 CCC 面内弯曲运动。M-HA 在 DMSO 比在 Tol 中 λ_K 小的原因在于低频和中频区的重整能分别减小 29 cm^{-1} 和 109 cm^{-1} , 而高频区的重整能只略微增大 33 cm^{-1} 。值得注意的是, 低频区的振动模式图中乙基吡啶部分的运动在 Tol 和 DMSO 中非常相近, 而中频和高频区的振动模式图中乙基吡啶部分的运动并不明显, 说明乙基吡啶部分对溶剂极性并不敏感。



注: 低频: 101 cm^{-1} ; 中频: 171 cm^{-1} ; 高频: 180 cm^{-1} ; 低频: 72 cm^{-1} ; 中频: 62 cm^{-1} ; 高频: 213 cm^{-1} 。

图 8 K 式在 Tol 和 DMSO 中每个模式的重整能

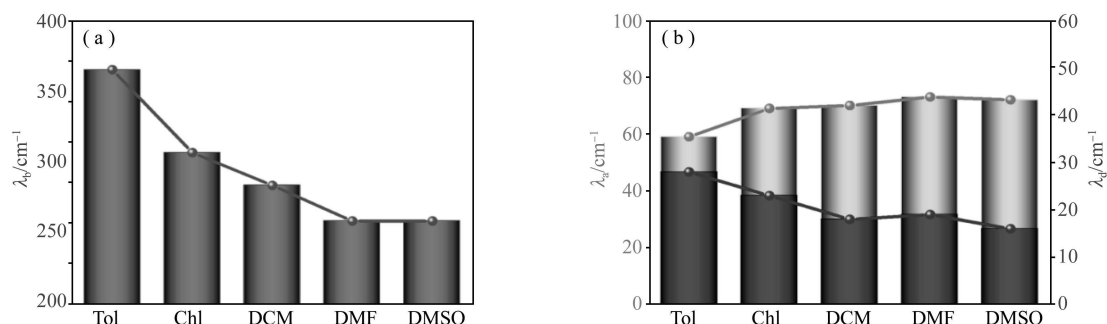


图 9 K 式键长、键角和二面角对总重整能的贡献

2.2.2 结构弛豫。为了更深入地研究能量耗散与分子结构的关系,我们将 λ_K 分解到分子的内坐标^[30]。键长(λ_b)、键角(λ_a)和二面角(λ_d)的贡献如图 9 所示, λ_b 和 λ_d 随溶剂极性的增大显著减小, λ_a 则略微增加。在表 2 中我们列出了随溶剂极性变化较大的内坐标,可以看出,随着溶剂极性的增大,烯基氯和环己二烯酮之间的键长、以及烯基氯附近的二面角重整能逐渐减小,烯基氯和乙基吡啶之间的键角重整能略微增大,而乙基吡啶部位均变化不大(图 10)。

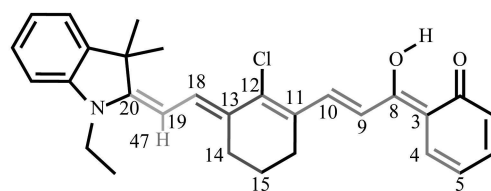


图 10 K 式的代表性键长(紫红色)、键角(深黄色)和二面角(深蓝色)

表 2 K 式代表性内坐标的重整能(单位: cm^{-1})

内坐标	Tol	Chl	DCM	DMF	DMSO
B(C9-C10)	65.6	51.9	46.6	41.5	41.0
B(C11-C12)	49.9	42.0	39.8	36.9	36.9
B(C8-C9)	59.2	30.8	23.6	17.3	16.7
B(C3-C8)	22.1	14.4	9.4	5.5	5.2
B(C4-C5)	11.3	9.1	6.6	4.9	4.7
B(C3-C4)	10.1	4.1	2.3	1.2	1.1
B(C10-C11)	6.5	2.5	1.3	0.2	0.1
D(C12-C13-C14-C15)	5.3	4.4	3.9	4.6	3.9
D(C18-C13-C14-C15)	4.2	3.3	2.7	3.0	2.5
A(C18-C19-C20)	3.1	3.1	3.3	3.4	3.4
A(C20-C19-H47)	1.2	1.2	1.3	1.3	1.4

3 结论

采用 TD-DFT 理论和极化连续介质模型,我们研究了 M-HA 在五种不同极性溶剂中的辐射跃迁和无辐射衰减过程。研究表明,M-HA 具有烯醇式和酮式双发射的特性,与实验上可观察到两个发射峰的现象一致。烯醇式发光较弱的原因在于其在所有溶剂中的振动弛豫程度均较大,酮式在强极性溶剂中发光增强的现象源于其在无辐射衰减过程中的振动弛豫程度随溶剂极性增大而减小。通过进一步对结构弛豫的分析,我们发现酮式的烯基氯及与其相连的部位随溶剂极性变化较大,而乙基吡啶部位却变化不大。

参 考 文 献

- [1] WU K,ZHANG T,WANG Z,et al. De novo design of excited-state intramolecular proton transfer emitters via a thermally activated delayed fluorescence channel[J]. Journal of the American Chemical Society,2018,140(28):8877-8886.
- [2] SEDGWICK A C,WU L,Han H-H,et al. Excited-state intramolecular proton-transfer(ESIPT) based fluorescence sensors and imaging agents[J]. Chemical Society Reviews,2018,47(23):8842-8880.
- [3] 王瑞祥,赖晓静,邱观音生,等.基于激发态分子内质子转移(ESIPT)原理的反应型荧光探针研究进展[J].有机化学,2019,39(4):952-960.
- [4] WELLER A. Über die fluoreszenz der salizylsäure und verwandter verbindungen[J].Naturwissenschaften,1955,42(7):175-176.
- [5] 韩建国,申凯华,赵德丰,等.具有分子内电子转移特征的氨基蒽醌类有机化合物的合成及光物理性质研究[J].化学学报,2008,66(22):2518-2524.
- [6] 刘丹丹.分子内电荷转移(ICT)态发光材料的理论研究与分子设计[D].吉林:吉林大学,2012.
- [7] GUO Z Q,PARK S,YOON J Y,et al. Recent progress in the development of near-infrared fluorescent probes for bioimaging application [J].Chemical Society Reviews,2014,43(1):16-29.
- [8] XIAO H B,LI P,TANG B. Recent progresses in fluorescent probes for detection of polarity[J].Coordination Chemistry Reviews,2020,427:213582.

- [9] WEBER G, FARRIS F J. Synthesis and spectral properties of a hydrophobic fluorescent probe, 6-propionyl-2-(dimethylamino) naphthalene[J]. *Biochemistry*, 1979, 18(14): 3075-3078.
- [10] GREENSPAN P, MAYER E P, FOWLER S D. Nile red; a selective fluorescent stain for intracellular lipid droplets[J]. *Journal of Cell Biology*, 1985, 100(3): 965-973.
- [11] JOSE J, BURGESS K. Syntheses and properties of water-soluble nile red derivatives[J]. *Journal of Organic Chemistry*, 2006, 71(20): 7835-7839.
- [12] YAMAGUCHI E, WANG C, FUKAZAWA A, et al. Environment-sensitive fluorescent probe; a benzophosphole oxide with an electron-donating substituent[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, 54(15): 4539-4543.
- [13] MORIMOTO M, TAKAGI Y, HIOKI K, et al. A turn-on mode fluorescent diarylethene; solvatochromism of fluorescence[J]. *Dyes and Pigments*, 2018, 153: 144-149.
- [14] UNGUREANU E-M, TATU M-L, GEORGESCU E, et al. Influence of the chemical structure and solvent polarity on the fluorescence of 3-aryl-7-benzoyl-pyrrolo [1,2-c]pyrimidines[J]. *Dyes and Pigments*, 2020, 174: 108023.
- [15] KELLMANN A. Intersystem crossing and internal conversion quantum yields of acridine in polar and nonpolar solvents[J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1977, 81(12): 1195-1198.
- [16] KALYANASUNDARAM K, THOMAS J K. Solvent-dependent fluorescence of pyrene-3-carboxaldehyde and its applications in the estimation of polarity at micelle-water interfaces[J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1977, 81(23): 2176-2180.
- [17] SEIXAS DE MELO J S, BECKER R S, MACANITA A L. Photophysical behavior of coumarins as a function of substitution and solvent: experimental evidence for the existence of a lowest lying $^1(n, \pi^*)$ state[J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1994, 98(24): 6054-6058.
- [18] XIAO H B, ZHANG T, DONG Y Q, et al. The photophysical properties and imaging application of a new polarity-sensitive fluorescent probe[J]. *Analyst*, 2020, 145(20): 6556-6561.
- [19] TOMASI J, MENNUCCI B, CAMMI R. Quantum mechanical continuum solvation models[J]. *Chemical Reviews*, 2005, 105(8): 2999-3094.
- [20] PARR R G, YANG W. Density-functional theory of atoms and molecules[M]. New York: Oxford Science Publication, 1989.
- [21] DREIZLER R M, GROSS E K U. Density functional theory[M]. Heidelberg: Springer-Verlag, 1990.
- [22] RUNGE E, GROSS E K U. Density-functional theory for time-dependent systems[J]. *Physical Review Letters*, 1984, 52(12): 997-1000.
- [23] ADAMO C, BARONE V. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: the PBE0 model[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1999, 110(13): 6158-6170.
- [24] LIN L L, FAN J Z, CAI L, et al. Theoretical perspective of the excited state intramolecular proton transfer for a compound with aggregation induced emission in the solid phase[J]. *RSC Advances*, 2017, 7(70): 44089-44096.
- [25] FRISCH M J, TRUCKS G W, SCHLEGEL H B, et al. Gaussian16 Revision B.01[CP]. Gaussian Inc, Wallingford, CT, 2016.
- [26] NIU Y L, PENG Q, DENG C M, et al. Theory of excited state decays and optical spectra; application to polyatomic molecules[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2010, 114(30): 7817-7831.
- [27] 朱国正, 巩光帅, 宋晓娟, 等. 氧桥连四苯乙烯衍生物发光性质的理论研究[J]. *聊城大学学报(自然科学版)*, 2020, 33(3): 57-61.
- [28] NIU Y L, LI W Q, PENG Q, et al. MOlecular MAterials Property Prediction Package(MOMAP) 1.0: a software package for predicting the luminescent properties and mobility of organic functional materials[J]. *Molecular Physics*, 2018, 116(7-8): 1078-1090.
- [29] WU Q Y, ZHANG T, PENG Q, et al. Aggregation induced blue-shifted emission-the molecular picture from a QM/MM study[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014, 16(12): 5545-5552.
- [30] REIMERS J R. A practical method for the use of curvilinear coordinates in calculations of normal-mode-projected displacements and Duschinsky rotation matrices for large molecules[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2001, 115(20): 9103-9109.