

分子导体(PyEt)[Ni(dmit)₂]₂的合成、 结构与导电性*

许文^① 方奇^{①②**} 陈红余^① 薛刚^① 雷虹^③
徐翠英^② 贾春阳^② 张德清^②

①山东大学晶体材料国家重点实验室, 济南 250100; ②中国科学院化学研究所, 北京 100080;

③山东大学信息科学与工程学院, 济南 250100)

摘要 合成了一种新的导电分子晶体 PyEt[Ni(dmit)₂]₂ (dmit=4,5-dimercapto-1,3-dithiole-2-thione). X射线衍射测定表明, 该晶体属于单斜晶系, C2/c空间群. PyEt[Ni(dmit)₂]₂晶体中, 导电组元[Ni(dmit)₂]^{0.5-}沿c方向面对面平行堆积成分子柱, 各分子柱沿a方向肩并肩并行伸展构成(010)面的二维导电层. 测得二维导电层上某方向的室温电导率为10 S·cm⁻¹. 从282~269 K, 该晶体表现出金属导电性, 269 K以下则为半导体. 用实测的晶体结构和计算的能带结构对这种导体→半导体的相变予以解释: 金属导电性对应于均匀分子柱和直线点列型Ni原子链; 而半导体导电性则对应于交错的分子柱和锯齿型Ni原子链.

关键词 分子导体 合成 晶体结构 能带 导电性

导电分子晶体(简称分子导体)是以分子为导电组元的具有优良导电性甚至超导性的晶体. 20世纪70年代以来分子导体领域日益受到人们的关注并得以迅速发展^[1~4]. 在各种分子导体中, 式为Z[Ni(dmit)₂]_n或D[Ni(dmit)₂]_m (dmit = 4,5-dimercapto-1,3-dithiole-2-thione; n > 1, m ≥ 1)的配合物型分子导体在导电性和结构多样性方面尤为突出. 据2002年10月版剑桥晶体结构数据库的收录结果, 获得详细结构表征的这类导电配合物共有58个, 其中有2个高压超导体和1个常压超导体^[5~7]: (Me₄N)[Ni(dmit)₂]₂ (T_c = 5 K, P = 7 × 10⁸ Pa), (TTF)[Ni(dmit)₂]₂ (T_c = 1.62 K, P = 7 × 10⁸ Pa, TTF = tetrathiafulvalene), α-(EDT-TTF)[Ni(dmit)₂] (T_c = 1.3 K, 常压, EDT-TTF = ethylenedithiotetrathiafulvalene). 在这类分子导体中, 导电组元为配位阴离子[Ni(dmit)₂]^{δ-} (δ < 1), 外界阳离子多为一价闭壳层多面体型阳离子Z或开壳层平面型有机自由基D, 其类型和尺度对晶体结构从而对导电性质起着重要的调控作用. 迄今为止, 闭壳层平面型有机芳香类阳离子作为外界平衡离子的导电配合物仅有4例报道^[8~11], 其中一例是我们最近合成的半导体PyH[Ni(dmit)₂]₂ (PyH⁺为吡啶阳离子)^[11]. 作为该工作的继续, 本文合成了导电配合物PyEt[Ni(dmit)₂]₂ (PyEt⁺为乙基吡啶阳离子), 并进行了结构表征和导电性质测试, 与PyH[Ni(dmit)₂]₂不同的是, 在PyEt[Ni(dmit)₂]₂中出现了一维直线型均匀导电分子柱和金属导电性.

2003-05-26 收稿, 2003-07-17 收修改稿

* 国家自然科学基金(批准号: 20172034)、高等学校骨干教师资助计划和中国科学院化学研究所有机固体开放实验室资助项目

** 联系人, E-mail: fangqi@icm.sdu.edu.cn

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

C, H, N 用 Heraeus Rapid 元素分析仪测定, 红外光谱用 Nicolet 20SX FT-IR 谱仪测定(KBr 压片), 晶体结构用 Bruker-Smart 1000/CCD X 射线单晶衍射仪测定, TCNQ (7, 7', 8, 8'-tetracyanoquinodimethane) 购于 Tokyo Kasei Kogyo 试剂公司. 溶剂乙腈为市售色谱纯, 使用前在 CaH₂ 共存下蒸馏. 标题化合物的前体 PyEt[Ni(dmit)₂]为黑色光亮厚片状单晶, 其制备和结构我们发表于文献[12].

1.2 标题化合物 PyEt[Ni(dmit)₂]₂ 的制备

氮气下 0.055 mmol (31 mg) PyEt[Ni(dmit)₂]晶体置于三腔扩散池右腔, 0.147 mmol (30 mg) 橙色晶状电子受体 TCNQ 置于左腔, 三腔中分别注入新蒸的乙腈, 密封后置于暗室, 一个月后, 即得到斜倚在右腔中的光亮黑色长条状晶体. 按 C₁₉H₁₀NNi₂S₂₀ 的计算值为(%): C 22.57, H 1.00, N 1.39; 元素分析结果为(%): C 22.52, H 1.50, N 1.36. 反应过程如下:



分别采用 TCNE(tetracyanoethylene), DDQ(2,3-dichloro-5,6-dicyano-*p*-benzoquinone), I₂ 作为电子受体也可以得到标题配合物的晶体, 但用 TCNQ 得到的晶体质量最佳.

1.3 晶体结构测定

取 0.4 mm × 0.36 mm × 0.06 mm 的黑色片状晶体, 使用经过石墨单色器的 Mo K α 射线($\lambda = 0.071073$ nm)为辐射源. 在 $1.86^\circ \leq \theta \leq 26.37^\circ$, $h = -14 \rightarrow 13$, $k = -48 \rightarrow 35$, $l = -9 \rightarrow 9$ 范围内, 采用 $\omega - 2\theta$ 扫描方式, 在 298(2) K 下, 收集 9421 个衍射点, 其中 3419 个为独立衍射点($R_{\text{int}} = 0.0677$), 衍射数据经半经验方法进行吸收校正. 晶体结构由 SHELEX-97 程序用直接法解出, 对非氢原子坐标等 204 个参数用全矩阵最小二乘法修正. 偏差因子为 $R = 0.0559$ ($I > 2\sigma(I)$), $wR = 0.1218$, 最大残余电子密度峰值与谷值分别为: 875 和 -907 e/nm³. 晶胞参数为: $a = 1.1387(4)$, $b = 3.8816(13)$, $c = 0.7547(3)$ nm, $\beta = 90.500(5)^\circ$, $V = 3.3359(19)$ nm³, $Z = 4$, $D_c = 2.013$ g/cm³, 空间群为 C2/c.

1.4 单晶电导测定

PyEt[Ni(dmit)₂]₂ 晶样为 5 mm × 0.12 mm × 0.01 mm 黑色长条形片状晶体, 电导测定采用四引线法. 参照图 1(b), 四根金线按 0.5, 0.6 和 0.5 mm 的间距用金胶固定在片状晶体的表面, 并与长条晶样的最长线度方向垂直, 中间两根导线(2, 3)接 KEITHLEY-2001 型数字毫伏计, 外侧两根导线(1, 4)接 KEITHLEY-220 恒流源. 测试过程中保持 1 μ A 的恒电流, 测得晶体的室温电导为 $\sigma_0 = 10$ S · cm⁻¹ (电阻率为 10⁻¹ Ω · cm), 此即沿长条晶体长线度方向的电导率. 制冷方式为以 He 气为介质的压缩-膨胀系统, 从 290 K 经历降温过程至 140 K 之后再自然回升到 290 K, 回温过程较接近热力学平衡. 由图 1 可见, 晶体的电阻随温度的降低经历若干转折, 由 290 ~ 282 K 表现为半导体导电性, 282 K 以下转为金属导电性直至 269 K, 269 K 以下又回复为半导体, 显示出一种驼峰型曲线. 我们进行了两个循环的降温-回温测试, 即晶样经历了两个

降温过程和两个回温过程, 这四个过程都重复出现了图 1(a)所示驼峰型曲线的各个转折, 这使我们确信 282 ~ 269 K 的金属导电性是可靠的.

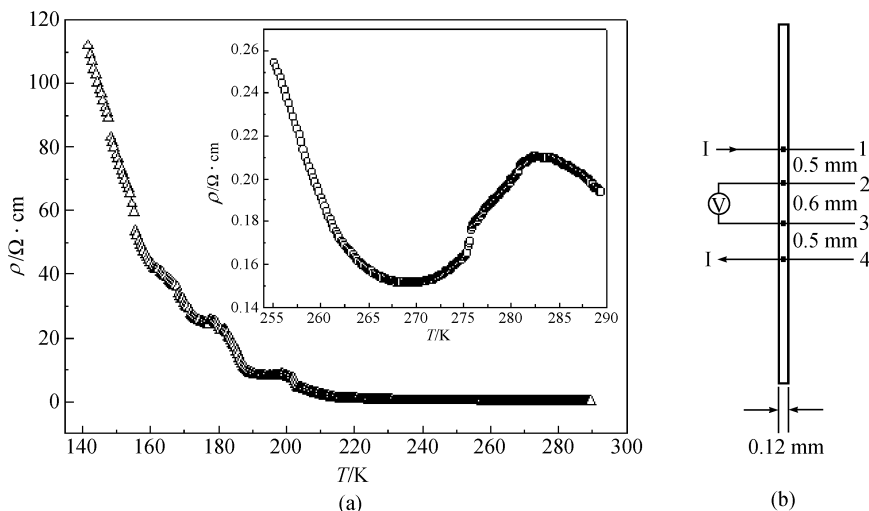


图 1 PyEt[Ni(dmit)₂]₂ 单晶在回温过程中(010)晶面某方向上电阻率 ρ 与温度 T 的关系
内插图为 290 ~ 255 K 区间的放大图, (b)为晶样及电极示意图

2 结果与讨论

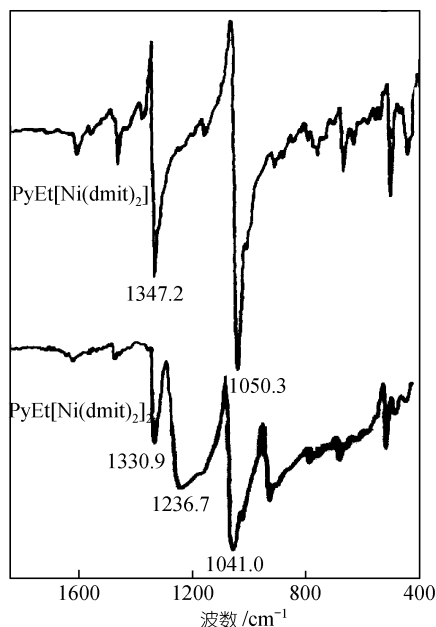
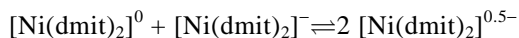


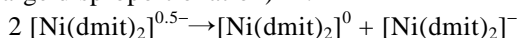
图 2 PyEt[Ni(dmit)₂]₂ 及其前体 PyEt[Ni(dmit)₂]₂ 的红外光谱

2.1 红外光谱特征

如图 2 的红外光谱所示, 对前体 PyEt[Ni(dmit)₂]而言, $\nu(\text{C}=\text{C})$: 1347.2 cm^{-1} , $\nu(\text{S}=\text{C})$: 1050.3 cm^{-1} . 随着前体的 [Ni(dmit)₂]⁻ 氧化为 [Ni(dmit)₂]^{0.5-}, 目标化合物 PyEt[Ni(dmit)₂]₂ 的 $\nu(\text{C}=\text{C})$ 发生红移并分裂为双峰 (1330.9 cm^{-1} , 1236.7 cm^{-1}), 而 $\nu(\text{S}=\text{C})$ 的变化则不显著. $\nu(\text{C}=\text{C})$ 的红移说明 [Ni(dmit)₂]^{0.5-} 中 C=C 键的削弱, $\nu(\text{C}=\text{C})$ 的分裂暗示 [Ni(dmit)₂]^{0.5-} 中形式上的半整数电荷状态可能是下述零价配合物与负一价配合物的某种混合态或共振态:



作者最近从实验上证实了上述电荷歧化反应 (charge disproportionation)^[13]:



2.2 导电组元 [Ni(dmit)₂]^{0.5-} 的结构

PyEt[Ni(dmit)₂]₂ 晶胞中有两个晶体学独立的 [Ni(dmit)₂]^{0.5-} 阴离子 (分别简记为 [Ni(1)], [Ni(2)]).

由图 3 和表 1 可见, 这两个 [Ni(dmit)₂]^{0.5-} 均为平面 D_{2h} 对称构型, 键参数也非常接近, [Ni(1)],

[Ni(2)]对各自最小二乘平面的最大偏差仅分别为 0.0065(2) nm(S(5))和-0.0051(2) nm(S(7)). [Ni(1)]中通过 S(1)与 S(6)的二重轴与晶体学二重轴一致, [Ni(2)]的 Ni(2)即分子反演心也即晶体学对称心. 在表 1 中值得注意的键长数据是: (1) [Ni(dmit)₂]^{0.5-}的 C=C 键长比其前体显著变长, 这与红外光谱的 $\nu(\text{C}=\text{C})$ 的红移是一致的, 也表明 [Ni(dmit)₂]^{0.5-} 的共轭程度比 [Ni(dmit)₂] 前体更高; (2) 端基的 C=S 键长于双键, 其他 C—S 键短于单键, 含 Ni 大五元环中的 C—S 键比外侧小五元环中的 C—S 键略短. [Ni(dmit)₂]^{0.5-} 的平面构型和键长平均化充分表明其共轭性和电子离域性.

表 1 PyEt[Ni(dmit)₂]₂ 中 2 个晶体学独立的 [Ni(dmit)₂]^{0.5-} (分别简记为 [Ni(1)], [Ni(2)]) 的键长

Bond	[Ni(1)]	[Ni(2)]	前体 PyEt[Ni(dmit) ₂] ^{0.5-} 的相应平均键长/nm
Ni—S	Ni(1)-S(3)	Ni(2)-S(10)	0.21671(17)
	Ni(1)-S(4)	Ni(2)-S(11)	0.21700(18)
	平均	平均	0.2169(2)
C=C	C(2)-C(2A)	C(6)-C(7)	0.1377(8)
	C(3)-C(3A)		0.1369(8)
	平均	平均	0.1371(8)
C=S	S(1)-C(1)	S(7)-C(5)	0.1634(8)
	S(6)-C(4)		0.1651(8)
	平均	平均	0.1634(8)
C—S(含 Ni 大五元环)	S(3)-C(2)	S(10)-C(6)	0.1699(6)
	S(4)-C(3)	S(11)-C(7)	0.1728(6)
	平均	平均	0.1714(6)
C—S(外侧小五元环)	S(2)-C(1)	S(8)-C(5)	0.1726(7)
	S(2)-C(2)	S(8)-C(6)	0.1727(6)
	S(5)-C(3)	S(9)-C(5)	0.1743(7)
	S(5)-C(4)	S(9)-C(7)	0.1726(6)
	平均	平均	0.1733(2)

阳离子在晶体中无序, 未能确定其构型. 我们认为这起因于阳离子含量低, 不含重原子, 衍射强度相对低. 而含大量重原子且数量处于优势的阴离子主导了衍射规律及空间群的确定. C2/c 空间群的晶胞中的一般位置有 8 个, 而阳离子只有 4 个, 势必处于具有反演对称性的特殊位置, 这与 PyEt⁺ 自身无对称心矛盾, 因而造成其无序. 事实上, Z[Ni(dmit)₂]₂ 型寡含阳离子(阴阳离子化学计量比为 2:1)的导电配合物中, 阳离子无序是相当普遍的现象^[1].

2.3 晶体结构与导电性

图 4 显示了标题配合物的导电组元 [Ni(dmit)₂]^{0.5-} 沿 (010) 晶面铺展的二维导电层, 层中的 [Ni(dmit)₂]^{0.5-} 间存在许多 S...S 分子间近距离作用(由虚线表示), 由 S...S 分子间强相互作用构成的二维导电层是 Ni-dmit 型分子导体的基本结构特征. 按照晶体学原理, 优先出现的晶面应该是分子间相互作用强的晶面, 因而可以把片状晶体的大面定向为 (010) 晶面, 本文所测的电导即为 (010) 晶面上某方向的电导. 相邻二维导电层之间夹着阳离子层, 构成夹心式结构.

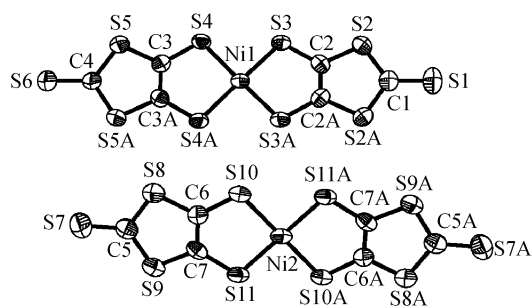
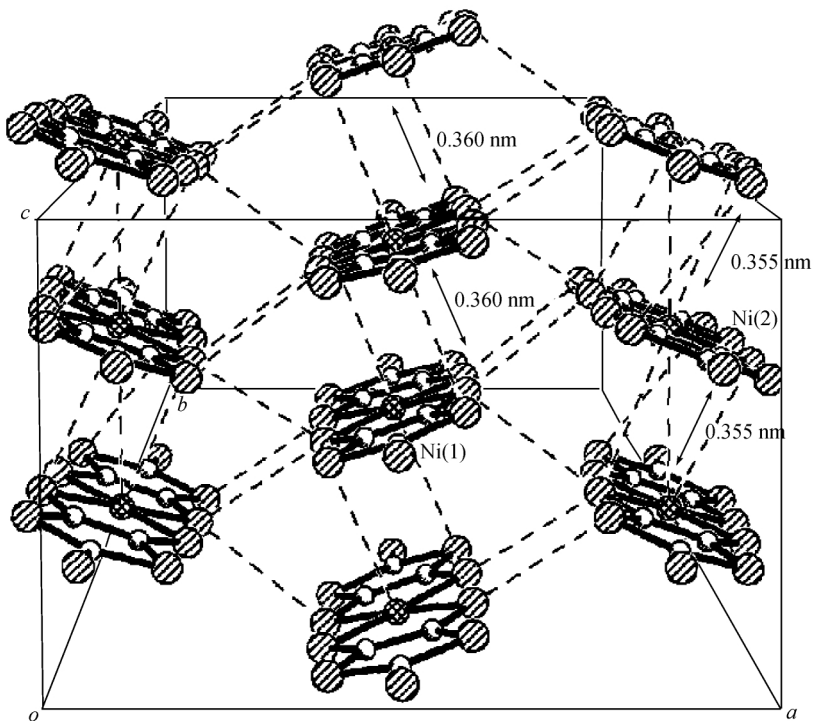
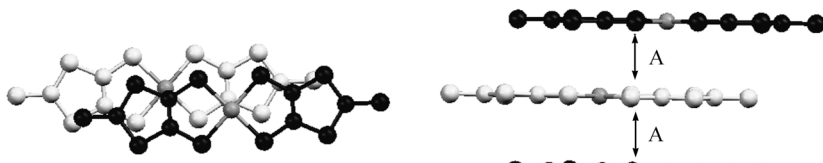


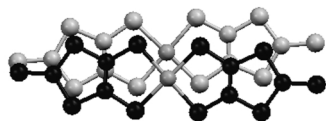
图 3 PyEt[Ni(dmit)₂]₂ 中两个独立阴离子 [Ni(1)] 和 [Ni(2)] 的结构



(a)



(b)



(c)

图 4

(a) 标题化合物晶体中沿 (010) 晶面的显示阴离子的分子间相互作用的二维导电层, 虚线连接的两个原子间距离短于 van der Waals 距离. (b)和(c)为阴离子的两种重叠方式

图 4 所示的二维导电层可以抽取出一维分子队列, 即分子面对面地平行堆积形成的所谓一维分子柱. 在 58 个结构获得表征的 Ni-dmit 分子导体中, 绝大多数具有分子柱结构. 参见图

4, 晶胞中 2 个独立配位阴离子[Ni(1)]和[Ni(2)]与(001)晶面的夹角分别为 18.17(3)° 和 19.45(3)°。[Ni(1)]与[Ni(2)]两者之间的夹角则为 36.71(5)°。两种配位阴离子导致了沿 *c* 轴方向的两种分子柱。这两种分子柱的共同点在于其均匀性: 分子柱内的分子面间距相等, Ni...Ni 原子间距离也相等。对于[Ni(1)]分子柱, 相邻分子的面间距为 0.360 nm, Ni...Ni 距离为 0.4908 nm; 对于[Ni(2)]分子柱, 相邻分子的面间距为 0.355 nm; Ni...Ni 距离为 0.3774 nm。

两种分子柱的不同点在于: (1) 分子柱[Ni(2)]的分子间面间距及 Ni...Ni 原子间距离均比分子柱[Ni(1)]要小, 换言之, 分子柱[Ni(2)]比分子柱[Ni(1)]排布得紧密, [Ni(2)]分子柱内的分子间相互作用强于[Ni(1)]分子柱内的分子间相互作用。(2) [Ni(1)]分子柱的相邻分子的重叠方式为 A, 即沿分子长轴方向存在 0.3 nm 的滑移, 而[Ni(2)]分子柱中, 相邻分子的重叠方式为 B, 无长轴滑移, 但有一个小小的扭转。(3) 仔细观察可发现(见表 2), [Ni(1)]分子柱的 Ni 原子分列在两条直线上, 将所有 Ni 原子连起来后形成锯齿状 zigzag 链, 我们称这种分子柱为锯齿原子链分子柱。而[Ni(2)]中的所有 Ni(2)原子都在一条直线上, 构成一维点列, 称这种分子柱为点列原子链分子柱。我们猜想, 分子柱中所有中心原子(Ni 原子)的一维点列性可能是标题配合物在一定温度区间出现金属导电性的关键结构要素, 而点列原子链与锯齿原子链的互变对应于金属导电性与半导体导电性的互变。

为了验证上述想法, 我们系统研究了 2002 年 10 月版的剑桥结构数据库的 58 个 Z[Ni(dmit)₂]_n 或 D[Ni(dmit)₂]_m 型导电配合物的结构, 具有金属导电性的并不多, 计有 5 个, 其中具有分子柱结构的有 3 个: TTF[Ni(dmit)₂]₂, EDT-TTF[Ni(dmit)₂]及(Me₄N)[Ni(dmit)₂]₂, 其中(Me₄N)[Ni(dmit)₂]₂ 缺乏详细结构数据。结构数据表明 TTF[Ni(dmit)₂]₂ 及 EDT-TTF[Ni(dmit)₂]₂ 的分子柱中所有 Ni 原子排列在一条直线上, 形成等距的点列原子链结构, 并采取 B 重叠方式(见表 2)。对于标题化合物以及相关化合物的分子柱采用 EHMO 紧束缚方法进行一维能带计算(所用原子轨道参数取自文献[14])。结果也列于表 2。由表 2 第二列可见, 点列原子链型分子柱([Ni(2)])相对于锯齿原子链型分子柱([Ni(1)])具有宽的 LOMO 和 HOMO 带以及窄的带隙, 可见前者对导电性而言是好的分子柱。标题化合物的所有分子柱中, 50%是好的, 50%是差的。

表 2 中第三列所列的 TTF[Ni(dmit)₂]₂ 在超导温度以上的全部测温范围表现出金属导电性^[6], 其分子柱也是点列原子链型。与标题化合物的不同在于: (1) Ni...Ni 距离进一步缩小为 0.3732 nm, 分子柱更为致密; 重叠方式略有不同, 沿分子短轴方向有一个小的滑移, 这两个因素使得分子轨道交叠增大, 导致其 LOMO 及 HOMO 带急剧加宽以至于相互重叠形成金属能带结构; (2) 不存在锯齿原子链分子柱, 所有分子柱都是好的, 点列原子链的周期也即晶体 *b* 方向的点阵周期, 分子柱间的协同作用有效地遏制了金属到半导体的相变。表 2 第四列的 EDT-TTF[Ni(dmit)₂]₂^[7,15]具有与 TTF[Ni(dmit)₂]₂ 类似品优的金属导电性, 也具有类似的分子柱结构。由一个分子柱出发, 通过 *a* 方向上的点阵平移可以产生二维导电层的所有分子柱, 它们都是具有点列原子链结构的、相当致密的分子柱(分子面间距为 0.352 nm), 在 13 K 的低温下面间距进一步缩小为 0.348 nm, 成为超导态(1.3 K)的前奏。200 K 晶体结构所对应的能带结构表明其带隙基本消失。

为了进一步比较, 将先前得到的半导体 PyH[Ni(dmit)₂]₂^[11]的结果列于最后一列。该晶体中只有锯齿原子链型的分子柱, 且柱内有两种分子面间距(即所谓二聚结构), 这导致其计算能带结构逊于 PyEt[Ni(dmit)₂]₂ 中点列原子链分子柱相应的能带结构。PyH[Ni(dmit)₂]₂ 的实测电导

率也比 $\text{PyEt}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$ 的低两个数量级。

表 2 标题化合物和相关导电配合物的结构特点和能带特点

化合物	$\text{PyEt}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$	$\text{TTF}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$	$\text{EDT-TTF}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$	$\text{PyH}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$		
分子柱						
重叠模式						
$\text{Ni}\cdots\text{Ni}$ 距离/nm	0.4908	0.3774	0.3732	0.3777	0.5066	0.3687
面间距/nm	0.360	0.355	0.355	0.352 (200K), 0.348 (13K)	0.360	0.357
一维能带 ^{a)}						
E_V/eV	0.0163	0.2126	0.5578	0.1906	0.0281	
E_g/eV	0.5475	0.0413	交叠	基本消失	0.0794	
E_N/eV	0.0162	0.2611	0.6581	0.243	0.0218	

a) 沿分子柱方向的一维能带, 图中的纵坐标为以 eV 为单位的能量

影响 Ni-dmit 类导电分子晶体电导率的因素是多方面的, 本文的研究表明, 我们在致力于发展具有金属导电性和超导性的分子导体时应考虑如下结构要素: (1) 分子柱应当是均匀的, 面间距相等还不够, $\text{Ni}\cdots\text{Ni}$ 原子链还应当是直线点列式; (2) 分子柱应尽可能紧密, 导电组元重叠方式是重要的; (3) 部分分子柱好还不够, 所有分子柱的品优性和协同作用有助于金属态的稳定和超导态的实现。

致谢 感谢东南大学孙岳明教授帮助能带计算, 聊城大学王大奇教授帮助晶体结构测定。

参 考 文 献

- 1 Fang Qi, Thomas C W Mak, Zhou Z Y, et al. Syntheses and crystal structures of the molecular conductors Z[Pd(dmit)₂]₂ {Z = (Me₃NEt)⁺, (MeNEt₃)⁺, NEt₄}⁺ and their precursors Z₂[Pd(dmit)₂]. *J Chem Soc, Dalton Trans*, 2002, 1377~1385
- 2 方奇, 韩世莹, 雷虹, 等. (Bu₄N)₂[Cu/Pd(dmit)₂]₂单晶的 ESR 研究. *中国科学, B 辑*, 1993, 23: 1139~1143
- 3 Cassoux P. Molecular (super)conductors derived from bis-dithiolate metal complexes. *Coord Chem Rev*, 1999, 185-186: 213~232
- 4 Schlueter J A, Geiser U, Kini A M, et al. Trifluoromethylmetallate anions as components of molecular charge transfer salts and superconductors. *Coord Chem Rev*, 1999, 190-192: 781~810
- 5 Kobayashi A, Kim H, Sasaki Y, et al. The first molecular superconductor based on π -acceptor molecules and closed-shell cations, [(CH₃)₄N][Ni(dmit)₂]₂, low-temperature X-ray studies and superconducting transition. *Chem Lett*, 1987, 1819~1822
- 6 Bousseau M, Valade L, Legros J P, et al. Highly conducting charge-transfer compounds of tetrathiafulvalene and transition metal-"dmit" complex. *J Am Chem Soc*, 1986, 108: 1908~1916
- 7 Tajima H, Inokuchi M, Kobayashi A, et al. First ambient-pressure superconductor based on Ni(dmit)₂, α -EDT-TTF [Ni(dmit)₂]. *Chem Lett*, 1993, 1235~1238
- 8 Xu W, Zhang D Q, Yang C H, et al. Synthesis, crystal structure and electrical conductivity of [bmim][Ni(dmit)₂]₃ (bmim = 1-butyl-3-methylimidazolium, dmit = 1,3-dithiol-2-thione-4,5-dithiolate). *Synth Met*, 2001, 122: 409~412
- 9 Veldhuizen Y S J, Smeets W J J, Veldman N, et al. Synthesis and characterization of [acridinium][Ni(dmit)₂]₃ and [phenazinium][Ni(dmit)₂]₃ (dmit = 2-thioxo-1,3-dithiole-4,5-dithiolate). *Inorg Chem*, 1997, 36: 4930~4937
- 10 Miyazaki A, Izuoka A, Sugawara T, et al. Crystal structure of (ImH)[Ni(dmit)₂]₂ with intercolumnar interaction through an imidazolium counter ion. *Bull Chem Soc Jpn*, 1992, 65: 2528~2530
- 11 许文, 方奇, 薛刚, 等. 分子导体(PyH)[Ni(dmit)₂]₂的合成、结构与导电性. *化学学报*, 2002, 60: 2153~2158
- 12 Xue G, Xu W, Yu W T, et al. N-ethylpyridinium bis(2-thioxo-1,3-dithiole-4,5-dithiolato)nickelate. *Acta Cryst*, 2003, C59: m27~m29
- 13 Fang Q, Lei H, Xu W. Towards single-component molecular conductor [Ni(dmit)₂] by charge disproportionation: 2[Ni(dmit)₂]^{-0.5} → [Ni(dmit)₂] + [Ni(dmit)₂]⁻. *Chinese Chem Lett*, 2003, 14: 1109~1112
- 14 Alvarez S, Vicente R, Hoffmann R. Dimerization and stacking in transition-metal bisdithiolenes and tetrathiolates. *J Am Chem Soc*, 1985, 107: 6253~6277
- 15 Kobayashi A, Sato A, Kawano K, et al. Origin of the resistivity anomalies of (EDT-TTF)[M(dmit)₂] (M = Ni, Pd). *J Mater Chem*, 1995, 5: 1671~1679