



DEPARTAMENTO DE
FÍSICA

DIOGO ARROJA SEQUEIRA

Licenciado em Engenharia Física

O PAPEL DE ELETRÕES DE BAIXA ENERGIA EM FOTORRESISTES DE ESTANHO PARA EUVL

**IDENTIFICAÇÃO E ANÁLISE DE ESPÉCIES IÓNICAS
FORMADAS A PARTIR DE RESISTES MOLECULARES ORGANOMETÁLICOS**

MESTRADO EM ENGENHARIA FÍSICA

Universidade NOVA de Lisboa
Setembro, 2025

O PAPEL DE ELETRÕES DE BAIXA ENERGIA EM FOTORRESISTES DE ESTANHO PARA EUVL

IDENTIFICAÇÃO E ANÁLISE DE ESPÉCIES IÓNICAS
FORMADAS A PARTIR DE RESISTES MOLECULARES ORGANOMETÁLICOS

DIOGO ARROJA SEQUEIRA

Licenciado em Engenharia Física

Orientador: Doutor Filipe Ribeiro Ferreira da Silva

Professor Associado com Agregação, Universidade Nova de Lisboa

Coorientadora: Doutora Mónica Filipa dos Santos Mendes

Investigadora Auxiliar, Universidade Nova de Lisboa

Júri

Presidente: Doutor Paulo António Martins Ferreira Ribeiro

Professor Associado, Universidade Nova de Lisboa

Arguente: Doutor Pedro Manuel Duarte Gonçalves Amaro

Professor Auxiliar, Universidade Nova de Lisboa

Vogal: Doutor Filipe Ribeiro Ferreira da Silva

Professor Associado com Agregação, Universidade Nova de Lisboa

O papel de eletrões de baixa energia em fotorresistes de estanho para EUVL
Identificação e análise de espécies iónicas formadas a partir de resistes moleculares organometálicos

Copyright © Diogo Arroja Sequeira, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade NOVA de Lisboa.

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade NOVA de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

Ao meu avô.

AGRADECIMENTOS

A elaboração desta dissertação representa não apenas a concretização de um objetivo académico, mas também o reflexo do apoio e incentivo que recebi de várias pessoas ao longo deste percurso, não podendo, por isso, deixar de lhes expressar a minha gratidão.

Ao Professor Filipe Ferreira da Silva, a oportunidade concedida de trabalhar no seu laboratório, o apoio e atenção constantes, e recomendações de restaurantes em Lisboa. Para além da orientação académica, levo também a amizade, que se revelou um dos aspetos mais valiosos desta experiência.

À Professora Mónica Mendes, pela boa disposição e atenciosidade, no breve período de tempo que partilhámos o laboratório.

Ao meu colega Rodrigo Rodrigues, que me recebeu no laboratório e rapidamente me fez sentir em casa, expresso a minha profunda gratidão pelos momentos de ensinamento e de brincadeira, bem como pela prontidão em virar a cadeira para responder a todas as minhas questões, por muito pouco sentido que estas pudessem ter.

Ao meu amigo inesperado e parceiro neste trabalho, Jorge Ferreira, pelos bons momentos passados ao longo deste ano, e pelo apoio mútuo nos momentos não tão bons. Em várias ocasiões chocámos, o que me levou a ser um melhor colega e, consequentemente, melhor pessoa. Espero que assim continue.

A toda a minha família, nomeadamente aos meus pais e avós, por me permitirem fazer o que gosto e me apoiarem incondicionalmente. Uma vida inteira não chegaria para retribuir o que fizeram, e fazem, por mim.

À minha irmã Laura, em especial, pela amizade e cumplicidade que só uma irmã pode dar. Procuo diariamente ser um exemplo, mas tantas vezes encontro nela a inspiração que preciso.

À minha namorada Sara, por ser o meu pilar todos os dias, ouvir as minhas queixas e celebrar as minhas conquistas. Em várias ocasiões foi a minha fonte de motivação, e sem ela não estaria aqui tão cedo.

Ao Daniel Galhano, Diogo Chikhi, João Paiva, Pedro Toscano, Rui Filipe e Tiago Neves, os meus grandes amigos nesta jornada. As diferentes facetas de cada um contribuíram para a pessoa que sou hoje, e sou profundamente grato pelas festas, pelas aulas que

partilhámos e também pelas que acabaram por se passar no café. Nada teria sido igual sem eles, nem eu gostaria que tivesse sido de outra forma.

Aos amigos da minha cidade: Ivo Matoso, Jaime Ferreira, João Borrega, João Faísca, João Ferreira, João Matos e João Praxedes. O nosso tempo juntos ajuda-me mais do que qualquer um deles possa imaginar. O sucesso de um de nós será, para sempre, o sucesso do coletivo.

”

«*Sempre chegamos ao sítio aonde nos esperam.*»

— **José Saramago**, O livro dos itinerários

RESUMO

Em litografia, o comprimento de onda da luz utilizada para gravar padrões num fotorresiste está fortemente relacionado com o tamanho mínimo das estruturas que são possíveis de obter. Nas últimas décadas, tem sido utilizada litografia com luz na gama do ultravioleta profundo (DUVL), capaz de atingir resoluções de cerca de 40 nm, onde por resolução se entende a menor dimensão geométrica que pode ser fielmente reproduzida num fotorresiste. No entanto, a litografia com luz na gama do extremo ultravioleta (EUVL), que utiliza um comprimento de onda de 13,5 nm (92 eV), tem sido introduzida como a tecnologia predominante no fabrico de semicondutores.

Um dos principais obstáculos à transição entre DUVL e EUVL reside na necessidade de desenvolver fotorresistes compatíveis com este novo processo. Os fotorresistes amplificados quimicamente (CARs) mostram ser uma solução viável para DUVL, porém, a transferência para EUVL tem sido problemática devido à radiação altamente energética desta nova técnica e à baixa secção eficaz de absorção de EUV. Face a estes obstáculos, a inclusão de metais em novos sistemas de fotorresistes tem sido um dos focos primários dos fabricantes.

Está estudado que os eletrões secundários de baixa energia gerados a partir da fotoionização das moléculas do filme são responsáveis pela maioria das reações no fotorresiste. Com este fenómeno em mente, esta dissertação de mestrado procura estudar as interações de dois agregados oxo-metálicos diferentes com eletrões de baixa energia, bem como os fragmentos iónicos provenientes de tal reação, de modo a expandir o conhecimento existente sobre sistemas de fotorresistes viáveis para a realização de EUVL.

Experimentalmente, foi utilizado um espectrómetro de massa de tempo-de-voo com refletor ortogonal, em combinação com um monocromador trocoidal de eletrões, destinado a colimar o feixe de eletrões que intersecta o feixe molecular. Para além da identificação dos fragmentos iónicos através da obtenção de um espectro de massa das moléculas, serão calculadas as energias de aparecimento, para catiões, e ressonâncias, para aniões.

Palavras-chave: EUVL, Fotorresiste, DEA, Ionização, Monocromador trocoidal, Tempo-de-voo, Energia de aparecimento, Ressonância, Eletrões de baixa energia

ABSTRACT

In lithography, the wavelength of the light used to pattern a photoresist is strongly related to the minimum feature size achievable. In recent decades, Deep Ultraviolet Lithography (DUVL) has been used, capable of reaching resolutions of about 40 nm, where resolution is defined as the smallest geometric dimension that can be faithfully reproduced in a photoresist. However, Extreme Ultraviolet Lithography (EUVL), which uses a wavelength of 13.5 nm (92 eV), has been introduced as the predominant technology in semiconductor manufacturing.

One of the main obstacles to the transition between DUVL and EUVL lies in the need to develop photoresists compatible with this new process. Chemically Amplified Resists (CARs) prove to be a viable solution for DUVL; however, the transfer to EUVL has been problematic due to the highly energetic radiation of this new technique and the low EUV absorption cross-section. Facing these obstacles, the inclusion of metals in new photoresist systems has been one of the primary focuses of manufacturers.

It is established that low-energy secondary electrons generated from the photoionization of the film molecules are responsible for the majority of reactions in the photoresist. With this phenomenon in mind, this Master's dissertation seeks to study the interactions of two different metal-oxo clusters with low-energy electrons, as well as the ionic fragments resulting from such reactions, in order to expand existing knowledge on viable photoresist systems for EUVL implementation.

Experimentally, an orthogonal reflectron time-of-flight mass spectrometer was used in combination with a trochoidal electron monochromator, intended to collimate the electron beam that intersects the molecular beam. In addition to identifying ionic fragments by obtaining the mass spectrum of the molecules, appearance energies will be calculated for cations, and resonances for anions.

Keywords: EUVL, Photoresist, DEA, Ionization, Trochoidal monochromator, Time-of-flight, Appearance energy, Resonance, Low energy electrons

ÍNDICE

Índice de Figuras	xv
Índice de Tabelas	xix
Siglas	xxiii
1 Objetivo	1
2 Estado da Arte	3
2.1 Resistes Amplificados Quimicamente	4
2.2 Resistes Organometálicos	4
3 Fundamentos Teóricos	7
3.1 Dispersão de Eletrões	7
3.1.1 Dispersão Direta	7
3.1.1.1 Ionização eletrónica	8
3.1.1.2 Ionização Dissociativa	9
3.1.2 Dispersão Ressonante	10
3.1.2.1 Captura Eletrónica Dissociativa	11
3.1.2.2 Termoquímica em DEA	12
3.1.2.3 Ressonâncias	14
4 Configuração Experimental	19
4.1 Monocromador Trocoidal de Eletrões	19
4.2 Espetrómetro de Massa de Tempo-de-Voo	20
4.3 Aquisição de Sinal	21
5 Procedimento Experimental	23
5.1 Condições Experimentais	23
5.2 Calibração	24
5.2.1 Iões Positivos	24

5.2.2	Iões Negativos	26
6	Resultados e Discussão	29
6.1	Iões Positivos	29
6.1.1	Bu–Sn(O–tBu) ₃	29
6.1.1.1	<i>Branching Ratios</i>	31
6.1.1.2	Energias de Aparecimento	32
6.1.2	Np–Sn(Piv) ₃	32
6.1.2.1	<i>Branching Ratios</i>	35
6.1.2.2	Energias de Aparecimento	35
6.1.3	Discussão de Resultados	36
6.2	Iões Negativos	39
6.2.1	[M - neopentil - 2H] [–]	41
6.2.2	[M - neopentil - C ₅ H ₈] [–]	41
6.2.3	Anião pivalato	42
7	Conclusões e Perspetivas Futuras	45
	Bibliografia	47
	Apêndices	
A	Estudo de Iões Positivos de Metil Acetato	
	Monómero usado em EUVL	53
A.1	Condições Experimentais	53
A.2	Resultados e Discussão	53
B	Código referente à simulação da distribuição isotópica	59
C	Espetros de Calibração	73
C.1	Iões Positivos	73
C.2	Iões Negativos	74

ÍNDICE DE FIGURAS

2.1	Esquema ilustrativo do princípio de funcionamento de um MORE à base de estanho. A energia proveniente de EUV promove a quebra homolítica da ligação entre o núcleo metálico e um grupo orgânico, criando um par de radicais, promovendo a agregação e mudança de solubilidade. Adaptado de [15]. . .	6
2.2	Estruturas das moléculas estudadas: $\text{Bu-Sn}(\text{O-tBu})_3$ (à esquerda) e $\text{Np-Sn}(\text{Piv})_3$ (à direita).	6
3.1	Secções eficazes de ionização do metano após ionização eletrónica, obtidas por vários grupos de investigação. Adaptado de [23].	8
3.2	Esquema bidimensional das curvas de energia potencial de uma molécula quasi-diatómica MX em função da distância internuclear $M-X$. Estão representados o estado fundamental da molécula neutra, o estado fundamental do catião e dois estados catiónicos excitados de carácter puramente repulsivo. As transições verticais correspondentes à região de FC estão assinaladas a preto. À direita encontra-se representada a dependência das secções eficazes dos processos em função da energia. Adaptado de [22].	9
3.3	Esquema bi-dimensional das curvas de energia potencial de uma molécula quasi-diatómica MX, ao longo da distância internuclear $M-X$. Estão representadas as curvas correspondentes ao estado fundamental da molécula neutra, ao estado fundamental do anião e a um estado aniónico excitado puramente repulsivo. As transições verticais ocorrem na região de FC e estão representadas através das setas grossas ascendentes. As setas finas descendentes representam a redistribuição vibracional intermolecular da energia em excesso. À direita está representada a secção eficaz dos processos em função da energia. Adaptado de [22].	12

3.4	Esquema bi-dimensional das curvas de energia potencial de uma molécula quasi-diatômica MX, ao longo da distância internuclear M-X. A assíntota dissociativa que leva à formação da espécie M^- está energeticamente abaixo do estado fundamental da molécula neutra, tornando este processo acessível a 0 eV. Estão também representados os valores de EA de MX, M e X, bem como a BDE da molécula neutra. Adaptado de [22].	13
3.5	Curvas de potencial efetivo para a interação de N_2 com eletrões com $l = 0, 1$ e 2 . Adaptado de [22].	15
3.6	Diagrama das curvas de potencial para a formação de <i>shape resonances</i> . À esquerda: <i>single particle resonance</i> formada a partir do estado fundamental da molécula de N_2 . À direita: <i>two-particle one-hole resonance</i> formada a partir de um estado excitado da molécula de N_2 . Adaptado de [22].	15
3.7	a) Representação esquemática do diagrama de potencial da formação de uma <i>core-excited Feshbach resonance</i> na molécula de N_2 a cerca de 11,5 eV. b) Representação esquemática do diagrama de potencial da formação de VFRs na molécula de HF. Ambas as figuras foram adaptadas de [22].	16
3.8	Esquema dos níveis de energia para diferentes tipos de ressonâncias. Do lado esquerdo são representados os níveis de energia da molécula neutra tanto no seu estado fundamental MX, como no estado eletronicamente excitado MX^+ . No centro são representados os níveis de energia dos diferentes tipos de ressonâncias abordados nesta secção. No lado direito estão representadas as configurações eletrónicas da HOMO e da LUMO. Adaptado de [22].	17
4.1	Esquema do TEM, juntamente com legendas das diferentes lentes. As setas representam a direção dos campos elétrico e magnético aplicados. Adaptado de [29].	20
4.2	Esquema do ToF. 1 - Eléctrodo de extração; 2 - Defletores do guia de iões (Tx e Ty); 3 - Zona de extração; 4 - Defletores Y; 5 - Defletores X; 6 - Refletrão; 7 - Detetor. Adaptado de [29].	21
5.1	Representação esquemática das grandezas utilizadas na equação 5.1, para o cálculo da resolução em massa.	25
5.2	Curvas de calibração usadas para o estudo de aniões, à esquerda. Diferença absoluta de uma das curvas em relação à média de ambas, à direita.	28
6.1	Espetro de massa normalizado obtido a uma energia do feixe de eletrões de 70 eV para a molécula $Bu-Sn(O-tBu)_3$. No canto superior esquerdo está representado o espectro de massa que abrange um intervalo de massas dos 0 aos 400 m/z.	30

6.2	Detalhe do espectro de massa que representa o ião $C_3H_7O^+$ e os seus isótopos. A abundância relativa teórica das espécies com razão massa-carga 60 e 61 m/z são, respetivamente, 3,4% e 0,2% [38], revelando uma boa correspondência com os dados experimentais.	30
6.3	<i>Branching ratios</i> dos cinco fragmentos mais intensos em função da energia do feixe de eletrões. Pontos experimentais obtidos com um espaçamento de 1 eV entre eles.	31
6.4	Espectro de massa normalizado, referente a um intervalo de massas de 10 a 100 m/z, obtido a uma energia do feixe de eletrões de 70 eV, para a molécula Np–Sn(Piv) ₃	33
6.5	Espectro de massa normalizado, referente a um intervalo de massas de 100 a 500 m/z, obtido a uma energia do feixe de eletrões de 70 eV, para a molécula Np–Sn(Piv) ₃	34
6.6	Detalhe do espectro de massa correspondente aos iões $C_5H_{10}O_2^+$ e $C_5H_{11}O_2^+$. No canto superior direito é representada a dupla ionização deste último fragmento.	34
6.7	<i>Branching ratios</i> dos oito fragmentos mais intensos em função da energia do feixe de eletrões. Pontos experimentais obtidos com um espaçamento de 1 eV entre eles.	35
6.8	Espectro de massa normalizado, obtido a uma energia do feixe de eletrões de 15 eV, para a molécula Np–Sn(Piv) ₃	39
6.9	Espectro de massa sobreposto com a distribuição isotópica teórica dos iões $SnC_{15}O_6H_{22}^-$ e $SnC_{15}O_6H_{25}^-$	40
6.10	Curva de intensidade do ião $[M - \text{neopentil} - 2H]^-$ em função da energia do feixe de eletrões.	41
6.11	Curva de intensidade do ião $[M - \text{neopentil} - C_5H_8]^-$ em função da energia do feixe de eletrões.	42
6.12	Curva de intensidade do anião pivalato em função da energia do feixe de eletrões.	42
A.1	Espectro de massa normalizado, referente a um intervalo de massas de 10 a 90 m/z, obtido a uma energia do feixe de eletrões de 70 eV, para metil acetato.	54
A.2	Curvas de rendimento iónico dos fragmentos de metil acetato e de emissão de eletrões secundários da molécula PMMA (à esquerda). Os fragmentos estão dispostos verticalmente por ordem crescente de razão massa-carga (de cima para baixo). À direita está representada a convolução das duas curvas.	56
A.3	Sobreposição de dois espectros de massa normalizados obtidos para metil acetato. A azul está representado o espectro obtido em contexto experimental. A vermelho está representado o espectro originado através da integração da área debaixo dos gráficos do lado direito da figura A.2.	57

C.1	Espetros de massa, obtidos a uma energia do feixe de elétrons de 70 eV, representativos do espectro de fundo presente durante o estudo das moléculas Bu–Sn(O–tBu) ₃ (à esquerda), e Np–Sn(Piv) ₃ (à direita). São também visíveis os catiões resultantes da fragmentação de SF ₆ , usados para calibração. . . .	73
C.2	Ressonâncias do ião Cl [–] , usadas para calibração em energia no estudo de Np–Sn(Piv) ₃ . Estão representados os varrimentos em energias obtidos antes (à esquerda), durante (ao centro) e imediatamente a seguir ao estudo da molécula (à direita).	74

ÍNDICE DE TABELAS

5.1	Secções eficazes relativas de fotoionização e impacto eletrónico para SF_5^+ , SF_4^+ e SF_3^+ . Intensidades relativas dos mesmos catiões obtidas durante os trabalhos.	25
5.2	Rácios entre os picos das ressonâncias do ião Cl^- . FWHM obtida para a primeira ressonância.	27
6.1	AEs dos catiões mais intensos originados através de DI da molécula $\text{Bu-Sn}(\text{O-tBu})_3$.	32
6.2	AEs dos catiões mais intensos originados através de DI da molécula $\text{Np-Sn}(\text{Piv})_3$.	36
6.3	Fragmentos catiónicos originados a partir de $\text{Bu-Sn}(\text{O-tBu})_3$ e $\text{Np-Sn}(\text{Piv})_3$ através de DI e fotoionização.	37
6.4	Energia do máximo das ressonâncias associadas aos diferentes iões detetados e respetivas energias de aparecimento.	40
6.5	Possível atribuição de VMOs envolvidas na formação de aniões, a partir de $\text{Np-Sn}(\text{Piv})_3$	43
A.1	Valores de AE obtidos para os fragmentos provenientes de metil acetato. Também são apresentados os valores obtidos através do cálculo teórico.	55

ÍNDICE DE LISTAGENS

B.1	Código criado em Python	59
-----	-----------------------------------	----

SIGLAS

AD	Autodetachment (<i>pp.</i> 10, 11, 16, 39)
AE	Appearance Energy (<i>pp.</i> xix, 10, 11, 13, 26, 32, 35, 36, 38, 45, 53–55, 57, 58)
AEA	Adiabatic Electron Affinity (<i>pp.</i> 12, 13)
BDE	Bond Dissociation Energy (<i>pp.</i> xvi, 10, 13, 38)
BR	Branching Ratios (<i>pp.</i> 31, 35, 45)
Bu–Sn(O–tBu)₃	Tris(tert-butóxi)butilestanho (<i>pp.</i> xiv–xvi, xviii, xix, 1, 6, 23–26, 29–34, 37–39, 45, 46, 73)
CAR	Chemically Amplified Resist (<i>p.</i> 4)
DEA	Dissociative Electron Attachment (<i>pp.</i> xiii, 4, 11–13, 15, 27, 29, 39, 43, 45, 46)
DI	Dissociative Ionization (<i>pp.</i> xix, 4, 7, 11, 24, 29, 31–33, 35–38, 45, 46, 53, 55)
DUVL	Deep Ultraviolet Lithography (<i>pp.</i> 3, 4)
EA	Electron Affinity (<i>pp.</i> xvi, 12, 13, 39, 46)
EBL	Electron Beam Lithography (<i>p.</i> 53)
EI	Electron Ionization (<i>p.</i> 7)
EUV	Extreme Ultraviolet (<i>pp.</i> xv, 4–6)
EUVL	Extreme Ultraviolet Lithography (<i>pp.</i> xiv, 1, 3–6, 29, 38, 43, 45, 46, 53–56, 58)
FC	Franck-Condon (<i>pp.</i> xv, 9–12)
FWHM	Full Width Half Maximum (<i>pp.</i> xix, 19, 25, 27)
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital (<i>pp.</i> xvi, 14, 17)
IE	Ionization Energy (<i>pp.</i> 8, 10, 26, 32, 36, 57)

IMEC	Interuniversity Microelectronics Centre (<i>pp.</i> 1, 36)
LEE	Low Energy Electron (<i>p.</i> 45)
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital (<i>pp.</i> <i>xvi</i> , 15, 17, 39, 41, 46)
MCP	Microchannel Plate (<i>p.</i> 21)
MORE	Molecular Organometallic Resist (<i>pp.</i> <i>xv</i> , 1, 5, 6, 46)
Np–Sn(Piv)₃	Tris(pivalato)neopentilestanho (<i>pp.</i> <i>xiv</i> , <i>xv</i> , <i>xvii–xix</i> , 1, 6, 23–27, 29, 32–39, 43, 45, 46, 73, 74)
OReToFMS	Orthogonal Reflectron Time-of-Flight Mass Spectrometer (<i>p.</i> 19)
PAG	Photoacid Generator (<i>p.</i> 4)
PE	Photoelectron (<i>pp.</i> 53, 57)
PI	Photoionization (<i>pp.</i> 36–38, 53, 57, 58)
PMMA	poli(metil metacrilato) (<i>pp.</i> <i>xvii</i> , 53, 55, 56)
TEM	Trochoidal Electron Monocromator (<i>pp.</i> <i>xvi</i> , 19–21, 23, 24)
TNI	Transient Negative Ion (<i>pp.</i> 10, 11, 14, 16, 17, 39)
ToF	Time-of-Flight (<i>pp.</i> <i>xvi</i> , 19–21, 24, 26)
VDE	Vertical Dissociation Energy (<i>p.</i> 12)
VEA	Vertical Electron Affinity (<i>p.</i> 12)
VFR	Vibrational Feshbach Resonance (<i>pp.</i> <i>xvi</i> , 16)
VMO	Virtual Molecular Orbital (<i>pp.</i> <i>xix</i> , 14, 42, 43, 46)

OBJETIVO

No âmbito da dissertação do Mestrado Integrado em Engenharia Física, desenvolvida no contexto do contrato formal de investigação entre o IMEC [2], a Universidade Nova de Lisboa e a Universidade da Islândia, intitulada “*Characterization of fragmentation of EUV photoresist proxies upon electron and photon exposure*”, propõe-se o estudo das espécies iónicas geradas pela interação de eletrões de baixa energia com dois resists moleculares organometálicos (MORE, do inglês *Molecular Organometallic Resist*): tris(tert-butoxi)butilestanho ($\text{Bu-Sn}(\text{O-tBu})_3$) e tris(pivalato)neopentilestanho ($\text{Np-Sn}(\text{Piv})_3$), cujas fórmulas químicas são, respetivamente, $\text{SnC}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_3$ e $\text{SnC}_{20}\text{H}_{38}\text{O}_6$. Estes compostos apresentam elevado potencial de aplicação como fotorresistes em litografia com luz na gama do ultravioleta extremo (EUVL, do inglês *Extreme Ultraviolet Lithography*).

Neste contexto, serão analisados os fragmentos iónicos resultantes da interação destas moléculas com eletrões numa gama de energia de 0 a 100 eV, com o objetivo de compreender os mecanismos que regem tais interações durante o processo de EUVL.

No estudo de iões positivos originados por ionização dissociativa, as espécies obtidas serão comparadas com aquelas geradas por fotoionização das mesmas moléculas.

Adicionalmente, será analisada a formação de iões positivos a partir de metil acetato ($\text{CH}_3\text{COOCH}_3$), um monómero também empregue em processos de EUVL. Os resultados experimentais obtidos serão posteriormente comparados com aqueles provenientes de cálculos teóricos. Estes dados encontram-se no apêndice A.

O trabalho de investigação descrito nesta dissertação foi realizado de acordo com as normas estabelecidas no código de ética da Universidade Nova de Lisboa. O trabalho descrito e o material apresentado nesta dissertação, com as exceções claramente indicadas, constituem trabalho original realizado pelo autor.

ESTADO DA ARTE

As técnicas de litografia ótica são as mais utilizadas para a produção em massa de semicondutores. Estas técnicas assentam na transferência de um padrão de uma máscara para um composto fotossensível, o fotorresiste, utilizando para esse fim luz com comprimento de onda na gama do ultravioleta. Dentro destas, a litografia com luz na gama do ultravioleta profundo (DUVL, do inglês *Deep Ultraviolet Lithography*) foi, durante muitos anos, usada para este fim. Nesta técnica é utilizada radiação com um comprimento de onda de 193 nm (6 eV).

À medida que se procura reduzir a dimensão dos componentes, acompanhando a lei de Moore [3], a indústria enfrenta barreiras fundamentais impostas pela natureza ondulatória da luz. Visto que a resolução mínima alcançável (R) é governada pelo critério de Rayleigh, expresso pela relação $R = k_1 \frac{\lambda}{NA}$, onde k_1 é um fator dependente do processo, NA uma grandeza ótica e λ o comprimento de onda, a capacidade de definir padrões é severamente restringida pela difração quando as dimensões das estruturas se aproximam do comprimento de onda da radiação incidente [4]. Consequentemente, para contornar este limite físico e permitir uma maior densidade de integração, a técnica de EUVL, que utiliza radiação com um comprimento de onda de 13 nm (92 eV), foi recentemente introduzida na indústria de semicondutores.

Brainard *et al.*, 1999, realizou processos de EUVL e DUVL em 19 tipos de fotorresistes poliméricos diferentes. Foi observado que os fotorresistes padronizados através de EUVL apresentavam melhores resoluções, bem como menores valores de rugosidade de linha, grandeza que traduz a irregularidade do padrão impresso no fotorresiste [5]. Este parâmetro está fortemente relacionado com a resolução e com a dose necessária para imprimir um dado padrão, uma vez que foi demonstrado que tem de existir um compromisso entre estas três grandezas, não sendo possível otimizar uma sem comprometer as outras duas [6].

No entanto, a transição entre as duas tecnologias ainda levanta obstáculos. Um dos principais problemas prende-se com a necessidade de desenvolver fotorresistes adequados para as energias elevadas utilizadas em EUVL. Enquanto que em DUVL predominam reações de excitação no fotorresiste, em EUVL são induzidas reações de ionização, que

geram uma cascata de eletrões secundários com energias inferiores a 92 eV. Assim, um fóton de EUVL tem a capacidade de formar vários eletrões de baixa energia [7–9]. Estes eletrões secundários dão origem a reações como ionização dissociativa (DI, do inglês *Dissociative Ionization*) e captura eletrónica dissociativa (DEA, do inglês *Dissociative Electron Attachment*), que influenciam o desempenho dos fotorresistes. Os detalhes destas reações estão ainda pouco estudados, mas têm um impacto significativo na resolução obtida.

2.1 Resistes Amplificados Quimicamente

Em DUVL são amplamente utilizados resistes amplificados quimicamente (CAR, do inglês *Chemically Amplified Resist*). Um dos principais problemas apresentados pelos CARs prende-se com a elevada dimensão e complexidade dos compostos. Este tipo de fotorresiste utiliza geradores de fotoácidos (PAGs, do inglês *Photoacid Generators*), compostos que geram ácidos após interação com a luz [10]. Neste caso, os PAGs são aplicados externamente e reagem com o CAR durante o processo de exposição, promovendo assim a mudança de solubilidade do fotorresiste. Este fenómeno aumenta a complexidade da estrutura do fotorresiste e, por conseguinte, diminui a resolução que é possível obter, uma vez que, teoricamente, o menor padrão que é possível imprimir corresponde à dimensão da molécula que compõe o fotorresiste [11].

Outro dos problemas causados pelo uso de CARs convencionais em EUVL consiste no controlo da difusão de ácidos [12]. Este fenómeno consiste no movimento dos ácidos gerados durante o processo de exposição, o que leva a valores elevados de rugosidade de linha [13]. É também necessário ter em conta defeitos estocásticos quando se procura atingir resoluções à escala nanométrica. Estes ocorrem devido à baixa densidade de fotões absorvidos em EUV e à natureza probabilística das interações à escala molecular [14]. Para além de defeitos locais, a baixa densidade de fotões absorvidos traduz-se também em valores elevados de rugosidade de linha.

Face a estas adversidades, as atenções viraram-se para o desenvolvimento de fotorresistes não amplificados quimicamente (n-CARs).

2.2 Resistes Organometálicos

Uma das soluções passa pela incorporação de átomos metálicos com elevada secção eficaz de absorção de EUV, contornando, assim, um dos problemas apresentados pelos CARs. Estes compostos possuem também uma unidade fotossensível integrada na sua composição [11], dispensando o uso de PAGs, o que reduz a dimensão das moléculas que compõem o fotorresiste, resolvendo assim outro dos problemas dos CARs.

Entre os metais estudados, o estanho revela ser um dos mais promissores, visto apresentar uma das secções eficazes de absorção de EUV mais altas ($1,09 \times 10^7 \text{ cm}^2/\text{mol}$), comparativamente a outros metais (o zinco, por exemplo, utilizado em n-CARs, apresenta uma secção eficaz de $4,73 \times 10^6 \text{ cm}^2/\text{mol}$) [15].

Outro fator que torna o estanho um elemento de especial interesse para o desenvolvimento de fotorresistes prende-se com a natureza da ligação deste metal com o átomo de carbono. Foi proposto que a quebra desta ligação após interação com EUV promove a agregação dos radicais formados e, conseqüentemente, provoca a mudança na solubilidade do fotorresiste. Isto porque a energia necessária para quebrar a ligação Sn–C é cerca de 2 eV [16], um valor tipicamente menor que a energia necessária para quebrar a ligação Sn–O, por exemplo [15, 17].

Um dos tipos de fotorresistes metálicos utilizados são os nanoagregados metálicos, compostos que possuem vários átomos metálicos no seu centro. O principal mecanismo por trás da fotólise destes compostos consiste na quebra da ligação entre o metal e o carbono, o que leva à criação de radicais e subsequente acoplamento radical–radical. Este fenómeno leva à aglomeração de agregados e à mudança de solubilidade, tornando o fotorresiste insolúvel [15].

Cardineau *et al.*, 2014 [17] estudou pela primeira vez o potencial da aplicação de nanoagregados de estanho como fotorresistes para EUVL. Foram analisados oito compostos com a estrutura $[(R\text{Sn})_{12}\text{O}_{14}(\text{OH})_6]\text{X}_2$, onde R corresponde a um grupo alquila e X a um grupo carboxilato. Foi observada uma correlação entre a energia de ligação Sn–C e a sensibilidade, ou seja, a dose de radiação necessária para observar uma mudança na solubilidade do fotorresiste. Quanto mais fraca for a ligação entre o estanho e o carbono, maior é a sensibilidade obtida. Este estudo mostra que a quebra da ligação Sn–C é uma etapa crucial na mudança de solubilidade do fotorresiste.

Outra solução explorada são os MOREs. A grande diferença entre estes e os nanoagregados metálicos reside no facto de possuírem apenas um átomo metálico na sua composição. Estes compostos apresentam, por isso, menor dimensão crítica e permitem obter, teoricamente, melhores resoluções [15]. Apesar da diferente estrutura, o princípio de funcionamento dos MORE está representado na figura 2.1 e é semelhante ao dos nanoagregados metálicos: são incorporados grupos orgânicos ligados ao metal, sendo a quebra desta ligação e a posterior aglomeração de radicais à base de estanho que induz a mudança de solubilidade, como mencionado anteriormente.

Del Re *et al.*, 2015 [16] sintetizou 20 MOREs com a estrutura $\text{R}_2\text{Sn}(\text{O}_2\text{CR}')_2$, onde R pode corresponder a um grupo butil, fenil ou benzil, e $\text{O}_2\text{CR}'$ a um grupo carboxilato, nomeadamente acetato, acrilato, metacrilato, pivalato ou benzoato. Foi concluído que existe uma correlação entre a energia de ligação do estanho com o grupo R e a resolução e rugosidade de linha. Este estudo demonstra que, também nos MORE, a ligação Sn–C é de extrema importância. Adicionalmente, foi observado que a sensibilidade do fotorresiste está relacionada com a massa do grupo $\text{O}_2\text{CR}'$, sendo que, quanto maior for a massa deste grupo, menor é a sensibilidade. Estes dados sugerem que o grupo carboxilato pode criar um espaçamento físico entre os radicais, o que pode levar a uma mudança de solubilidade menos eficiente.

Frederick *et al.*, 2019 [18] estudou as interações do composto hidróxido de óxido de butilestanho (BuSnOOH), outro MORE com potencial de aplicação como fotorresiste, com

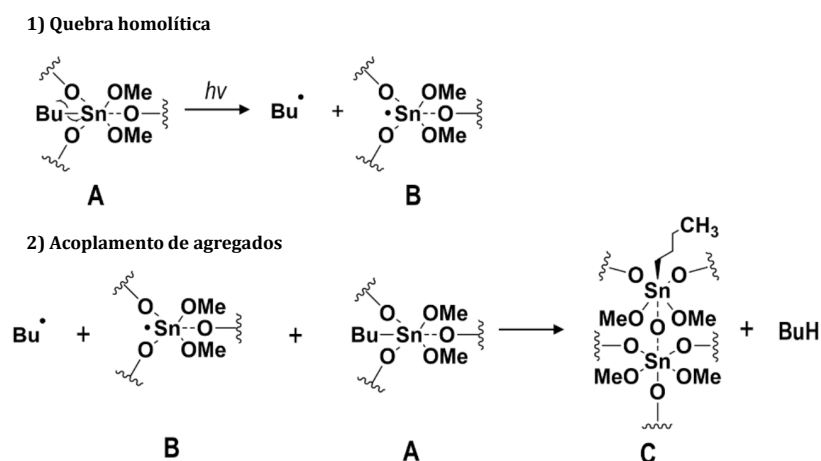


Figura 2.1: Esquema ilustrativo do princípio de funcionamento de um MORE à base de estanho. A energia proveniente de EUV promove a quebra homolítica da ligação entre o núcleo metálico e um grupo orgânico, criando um par de radicais, promovendo a agregação e mudança de solubilidade. Adaptado de [15].

elétrons a uma energia de 80 eV, verificando também a quebra da ligação do estanho com o grupo butil, responsável por tornar o fotorresiste insolúvel [18].

Esta dissertação propõe-se a aprofundar o conhecimento existente sobre a interação de MOREs com elétrons de baixa energia, nomeadamente de 0 eV a 100 eV, presentes em EUVL, utilizando para esse fim dois compostos organometálicos de estanho, $\text{Bu-Sn}(\text{O-tBu})_3$ e $\text{Np-Sn}(\text{Piv})_3$, fornecidos pela Intel [19], cujas estruturas se encontram representadas na figura 2.2. Serão estudados os seus canais de fragmentação tanto para iões positivos como negativos, sendo também determinadas as respetivas energias de aparecimento, ressonâncias e possíveis caminhos de fragmentação.



Figura 2.2: Estruturas das moléculas estudadas: $\text{Bu-Sn}(\text{O-tBu})_3$ (à esquerda) e $\text{Np-Sn}(\text{Piv})_3$ (à direita).

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Neste capítulo será descrita a teoria dos mecanismos que regem a interação de elétrons de baixa energia com moléculas em fase gasosa.

3.1 Dispersão de Elétrões

A colisão de elétrons de baixa energia com uma molécula pode dar origem a mecanismos de dispersão elástica ou inelástica [20]. Em processos inelásticos, o elétron incidente perde parte da sua energia cinética para a molécula; pelo contrário, em processos elásticos não é transferida energia para a molécula. Em teoria, em colisões elásticas, o elétron perde sempre alguma energia devido à transferência de momento; no entanto, esta energia é proporcional ao quociente entre a massa do elétron e a massa da molécula, podendo, por isso, ser desprezada [21].

Estes processos de interação podem ainda ser divididos com base na duração da mesma. Se o tempo de interação exceder o tempo que o elétron necessita para percorrer a distância correspondente à dimensão da molécula, trata-se então de um processo de dispersão ressonante; o caso oposto constitui um processo de dispersão direta [22].

3.1.1 Dispersão Direta

Nestes processos, o tempo de interação entre o elétron e a molécula ($\approx 10^{-16}$ s) é cerca de 100 vezes inferior ao período vibracional da molécula, não sendo, por isso, possível excitar os graus de liberdade vibracionais de uma molécula através de processos de dispersão elástica direta [20].

No entanto, em processos inelásticos diretos, em que há transferência de energia do elétron para a molécula, esta é colocada inicialmente num estado eletronicamente excitado. Posteriormente, é possível que a molécula atinja estados excitados vibracionalmente através de processos de conversão interna de energia. Entre estes processos, destacam-se a ionização eletrónica (EI, do inglês *Electron Ionization*) e a ionização dissociativa (DI, do inglês *Dissociative Ionization*).

3.1.1.1 Ionização eletrônica

Se, após a colisão entre o elétron e a molécula, for depositada energia suficiente, ocorre a remoção de um elétron da molécula neutra. O fator crucial neste processo reside na energia do elétron incidente, que necessita de ser igual ou superior à energia de ionização (IE, do inglês *Ionization Energy*) da molécula no seu estado fundamental. Para a maioria das moléculas, esta energia situa-se na região entre 7 e 15 eV [20].

À medida que a energia do elétron incidente aumenta, é possível observar também segundas ou até terceiras ionizações, dadas respetivamente pelas seguintes equações:



Na prática, se a energia do elétron incidente for muito próxima da IE da molécula, é pouco provável que ocorra a ionização, uma vez que seria necessário que o elétron transferisse toda a sua energia para a molécula, o que é improvável [23]. Este fenómeno faz com que a secção eficaz para processos de ionização seja quase nula para energias próximas da IE, mas aumente exponencialmente à medida que a energia do elétron incidente aumenta. Todas as moléculas exibem secções eficazes deste tipo, com o seu máximo a rondar os 70 eV, tal como está descrito na figura 3.1:

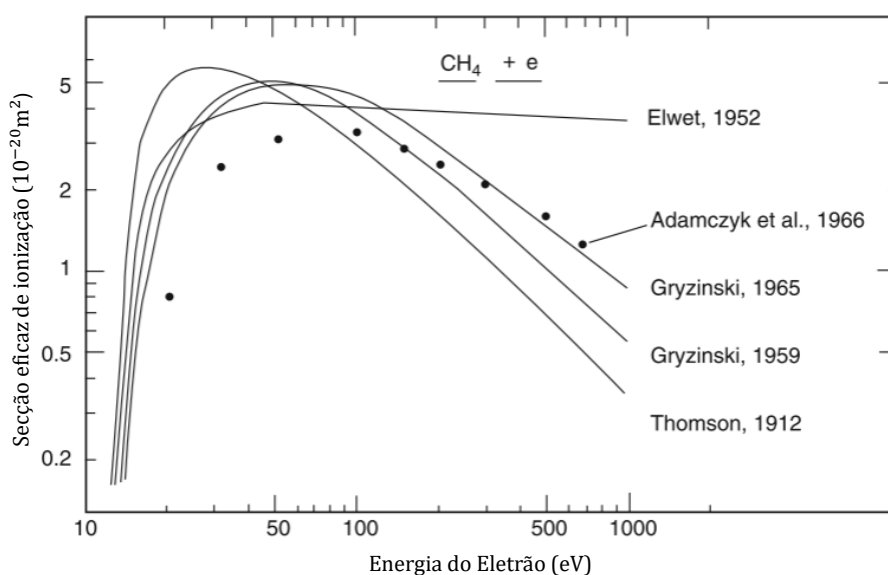


Figura 3.1: Secções eficazes de ionização do metano após ionização eletrônica, obtidas por vários grupos de investigação. Adaptado de [23].

Um ião molecular possui, naturalmente, uma grande variedade de estados excitados vibronicamente. O ião resultante pode aceder a esses estados de acordo com o princípio de Franck-Condon (FC). Isto deve-se ao facto de o intervalo de energias cinéticas permitidas para os eletrões dispersos ser efetivamente contínuo, podendo qualquer energia em excesso ser removida através destes eletrões.

3.1.1.2 Ionização Dissociativa

Usando como exemplo uma molécula quasi-diatômica MX, o impacto do eletrão conduz, primeiramente, à ionização da molécula, originando o catião progenitor $MX^{*\#+}$. Este estado, instável, sofre subsequentemente dissociação, resultando na formação de um fragmento carregado positivamente X^+ e de um ou mais fragmentos neutros $M^{\#}$. O processo pode ser representado da seguinte forma [22]:



Os símbolos * e # indicam, respetivamente, que a espécie em causa se encontra num estado excitado eletrónico e/ou vibracional. Este fenómeno está ilustrado na figura 3.2, através das curvas de energia potencial ao longo da coordenada internuclear M-X. Todas as transições associadas ao processo correspondem a transições verticais na região de FC (área sombreada na figura 3.2).

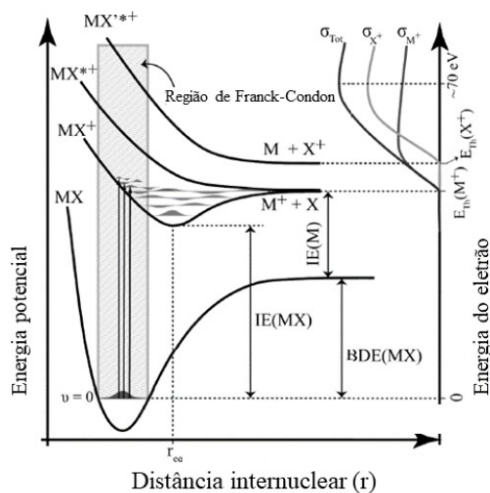


Figura 3.2: Esquema bidimensional das curvas de energia potencial de uma molécula quasi-diatômica MX em função da distância internuclear M-X. Estão representados o estado fundamental da molécula neutra, o estado fundamental do catião e dois estados catiónicos excitados de caráter puramente repulsivo. As transições verticais correspondentes à região de FC estão assinaladas a preto. À direita encontra-se representada a dependência das secções eficazes dos processos em função da energia. Adaptado de [22].

Na figura, o estado fundamental do catião apresenta uma distância de equilíbrio da

ligação $M-X$ consideravelmente superior àquela observada na molécula neutra. Consequentemente, as transições de maior relevância ocorrem entre o estado fundamental da molécula neutra e estados vibracionais excitados do catião.

No âmbito do modelo quasi-diatómico, a energia de aparecimento (AE, do inglês *Appearance Energy*) é definida como a soma da energia de dissociação da ligação (BDE, do inglês *Bond Dissociation Energy*) da molécula MX no seu estado fundamental com a IE do fragmento catiónico formado. Para o caso em que o catião produzido é X^+ , tem-se [22]:

$$AE = BDE(M - X) + IE(X) \quad (3.5)$$

Em processos mais complexos, onde múltiplas ligações são simultaneamente quebradas e formadas devido a rearranjos moleculares, a AE é expressa como:

$$AE = \sum BDE(\text{reagentes}) - \sum BDE(\text{produtos}) + IE(X) \quad (3.6)$$

A validade desta relação pode ser facilmente compreendida a partir da figura 3.2. Por exemplo, a formação do fragmento catiónico M^+ requeriria menos energia, dado que a curva de potencial correspondente ao estado puramente repulsivo associado a este canal de dissociação se encontra a energias mais baixas.

3.1.2 Dispersão Ressonante

Uma dispersão é considerada ressonante se a interação entre a molécula e o eletrão for superior ao tempo de trânsito direto do eletrão. Neste caso, forma-se um ião transitório negativo (TNI, do inglês *Transient Negative Ion*) [22]. O tempo de vida do TNI varia abruptamente de molécula para molécula, podendo ser da ordem de 10^{-14} s para N_2^- , ou de vários microssegundos, como é o caso de SF_6^- ou outros compostos perfluorados [21]. Este processo é descrito pela seguinte equação [22]:



Os símbolos * e # indicam que o TNI se encontra num estado eletrónico e/ou vibracional excitado. A transição para este novo estado constitui uma transição vertical na região de FC.

O TNI pode relaxar energeticamente através da reemissão do eletrão capturado, constituindo assim um processo de autolibertação (AD, do inglês *Autodetachment*). Este processo pode ser elástico ou inelástico, dependendo do estado em que a molécula neutra fica após o mesmo: se a molécula permanecer no seu estado fundamental, o processo de AD é elástico; caso contrário, trata-se de um processo inelástico. Estes processos são descritos pelas seguintes equações, respetivamente:





O TNI pode também relaxar através de deslocamento nuclear, podendo este conduzir à quebra de ligações e à formação de fragmentos aniónicos, bem como de fragmentos neutros radicais, num processo denominado captura eletrónica dissociativa (DEA, do inglês *Dissociative Electron Attachment*).

3.1.2.1 Captura Eletrónica Dissociativa

Em DEA, o TNI sofre dissociação, resultando na formação de um fragmento aniónico estável e um ou mais fragmentos neutros:



Na figura 3.3 é possível observar esta situação através das curvas de potencial de uma molécula quasi-diatómica ao longo da coordenada nuclear MX. A probabilidade de um dado TNI sofrer dissociação está relacionada com o seu tempo de vida, em relação à AD, τ_{AD} , e com o tempo que o TNI leva até relaxar para uma geometria a partir da qual o processo de AD se torna inacessível. Estas grandezas relacionam-se da seguinte forma [21, 22]:

$$P_{diss} = e^{-\tau_{diss}/\tau_{AD}} \quad (3.11)$$

Por sua vez, τ_{AD} está relacionada com a largura da ressonância através do princípio de incerteza de Heisenberg:

$$\Gamma = \frac{\hbar}{\tau_{AD}} \quad (3.12)$$

Ao contrário do que acontece em DI, em que basta que a energia do eletrão seja superior à AE, em DEA a captura eletrónica e subsequente formação do TNI ocorre em intervalos de energia bem definidos.

Através das curvas de energia potencial da figura 3.3, é possível aceder a dois aniões distintos: a primeira ressonância situa-se perto de 0 eV e leva à formação do ião pai; a segunda é apenas acessível a níveis de energia mais elevados do eletrão incidente, em que a molécula é colocada num estado eletronicamente excitado MX^{*-} através de uma transição vertical na região de FC (representada a sombreado). Este estado é puramente repulsivo e leva à dissociação da molécula, resultando no ião X^{-} e no fragmento neutro M.

A secção eficaz para este processo é obtida através do princípio da reflexão [24] e está representada no lado direito da figura 3.3. Verifica-se que a secção eficaz para DEA é menor que a secção eficaz para a formação do TNI. Este fenómeno deve-se à natureza competitiva entre o processo de DEA e o de AD. Este último pode ocorrer para qualquer nível vibracional, desde que aconteça antes do ponto de cruzamento entre a curva de

energia potencial do anião eletronicamente excitado e da molécula neutra; esse ponto corresponde a r_c na figura 3.3.

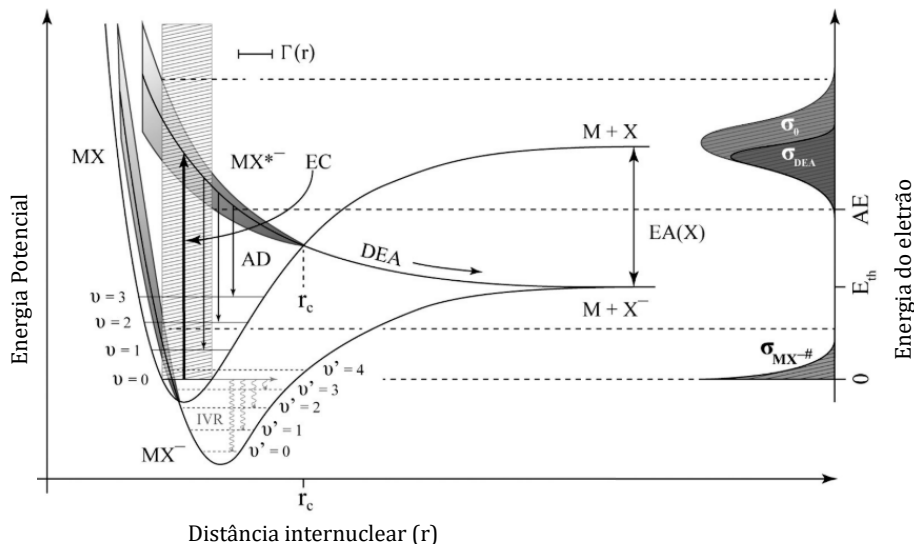


Figura 3.3: Esquema bi-dimensional das curvas de energia potencial de uma molécula quasi-diatômica MX, ao longo da distância internuclear M-X. Estão representadas as curvas correspondentes ao estado fundamental da molécula neutra, ao estado fundamental do anião e a um estado aniônico excitado puramente repulsivo. As transições verticais ocorrem na região de FC e estão representadas através das setas grossas ascendentes. As setas finas descendentes representam a redistribuição vibracional intermolecular da energia em excesso. À direita está representada a secção eficaz dos processos em função da energia. Adaptado de [22].

3.1.2.2 Termoquímica em DEA

Um conceito crucial para compreender a termoquímica em processos de DEA é a eletroafinidade (EA, do inglês *Electron Affinity*). Esta grandeza pode ser de dois tipos: eletroafinidade vertical (VEA, do inglês *Vertical Electron Affinity*) ou eletroafinidade adiabática (AEA, do inglês *Adiabatic Electron Affinity*). A primeira corresponde à diferença de energia entre a molécula neutra M e um eletrão no infinito, e o anião molecular M^- . A segunda corresponde à diferença entre a molécula neutra M no seu estado fundamental e o anião molecular M^- , também no seu estado fundamental. Quando o estado fundamental de um anião molecular está localizado energeticamente abaixo do estado fundamental da molécula neutra correspondente, diz-se que possui um valor de AEA positivo; caso contrário, o valor é considerado negativo. Um valor positivo de AEA indica a formação de aniões estáveis [25].

A figura 3.4 ilustra estas grandezas, bem como a energia de dissociação vertical (VDE, do inglês *Vertical Dissociation Energy*), que corresponde à energia necessária para que um anião molecular liberte um eletrão a partir do seu estado fundamental, sem alterar a distância internuclear [25]:

$$VDE(MX) = E_{MX}(R_{eq}) - E_{MX^-}(R_{eq}) \quad (3.13)$$

Nesta equação, R_{eq} corresponde à distância intermolecular na posição de equilíbrio da curva de energia potencial do anião molecular MX^- .

No âmbito deste trabalho, quando for referida a EA de uma molécula ou átomo, este valor equivale à AEA dessa espécie.

A energia necessária para promover o processo de DEA em uma molécula quasi-diatômica MX corresponde à subtração da EA à BDE da ligação MX [22], por exemplo, para a formação do anião M^- :

$$E_{th} = BDE(M - X) - EA(M) \quad (3.14)$$

A figura 3.4 descreve esta situação através de um diagrama de curvas de potencial. Nesta figura, o valor de EA de M é superior a $BDE(M - X)$, permitindo que este anião se forme a energias próximas de 0 eV, como se observa na secção eficaz representada do lado direito da figura X. Por outro lado, a formação do ião X^- a energias próximas de 0 eV é termoquimicamente inacessível, uma vez que o valor de EA de X é inferior a $BDE(M - X)$.

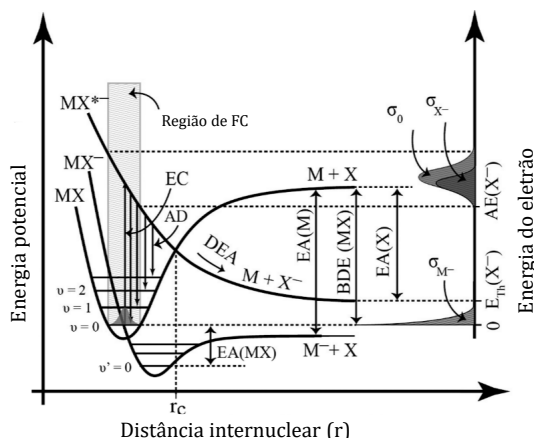


Figura 3.4: Esquema bi-dimensional das curvas de energia potencial de uma molécula quasi-diatômica MX , ao longo da distância internuclear $M-X$. A assíntota dissociativa que leva à formação da espécie M^- está energeticamente abaixo do estado fundamental da molécula neutra, tornando este processo acessível a 0 eV. Estão também representados os valores de EA de MX , M e X , bem como a BDE da molécula neutra. Adaptado de [22].

Na realidade, a energia de aparecimento (AE) para processos de DEA é superior à descrita na equação anterior por um fator E^* , devido a energia excedente partilhada entre excitação, energia de translação dos fragmentos resultantes ou graus de liberdade vibracionais ou rotacionais, no caso de moléculas poliatômicas [22]. Neste caso, a AE é descrita da seguinte forma:

$$AE = BDE(MX) - EA(X) + E^* \quad (3.15)$$

Em reações mais complexas, com quebras sucessivas de ligações e formação de novas ligações à medida que a molécula se rearranja, as equações anteriores passam a ser descritas como:

$$E_{th} = \sum BDE(reagentes) - \sum BDE(produtos) - EA(X) + E^* \quad (3.16)$$

$$AE = \sum BDE(reagentes) - \sum BDE(produtos) - EA(X) + E^* \quad (3.17)$$

3.1.2.3 Ressonâncias

É importante também abordar a configuração eletrônica do TNI. Se o eletrão incidente se alojar numa orbital molecular virtual (VMO, do inglês *Virtual Molecular Orbital*), isto é, uma orbital não ocupada no estado fundamental da molécula, sem alterar a configuração eletrônica do TNI, trata-se de uma *single particle resonance* (1p). Por outro lado, se a captura eletrônica leva à excitação eletrônica da molécula, colocando um dos eletrões da molécula numa orbital mais elevada que a orbital molecular ocupada de mais alta energia (HOMO, do inglês *Highest Occupied Molecular Orbital*), trata-se então de uma *two-particle one-hole resonance* (2p-1h) [21, 25].

Shape Resonances

Adicionalmente, as ressonâncias podem ser classificadas em duas categorias distintas. As *shape resonances* caracterizam-se pelo aprisionamento do eletrão incidente através de uma barreira de potencial resultante da combinação do potencial de polarização atrativo de longo alcance e do termo centrífugo que descreve a dependência do momento angular do potencial repulsivo sentido pelo eletrão. A combinação destes dois termos permite obter a barreira de potencial efetivo [22]:

$$V_{\text{eff}} = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2} - \frac{\alpha e^2}{2r^4} \quad (3.18)$$

Onde $\hbar$ representa a constante de Planck reduzida, μ a massa reduzida do sistema e e a carga elementar, sendo a dinâmica e a interação definidas pelo número quântico do momento angular orbital l , pela coordenada radial r e pela polarizabilidade dipolar do alvo α .

Na figura 3.5 estão representadas as curvas de potencial efetivo de eletrões com $l = 0$, $l = 1$ e $l = 2$. É possível ver que eletrões com $l \neq 0$ experienciam uma barreira de potencial através da qual é possível que efetuem tunelamento, ficando assim alojados na proximidade da molécula. O tempo de vida de uma *shape resonance* corresponde então ao tempo que o eletrão leva até voltar a passar pela barreira de potencial através de tunelamento quântico.

O processo de *shape resonance* pode ser classificado como *single particle shape resonance* se o eletrão incidente se alojar numa orbital molecular livre, tipicamente a orbital molecular

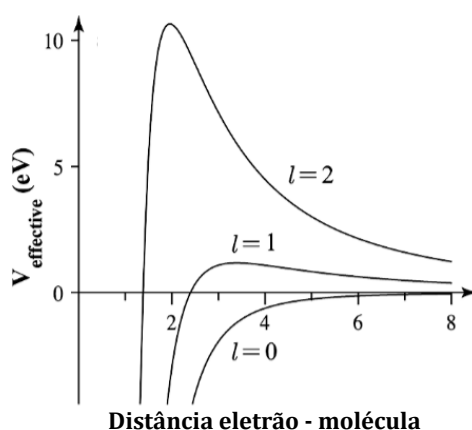


Figura 3.5: Curvas de potencial efetivo para a interação de N_2 com eletrões com $l = 0, 1$ e 2 . Adaptado de [22].

livre de menor energia (LUMO, do inglês *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*). É possível também que o eletrão incidente possua energia suficiente para excitar outro eletrão da molécula, acabando os dois eletrões por ocupar orbitais moleculares que previamente estavam livres. Estas tratam-se de *core-excited shape resonances*. Ambas as ressonâncias localizam-se acima do nível de energia da molécula no estado neutro, o que faz com que o relaxamento destas ressonâncias aos seus respetivos estados originais seja um processo direto. Normalmente, estas ressonâncias possuem tempo de vida bastante reduzido e traduzem-se em marcas largas em espectros de DEA.

Os processos de *single particle shape resonance* e *core-excited shape resonance* para a molécula de N_2 estão ambos representados na figura 3.6. No primeiro caso, o pai encontra-se no seu estado fundamental, enquanto que, no segundo caso, o pai se encontra num estado eletronicamente excitado. A partir dos gráficos, é possível concluir que, naturalmente, o segundo processo ocorre a energias mais elevadas que o primeiro.

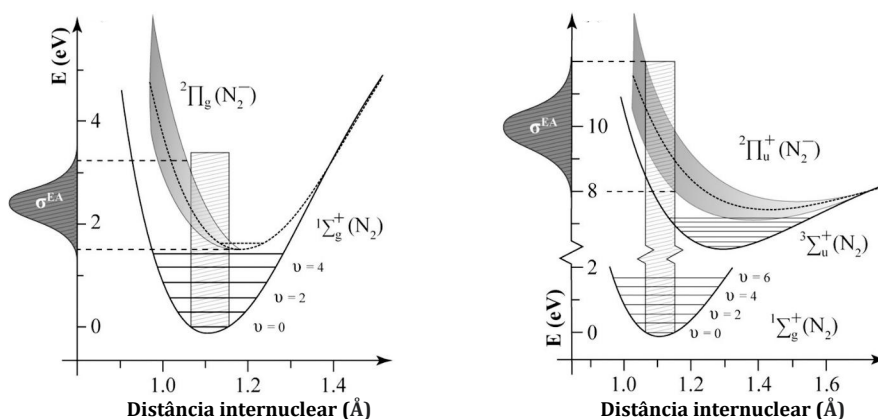


Figura 3.6: Diagrama das curvas de potencial para a formação de *shape resonances*. À esquerda: *single particle resonance* formada a partir do estado fundamental da molécula de N_2 . À direita: *two-particle one-hole resonance* formada a partir de um estado excitado da molécula de N_2 . Adaptado de [22].

Feshbach Resonances

Nos casos em que o nível energético do TNI se situa abaixo do nível energético da molécula neutra, a ressonância é denominada *Feshbach Resonance*. À semelhança do que acontece para *shape resonances*, este processo pode induzir a excitação de um eletrão da molécula, tratando-se assim de uma *core-excited Feshbach resonance* ou, se o eletrão incidente se alojar numa orbital molecular livre sem alterar a configuração eletrónica da molécula, trata-se de uma *vibrational Feshbach resonance* (VFR). Neste segundo caso, o aprisionamento do eletrão leva à formação de um TNI cujos níveis vibracionais se localizam ligeiramente abaixo dos níveis vibracionais da molécula neutra. Estas ressonâncias podem apresentar tempos de vida da ordem dos microssegundos se o TNI redistribuir o excesso de energia através dos seus graus de liberdade vibracionais [22, 25, 26]. Tal é o caso do anião pai SF_6^- , uma molécula de grande relevância nesta dissertação. Processos de VFR também são observados em estados de dipolo-ligados em moléculas com alta polarizabilidade e momento dipolar [25, 26]. Aqui, o eletrão é aprisionado através do potencial atrativo de longo alcance carga-dipolo.

Em processos de *core-excited Feshbach resonance*, como mencionado anteriormente, o TNI está energeticamente abaixo da molécula neutra, não sendo, por isso, possível relaxar através de AD do eletrão capturado. O relaxamento apenas é possível em processos que envolvem a transição de dois eletrões, processos esses que requerem um rearranjo substancial da configuração eletrónica da molécula. Estas ressonâncias apresentam, então, tempos de vida prolongados no que toca à reemissão do eletrão capturado [26].

Na figura 3.7 estão representados ambos os tipos de *Feshbach resonances*. É importante notar que, no primeiro caso, o pai encontra-se no estado excitado, enquanto que, no segundo, o pai consiste no estado fundamental da molécula neutra.

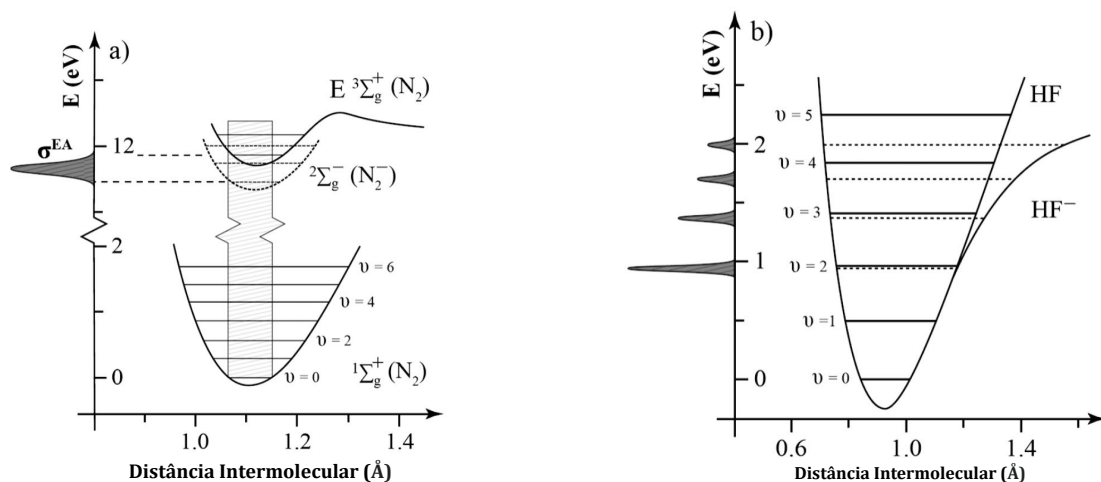


Figura 3.7: a) Representação esquemática do diagrama de potencial da formação de uma *core-excited Feshbach resonance* na molécula de N_2 a cerca de 11,5 eV. b) Representação esquemática do diagrama de potencial da formação de VFRs na molécula de HF. Ambas as figuras foram adaptadas de [22].

Finalmente, e com o intuito de sumarizar os conteúdos referentes às ressonâncias,

o esquema da figura 3.8 encapsula o que foi abordado anteriormente, comparando as energias das moléculas neutras com os respectivos TNIs, tanto para *single particle resonances* como para *two-particle one-hole resonances*.

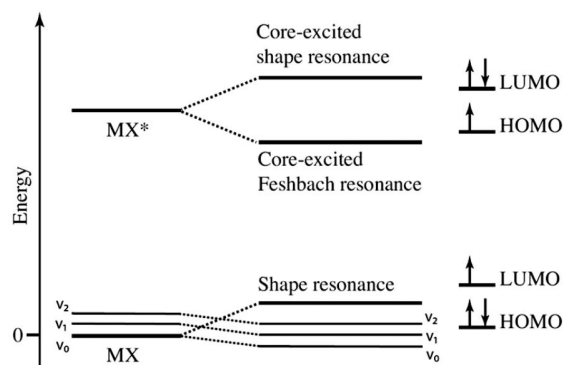


Figura 3.8: Esquema dos níveis de energia para diferentes tipos de ressonâncias. Do lado esquerdo são representados os níveis de energia da molécula neutra tanto no seu estado fundamental MX, como no estado eletronicamente excitado MX^* . No centro são representados os níveis de energia dos diferentes tipos de ressonâncias abordados nesta secção. No lado direito estão representadas as configurações eletrônicas da HOMO e da LUMO. Adaptado de [22].

CONFIGURAÇÃO EXPERIMENTAL

O equipamento experimental divide-se em duas grandes secções: o monocromador trocoidal de eletrões (TEM, do inglês *Trochoidal Electron Monochromator*), representado na figura 4.1, e o espectrómetro de massa de tempo-de-voo por refletor ortogonal (OREToFMS, ou simplesmente ToF, do inglês *Time-of-Flight*), representado na figura 4.2, fabricado pela KORE UK [27], responsável pela extração dos iões formados. A este conjunto junta-se ainda o sistema de introdução de amostras, as bombas de vácuo e o *software* de aquisição de dados.

4.1 Monocromador Trocoidal de Eletrões

O feixe de eletrões é gerado através de emissão termiônica por um filamento de tungsténio. O metal é aquecido pela passagem de uma corrente elétrica e os eletrões são emitidos pelo material quando adquirem energia suficiente para "vencer" a função de trabalho do mesmo. A energia dos eletrões emitidos segue uma distribuição estatística. O feixe possui, por isso, uma resolução de cerca de 1 eV, dada pela largura a meia altura (FWHM, do inglês *Full Width Half Maximum*) [28]. Este tipo de trabalhos exige, no entanto, resoluções menores, cerca de 100 meV, surgindo, portanto, a necessidade de desenvolver monocromadores responsáveis por colimar o feixe de eletrões.

O TEM é constituído principalmente por três conjuntos de lentes eletrostáticas: as lentes do monocromador (lentes M), da região de colisão (lentes C) e de focagem (lentes F) [29]. Existem oito lentes M, denominadas de M1 a M8. A primeira destas lentes contém o filamento de tungsténio, responsável pela emissão termiônica de eletrões. As lentes M5 e M6 constituem a zona de dispersão, zona em que os eletrões são submetidos a um campo elétrico ortogonal ao campo magnético, que por sua vez é produzido por bobinas de Helmholtz, instaladas no exterior da câmara. A conjugação dos dois campos faz com que os eletrões adquiram uma trajetória trocoidal. Esta dinâmica é crucial, uma vez que induz uma dispersão espacial do feixe dependente da velocidade longitudinal dos eletrões, permitindo assim a seleção de uma banda de energia específica através do alinhamento geométrico com a abertura de saída. É relevante notar que os orifícios das lentes M1 a

M4 estão 2,4 mm desviados do eixo central do monocromador e do orifício da lente M7, assegurando que apenas uma pequena parte dos elétrons defletidos na zona de dispersão passe pelo orifício desta lente [30]. As lentes M7 e M8 são responsáveis por focar o feixe através da lente C1, na entrada da zona onde ocorrerão as interações. O feixe de elétrons é acelerado pela diferença de potencial entre as lentes M e C.

As lentes C2 e C3 constituem a zona de extração, aqui, os iões são extraídos na direção das lentes F. As lentes C4 e C5 têm a função de focar os elétrons na direção de um prato de Faraday, através da qual é possível medir a corrente que passa pelo monocromador (após as colisões). As lentes F têm a função de focar o feixe de iões antes da zona livre de campo do ToF. Os potenciais de cada lente mencionada acima são ajustados entre cada medida, de modo a otimizar o sistema.

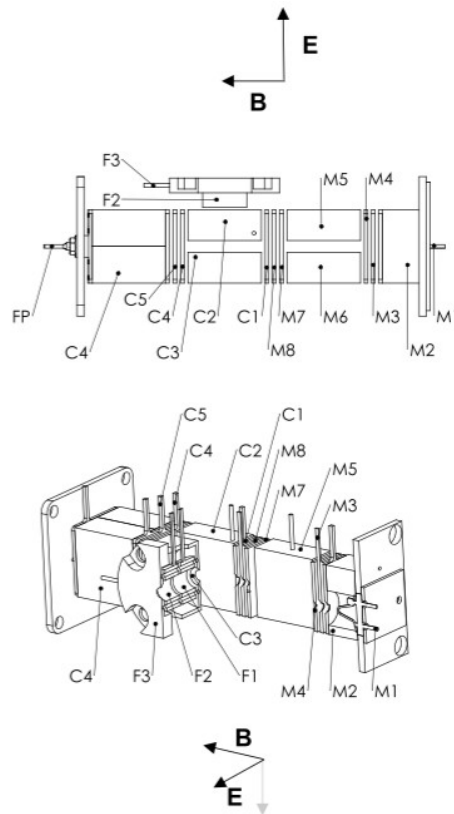


Figura 4.1: Esquema do TEM, juntamente com legendas das diferentes lentes. As setas representam a direção dos campos elétrico e magnético aplicados. Adaptado de [29].

4.2 Espetrómetro de Massa de Tempo-de-Voo

Esta secção é composta por uma região de extração, da qual fazem parte dois elétrodos circulares que produzem pulsos, direcionando os iões para o refletor. Estes pulsos têm uma frequência de 80 kHz e uma amplitude de 400 V. A polaridade desta tensão depende dos iões que estão a ser analisados (catiões ou aniões) e é controlada através de um *pulse driver*.

Antes de entrar no refletor, a trajetória dos iões pode ser ajustada nas direções ortogonais ao seu movimento, de modo a otimizar o percurso dentro da zona livre de campo, semelhantemente ao que acontece com as lentes eletrostáticas do TEM. O refletor é constituído por 24 elétrodos circulares que refletem o feixe e fazem com que iões com razões massa-carga iguais e energias cinéticas diferentes chegam ao detetor no mesmo instante, uma vez que realizam trajetórias diferentes. Através deste mecanismo, é possível realizar a seleção por massa. O detetor utilizado é do tipo microcanal (MCP, do inglês *Microchannel Plate*).

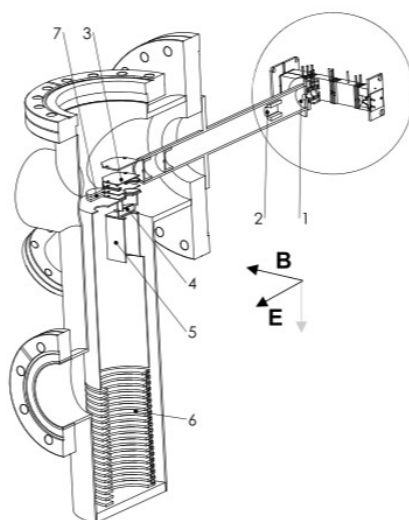


Figura 4.2: Esquema do ToF. 1 - Elétrodo de extração; 2 - Defletores do guia de iões (Tx e Ty); 3 - Zona de extração; 4 - Defletores Y; 5 - Defletores X; 6 - Refletrão; 7 - Detetor. Adaptado de [29].

4.3 Aquisição de Sinal

A aquisição de sinal é controlada através de um *software* em LabVIEW, desenvolvido especificamente para este equipamento experimental. Por intermédio deste *software*, é possível realizar varrimentos em energia das espécies iónicas que chegam ao detetor, controlando parâmetros como energia inicial e final, passo do rampeamento de energia e tempo de acumulação em cada passo. Para cada passo de energia, são gerados espectros individuais, que são posteriormente combinados para obter um espectro cumulativo representativo do varrimento completo no intervalo de energia estipulado [30].

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Neste capítulo serão abordadas as condições em que o estudo foi realizado, bem como a metodologia experimental.

5.1 Condições Experimentais

As moléculas estudadas foram ambas fornecidas pela GreenCentre Canada [31], não tendo sido fornecido o grau de pureza para nenhum dos compostos. Em condições PTN, a molécula $\text{Bu-Sn}(\text{O-tBu})_3$ (396 a.m.u) encontra-se no estado líquido, enquanto a molécula $\text{Np-Sn}(\text{Piv})_3$ (494 a.m.u) se encontra no estado sólido, sob a forma de um pó. Assim, a primeira foi inserida diretamente na zona de colisões através do sistema de inserção de amostras. A pressão de trabalho da câmara é controlada por duas válvulas: a primeira, uma válvula de isolamento da Swagelok, controla o fluxo entre o tubo contendo a amostra líquida e o tubo metálico que liga à câmara; a segunda, uma válvula de agulha também da Swagelok, controla o fluxo entre o sistema de tubagens e a entrada da câmara.

A segunda molécula foi colocada no interior do forno molecular, localizado imediatamente abaixo do TEM. A câmara foi posteriormente aquecida com recurso a uma lâmpada de halógeno, promovendo a sublimação do composto.

Durante a realização deste trabalho, a pressão base - definida como a pressão medida antes da introdução de qualquer amostra na câmara de colisões - variou, para ambas as moléculas, entre $1,26 \times 10^{-7}$ mbar e $1,42 \times 10^{-7}$ mbar. Estas pressões foram alcançadas através de um sistema de bombeamento constituído por uma bomba de *scroll* em série com uma bomba turbomolecular. No interior do refletor, o vácuo foi mantido por uma bomba de membrana acoplada a uma bomba turbomolecular, garantindo pressões compreendidas entre $1,00 \times 10^{-8}$ mbar e $5,00 \times 10^{-8}$ mbar durante as medições.

As pressões de operação registadas no TEM situaram-se entre $6,30 \times 10^{-7}$ mbar e $1,04 \times 10^{-6}$ mbar para a molécula $\text{Bu-Sn}(\text{O-tBu})_3$, enquanto para a molécula $\text{Np-Sn}(\text{Piv})_3$ oscilaram entre $6,68 \times 10^{-7}$ mbar e $6,80 \times 10^{-6}$ mbar. Estes valores foram monitorizados com um sensor *PKR 251* da Pfeiffer Vacuum, que combina um sensor do tipo *pirani* convencional com um cátodo frio de magnetão invertido.

A temperatura no interior da câmara foi monitorizada ao longo das medições utilizando um termístor do tipo PT100, cujo funcionamento se baseia na variação aproximadamente linear da resistência elétrica de um fio de platina com a temperatura, apresentando uma resistência nominal de $100\ \Omega$ a $0\ ^\circ\text{C}$. Para a molécula $\text{Bu-Sn}(\text{O-tBu})_3$, esta temperatura foi de 355 K. O tubo que continha a amostra líquida deste composto foi adicionalmente aquecido com uma banda de aquecimento, com o objetivo de aumentar a pressão de vapor e, assim, a pressão de trabalho. A temperatura do tubo foi medida com um termopar do tipo K, sensor que funciona pela geração de uma força eletromotriz proporcional à diferença de temperatura entre as suas junções, apresentando um valor de 332 K. No caso da molécula $\text{Np-Sn}(\text{Piv})_3$, a temperatura da câmara foi gradualmente aumentada até 338 K. Também a corrente recolhida no prato de Faraday, localizado numa das extremidades do TEM, foi monitorizada.

5.2 Calibração

5.2.1 Iões Positivos

A calibração e otimização do sistema para o estudo de espécies catiónicas prende-se principalmente com os seguintes aspetos:

- Otimização do número de contagens obtido.
- Calibração em massa do espectrómetro.
- Obtenção de uma boa transmissão do espectrómetro de massa.
- Obtenção de uma resolução em massa adequada.
- Calibração em energia do sistema.

Para satisfazer o primeiro destes requisitos, é realizada uma análise do número de contagens do ião Ar^+ , obtido a partir do átomo neutro a uma energia fixa do feixe de eletrões de 70 eV. A calibração em massa foi realizada com o auxílio do programa EI-TOFMS-GRAMS/AI [27], de controlo do ToF, por ajuste quadrático da posição dos picos correspondentes aos iões Ar^+ e Ar^{2+} . Também foram utilizados os fragmentos resultantes de DI a partir da molécula de SF_6 , nomeadamente SF_5^+ , SF_4^+ e SF_3^+ , assim como os iões N_2^+ e O_2^+ , provenientes do espectro de fundo.

O feixe de iões criado na zona de colisão (entre as lentes C2 e C3) pode não ser extraído ortogonalmente para a zona livre de campo, o que pode favorecer a identificação de iões de maior ou menor massa. De modo a retificar a trajetória do feixe iónico, são alterados os valores de potencial das lentes do ToF, nomeadamente Tx e Ty. Os iões SF_5^+ , SF_4^+ e SF_3^+ , resultantes de DI a partir de SF_6 , foram usados como referência neste trabalho. As secções eficazes para a fotoionização destes compostos foram documentadas por Rejoub *et al.*, 2001 [32]. Dibeler *et al.*, 1948 [33], documentou o espectro de massa obtido através

da interação de SF_6 com elétrons a 70 eV. Com ambos estes estudos em conta, o sistema foi otimizado de modo a replicar estas condições. Os rácios entre os máximos dos picos destes três catiões, registados antes do início das medidas de cada molécula, encontram-se apresentados na tabela 5.1.

Tabela 5.1: Secções eficazes relativas de fotoionização e impacto eletrónico para SF_5^+ , SF_4^+ e SF_3^+ . Intensidades relativas dos mesmos catiões obtidas durante os trabalhos.

Ião	Secção eficaz de fotoionização relativa a SF_5^+ (u.a) [32]	Intensidades relativas Dibeler <i>et al.</i> [33]	Intensidades relativas Bu-Sn(O-tBu) ₃	Intensidades relativas Np-Sn(Piv) ₃
SF_5^+	1,00	1,00	1,00	1,00
SF_4^+	0,08	0,10	0,12	0,26
SF_3^+	0,28	0,30	0,27	0,63

A resolução em massa é uma grandeza adimensional intrínseca a cada pico, dada pelo quociente entre a razão massa-carga a que esse pico se situa e a largura a meia altura (FWHM) do mesmo, conforme se encontra descrito na equação 5.1.

$$R = \frac{m}{\Delta m} \quad (5.1)$$

Estas grandezas encontram-se representadas esquematicamente na figura 5.1, para uma espécie genérica de razão massa-carga m .

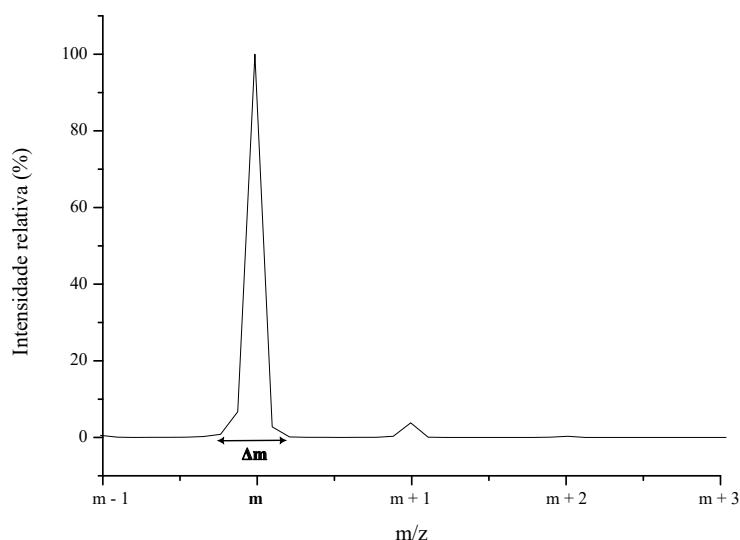


Figura 5.1: Representação esquemática das grandezas utilizadas na equação 5.1, para o cálculo da resolução em massa.

Esta grandeza é de extrema importância para a identificação de elementos duplamente ionizados, cuja razão massa/carga poderá não ser necessariamente um número inteiro. Neste trabalho, os valores registados foram de 1590 para Bu-Sn(O-tBu)₃ e de 1270 para Np-Sn(Piv)₃, calculados para o pico correspondente ao ião SF_5^+ para uma pressão parcial

de SF_6 de $P_{\text{SF}_6} = 5 \times 10^{-6}$ mbar. A otimização deste valor prende-se, em larga parte, com os potenciais do ToF.

Por último, e como a diferença de potencial entre os conjuntos de lentes M e C que acelera os eletrões não corresponde à energia cinética real que estes possuem na zona de colisão, é necessário calibrar o feixe em energia. Para este fim, é utilizada como referência a IE do árgon, $E = 15,76$ eV [34]. Para assegurar a calibração por este valor, foram implementadas duas estratégias distintas, consoante a molécula em análise. Para a molécula $\text{Bu-Sn}(\text{O-tBu})_3$, realizaram-se dois varrimentos em energia: um imediatamente antes e outro imediatamente após a aquisição dos dados. No caso da molécula $\text{Np-Sn}(\text{Piv})_3$, para além destes dois varrimentos, as medições foram realizadas sob uma pressão parcial de árgon na câmara de aproximadamente $P_{\text{Ar}} = 5 \times 10^{-6}$ mbar, possibilitando, deste modo, a utilização de um terceiro valor de referência correspondente à IE do árgon. A distinção entre os procedimentos adotados para cada molécula justifica-se pelo facto de a molécula $\text{Np-Sn}(\text{Piv})_3$, introduzida na câmara no estado sólido, apresentar uma taxa de sublimação constante e, conseqüentemente, uma pressão parcial considerada estável ao longo do período de medição. Em contraste, a molécula $\text{Bu-Sn}(\text{O-tBu})_3$ exibia uma pressão parcial variável durante a experiência, exigindo, por conseguinte, um controlo mais rigoroso e um acompanhamento contínuo deste parâmetro.

De modo a auxiliar a determinação dos valores de AE dos fragmentos catiónicos obtidos a partir de cada uma das moléculas estudadas, para além da identificação visual do aumento da intensidade do sinal e relação ao ruído de fundo, foi realizado um ajuste da equação de Wannier aos pontos experimentais. Trata-se de uma equação semi-empírica que visa descrever a variação da intensidade do sinal obtido para valores de energia próximos da IE de gases monoatômicos [35]:

$$\sigma(E) = \begin{cases} b, & \text{se } E < \text{AE} \\ b + c(E - \text{AE})^d, & \text{se } E \geq \text{AE} \end{cases} \quad (5.2)$$

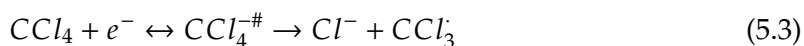
Em que b corresponde à intensidade do sinal de fundo, considerada constante, c corresponde ao declive do sinal para energias superiores a AE, e o expoente d expressa a curvatura da função perto da AE [34]. É relevante notar que os compostos estudados são poliatômicos e apresentam estruturas complexas, sendo por isso expectável observar desvios em relação à equação 5.2. O ajuste desta equação aos resultados obtidos foi realizado através de um software em Python [30].

5.2.2 Iões Negativos

De modo a garantir a otimização do sistema para o estudo de aniões, foi utilizado CCl_4 para assegurar a calibração em energia e massa, bem como uma resolução adequada nestes dois domínios. O procedimento seguido para a calibração e obtenção de resolução em massa é semelhante ao adotado no estudo de iões positivos, com a diferença de que, para a análise de espécies negativamente carregadas, foram usados os aniões Cl^- (35 m/z),

Cl_2^- (70 m/z) e CCl_3^- (117 m/z), bem como os seus isótopos, para a calibração em massa. A resolução em massa obtida foi de 350. A pressão parcial desta molécula durante o curso dos trabalhos situou-se no intervalo $1 \times 10^{-6} \text{ mbar} < P_{\text{CCl}_4} < 5 \times 10^{-6} \text{ mbar}$.

A equação 5.3 descreve o processo de formação do ião Cl^- a partir de CCl_4 . Este é o anião mais abundante proveniente desta molécula a partir de DEA.



A formação de Cl^- dá-se a uma energia de 0 eV, num processo com uma secção eficaz elevada ($\sigma_{\text{DEA}, \text{Cl}^-/\text{CCl}_4} = 5 \times 10^{-20} \text{ m}^2$) [36]. Adicionalmente, uma ressonância de menor intensidade, centrada a uma energia próxima de 0,8 eV, também leva à formação deste anião. O rácio entre estas duas ressonâncias está relacionado com a resolução do feixe de eletrões. Para um feixe de eletrões com resolução elevada, a primeira ressonância torna-se mais proeminente em relação à segunda, pois a dependência entre a energia e a secção eficaz medida aproxima-se da real [37]. De acordo com o trabalho de Klar *et al.*, 2000 [36], a uma resolução do feixe de 200 meV, a segunda ressonância de Cl^- possui 1,98% da intensidade daquela que é acessível a 0 eV. Como tal, o sistema foi otimizado de maneira a obter um valor de FWHM coerente com o rácio entre as duas ressonâncias. Na tabela 5.2 apresentam-se a FWHM e o rácio entre as ressonâncias obtido durante a medida da molécula Np-Sn(Piv)_3 . A referência para a resolução do feixe foi a FWHM da primeira ressonância do anião Cl^- .

Tabela 5.2: Rácios entre os picos das ressonâncias do ião Cl^- . FWHM obtida para a primeira ressonância.

Energia do pico da ressonância (eV)	Intensidade relativa à primeira ressonância (u.a)	FWHM (meV)
0,0	1,0	340
0,8	0,07	-

A calibração em energia do sistema foi feita através das duas ressonâncias do ião Cl^- mencionadas anteriormente. O sistema foi otimizado considerando um zero "virtual" para a energia do pico da primeira ressonância a 0,5 eV. De modo a verificar a validade dos resultados que serão apresentados no capítulo seguinte, foram realizados três varrimentos de energia da molécula de tetracloreto de carbono: um durante a medida da molécula em estudo, e imediatamente antes e depois da mesma medida.

Para a obtenção de um valor representativo da incerteza em energias superiores a 0 eV, recorreu-se ao seguinte procedimento: a partir das duas ressonâncias do ião Cl^- , foram determinadas duas curvas de calibração em energia, correspondentes aos varrimentos realizados durante e após a medição da molécula. Posteriormente, calculou-se a curva média e o desvio de cada uma das curvas individuais relativamente a esta média. Os resultados encontram-se apresentados na figura 5.2.

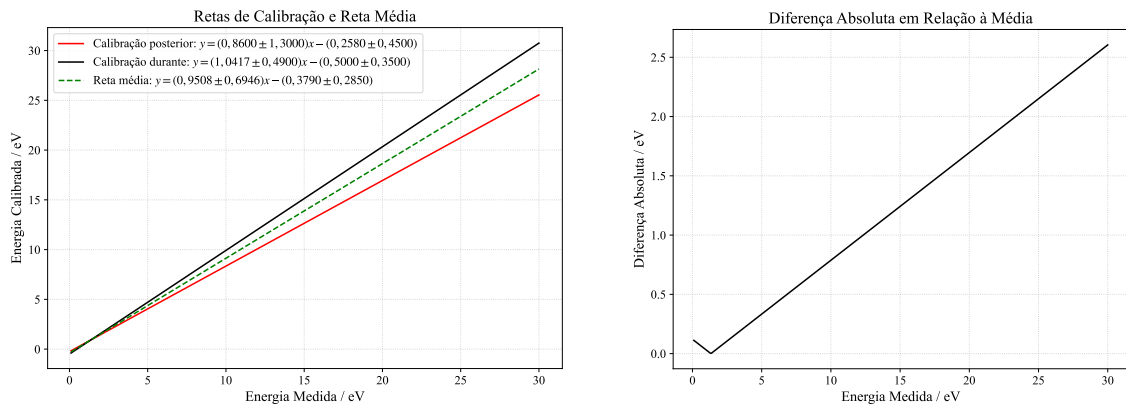


Figura 5.2: Curvas de calibração usadas para o estudo de aniões, à esquerda. Diferença absoluta de uma das curvas em relação à média de ambas, à direita.

Os resultados que serão apresentados no capítulo que se segue são fruto de um varrimento de energia dos 0 eV aos 35 eV, no caso do estudo de iões positivos, com um intervalo de 10 meV entre cada espetro; cada um teve um tempo médio de aquisição de 20 segundos. Para os resultados referentes ao estudo de aniões, estes advêm de um varrimento de energia dos 0 eV aos 30 eV, também com um intervalo de 10 meV, e com um tempo de acumulação por espetro de 77 segundos.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão identificados e analisados os fragmentos, tanto catiónicos como aniônicos, provenientes da interação de elétrons de baixa energia com as moléculas $\text{Bu-Sn}(\text{O-tBu})_3$ e $\text{Np-Sn}(\text{Piv})_3$, através dos processos de DI e DEA.

Será também feita a comparação entre os resultados obtidos para cada uma das moléculas e os respectivos espectros de fotoionização. Para além disso, serão comparados os principais caminhos de fragmentação de ambas as moléculas com os processos que se sabe serem de maior relevância para a aplicação deste tipo de compostos enquanto fotorresistes para EUVL.

6.1 Iões Positivos

Nesta secção será feita uma descrição dos resultados obtidos durante o estudo de iões positivos para ambas as moléculas.

6.1.1 $\text{Bu-Sn}(\text{O-tBu})_3$

Na Figura 6.1 é apresentado o espectro de massa da molécula $\text{Bu-Sn}(\text{O-tBu})_3$, normalizado tendo como referência o fragmento mais intenso, localizado em 59 m/z. O intervalo de varrimento abrange razões massa-carga compreendidas entre 10 e 70 m/z, pois, apesar do composto apresentar uma massa de 396 a.m.u., não foi observado nenhum ião com razão massa-carga acima de 160 m/z, incluindo o ião progenitor. Adicionalmente, nenhum dos catiões observados com razão massa-carga superior a 70 m/z possui intensidade relativa superior a 0,5% do pico mais intenso.

Este espectro foi obtido a uma pressão de 1×10^{-6} mbar e a uma energia de elétrons incidentes de 70 eV, que coincide com o máximo teórico da secção eficaz para processos de DI.

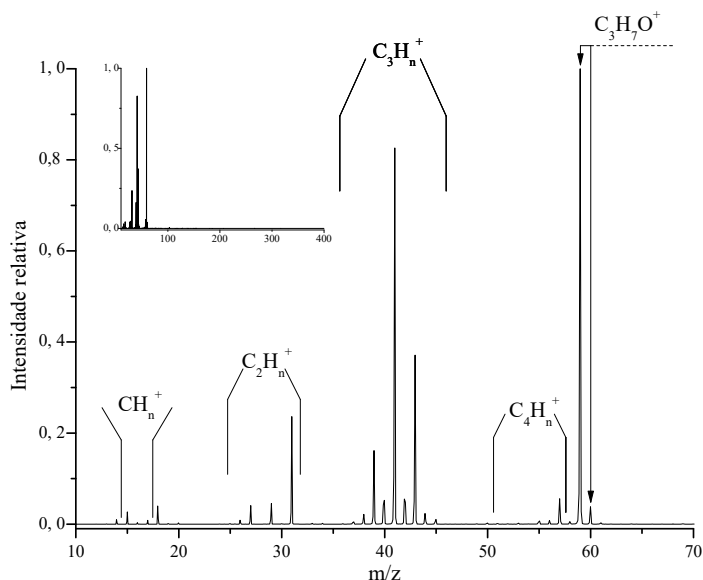


Figura 6.1: Espectro de massa normalizado obtido a uma energia do feixe de elétrons de 70 eV para a molécula $Bu-Sn(O-tBu)_3$. No canto superior esquerdo está representado o espectro de massa que abrange um intervalo de massas dos 0 aos 400 m/z.

O pico mais intenso situa-se numa razão massa-carga de 59 m/z e corresponde ao ião $C_3H_7O^+$. São também visíveis os seus isótopos nas duas massas superiores, devidos a ^{13}C e ^{18}O , representados na figura 6.2. Este ião pode ser atribuído à quebra de uma das três ligações Sn-O e à consequente perda de CH_2 por parte do grupo O-*tert*-butil.

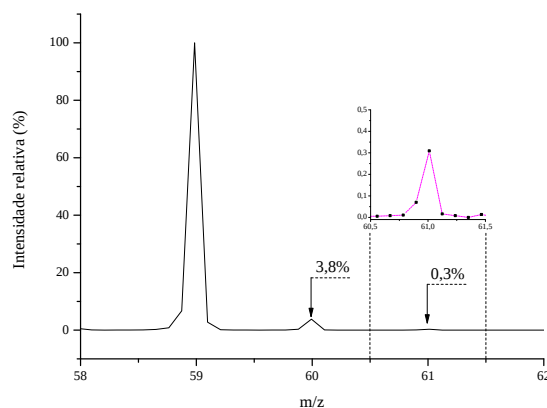


Figura 6.2: Detalhe do espectro de massa que representa o ião $C_3H_7O^+$ e os seus isótopos. A abundância relativa teórica das espécies com razão massa-carga 60 e 61 m/z são, respetivamente, 3,4% e 0,2% [38], revelando uma boa correspondência com os dados experimentais.

Junto deste fragmento, com menor intensidade, foi identificado um aglomerado de picos correspondentes à formação de hidrocarbonetos com quatro átomos de carbono e

um número variável de hidrogénio, compreendido entre 50 m/z ($C_4H_2^+$) e 58 m/z ($C_4H_{10}^+$). De forma semelhante, o aglomerado localizado entre 37 m/z e 44 m/z corresponde a hidrocarbonetos do tipo C_3Hn^+ . Entre estes iões, destaca-se a formação de $C_3H_5^+$, correspondente a 41 m/z, sendo este o segundo fragmento mais intenso observado. A sua formação poderá resultar da fragmentação do grupo butil ou de um dos grupos *tert*-butil presentes.

Por último, foram observados diversos hidrocarbonetos com 1 ou 2 átomos de carbono, sendo relevante destacar, devido à intensidade, os iões $C_2H_5^+$ e $C_2H_7^+$, cujas razões massa-carga são, respetivamente, 29 e 31 m/z. À semelhança do ião $C_3H_5^+$, estes fragmentos podem ser originados a partir da fragmentação do grupo butil ou de um dos grupos *tert*-butil.

6.1.1.1 Branching Ratios

No âmbito do estudo dos iões positivos, é fundamental avaliar como a abundância relativa de cada espécie iónica varia em função da energia dos eletrões incidentes. Esta análise permite identificar possíveis reações intermédias que ocorram a energias mais elevadas. Com este objetivo, foram determinados os *branching ratios* (BR) correspondentes aos cinco catiões mais intensos detetados. Esta grandeza, associada a um dado ião A^+ , é calculada como o quociente entre o número de contagens registado para essa espécie iónica e o número total de contagens obtido a uma determinada energia dos eletrões incidentes, conforme expressa a equação 6.1.

$$BR(A^+) = \frac{Y_{A^+}}{Y_{total}} \quad (6.1)$$

Na figura 6.3 estão representados os valores de BR dos cinco fragmentos iónicos mais intensos gerados através de DI da molécula $Bu-Sn(O-tBu)_3$. Este gráfico foi construído através da combinação de vários espectros de massa, com um espaçamento de 1 eV entre eles.

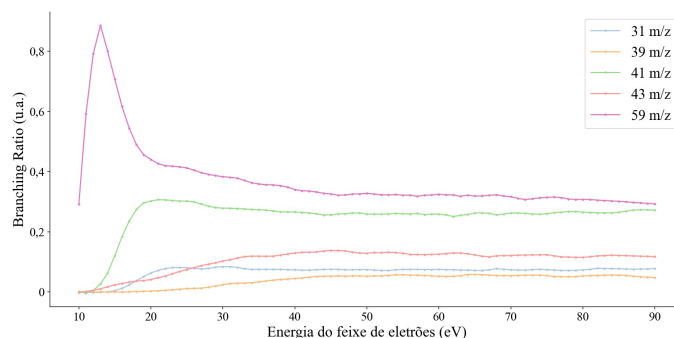


Figura 6.3: *Branching ratios* dos cinco fragmentos mais intensos em função da energia do feixe de eletrões. Pontos experimentais obtidos com um espaçamento de 1 eV entre eles.

A análise da figura 6.3 revela que o ião $C_3H_7O^+$ é o primeiro a ser formado, atingindo

uma abundância relativa superior a 80% por volta de 12 eV. A partir desta energia, observa-se uma diminuição da sua abundância, coincidindo com o aparecimento das restantes espécies iónicas representadas: $C_3H_5^+$, $C_3H_7^+$, $C_2H_7^+$ e $C_3H_3^+$, por ordem decrescente de intensidade. Este comportamento sugere que a formação destas espécies poderá ser promovida pela fragmentação do ião $C_3H_7O^+$.

6.1.1.2 Energias de Aparecimento

Foi possível determinar experimentalmente as AEs das espécies iónicas mais intensas provenientes da fragmentação de $Bu-Sn(O-tBu)_3$, ou seja, aquelas que possuem uma intensidade relativa superior a 5% em relação ao fragmento mais intenso. Essas energias encontram-se apresentadas na Tabela 6.1.

Tabela 6.1: AEs dos catiões mais intensos originados através de DI da molécula $Bu-Sn(O-tBu)_3$.

m/z	Ião Atribuído	AE (eV)	$\sigma_{max}(eV)$
29	$C_2H_5^+$	13,7	0,3
31	CH_3O^+	13,3	0,3
39	$C_3H_3^+$	15,3	0,3
41	$C_3H_5^+$	12,9	0,3
43	$C_3H_7^+$	12,8	0,3
57	$C_4H_9^+$	11,6	0,3
59	$C_3H_7O^+$	10,2	0,2

Estes valores corroboram o que se observou visualmente na figura 6.3: o fragmento mais intenso, com uma razão massa-carga de 59 m/z, é o primeiro a ser formado, a uma energia de 10,2 eV. A grande maioria dos outros catiões só começa a ser formada a partir de 12 eV, energia a partir da qual a abundância do ião $C_3H_7O^+$ começa a diminuir, conforme ilustrado na Figura 6.3.

Não foi possível determinar a IE da molécula em estudo, uma vez que o ião progenitor não foi detetado durante as medições, como referido anteriormente. Este comportamento poderá indicar uma elevada instabilidade da molécula. Relativamente aos fragmentos observados, as respetivas AEs são aqui reportadas pela primeira vez, dado não existirem, até à data, referências bibliográficas relativas ao estudo deste composto.

6.1.2 $Np-Sn(Piv)_3$

O espectro de massa, obtido a uma energia do feixe de eletrões de 70 eV, da molécula $Np-Sn(Piv)_3$ compreende um intervalo de razões massa-carga de 10 m/z a 500 m/z. Este espectro encontra-se normalizado em relação ao fragmento mais intenso, que possui uma razão massa-carga de 57 m/z, e foi obtido a uma pressão de 7×10^{-7} mbar.

Ao contrário do observado para $\text{Bu-Sn}(\text{O-tBu})_3$, o processo de DI da molécula em estudo origina fragmentos tanto de baixa razão massa-carga como fragmentos significativamente mais pesados. Por este motivo, optou-se por dividir o espectro em duas partes distintas, de forma a facilitar a análise das diferentes regiões.

Na Figura 6.4 é apresentado o espectro correspondente ao intervalo de 10 a 100 m/z, permitindo uma visualização detalhada dos fragmentos de menor massa.

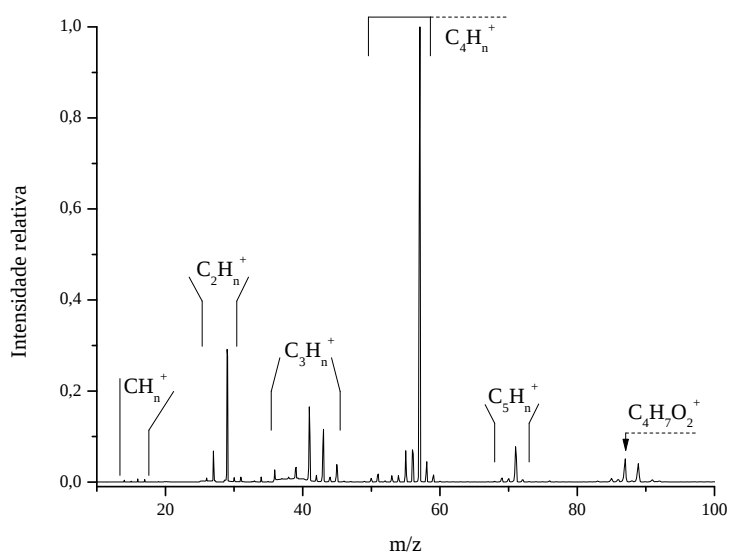


Figura 6.4: Espectro de massa normalizado, referente a um intervalo de massas de 10 a 100 m/z, obtido a uma energia do feixe de elétrons de 70 eV, para a molécula $\text{Np-Sn}(\text{Piv})_3$.

Numa análise preliminar, verifica-se que este espectro é dominado por aglomerados de picos atribuíveis a hidrocarbonetos. O grupo de picos mais intenso encontra-se entre 49 e 57 m/z e corresponde a espécies contendo quatro átomos de carbono e um número variável de átomos de hidrogénio. O ião mais intenso nesta região é compatível com a formação de C_4H_9^+ , provavelmente resultante da fragmentação de um dos grupos pivalato.

Foram ainda identificados aglomerados correspondentes a hidrocarbonetos contendo um, dois, três ou cinco átomos de carbono. Entre estes, os fragmentos catiónicos mais intensos surgem nas razões massa-carga 29, 41 e 43 m/z, atribuídos, respetivamente, aos iões C_2H_5^+ , C_3H_5^+ e C_3H_7^+ .

Destacam-se também os catiões de razão massa-carga 71 e 87 m/z, que podem corresponder, respetivamente, à formação de $\text{C}_5\text{H}_{11}^+$ (grupo neopentil) e $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2^+$, que pode resultar da perda de CH_2 por parte de um dos grupos pivalato.

Para além destes catiões leves, foram identificados vários fragmentos com razões massa-carga superiores a 100 m/z, detalhados na Figura 6.5. Este espectro encontra-se também normalizado em relação ao pico de 57 m/z.

É possível observar os catiões correspondentes à perda de cada um dos grupos

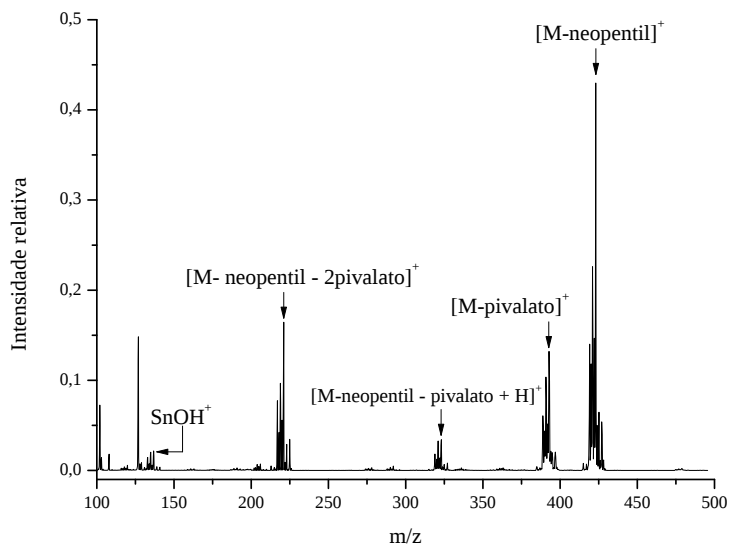


Figura 6.5: Espectro de massa normalizado, referente a um intervalo de massas de 100 a 500 m/z, obtido a uma energia do feixe de elétrons de 70 eV, para a molécula Np-Sn(Piv)₃.

funcionais da molécula, bem como o ião SnOH^+ e os seus isótopos. As formações mais intensas, por ordem decrescente, correspondem a $[\text{M-neopentil}]^+$ (423 m/z), $[\text{M-pivalato}]^+$ (393 m/z) e $[\text{M-neopentil-2pivalato}]^+$ (221 m/z). O catião observado com maior razão massa-carga situa-se em 478 m/z, possivelmente originado através da perda do radical CH_4 . Tal como em $\text{Bu-Sn}(\text{O-tBu})_3$, o catião progenitor não foi detetado.

Destaca-se também a formação de dois catiões com razões massa-carga 101 e 102 m/z, atribuíveis, respetivamente, a $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2^+$ e $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_2^+$. Para este último ião, é possível observar a sua segunda ionização, localizada a 51,5 m/z, conforme ilustrado na Figura 6.6.

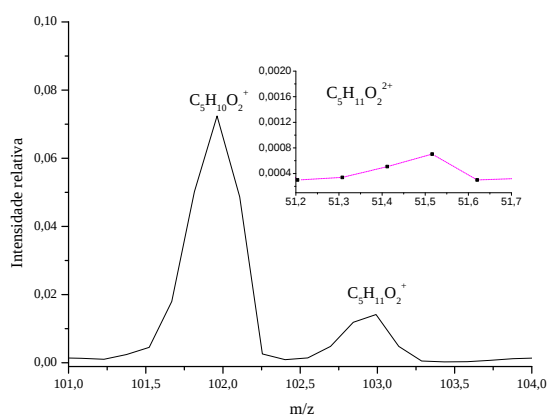


Figura 6.6: Detalhe do espectro de massa correspondente aos iões $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2^+$ e $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_2^+$. No canto superior direito é representada a dupla ionização deste último fragmento.

6.1.2.1 Branching Ratios

Para a molécula Np-Sn(Piv)_3 , foram calculados os valores de BR para os oito fragmentos catiónicos mais intensos. Na Figura 6.7 estão representados estes valores, determinados através de espectros de massa obtidos a energias progressivamente maiores, com incrementos de 1 eV.

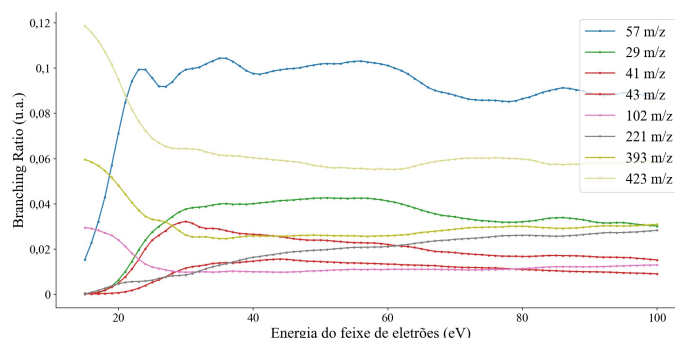


Figura 6.7: *Branching ratios* dos oito fragmentos mais intensos em função da energia do feixe de elétrons. Pontos experimentais obtidos com um espaçamento de 1 eV entre eles.

A análise visual dos dados permite concluir que os fragmentos de maior massa, nomeadamente $[\text{M-neopentil}]^+$ e $[\text{M-pivalato}]^+$, apresentam as maiores abundâncias relativas até uma energia de elétrons incidentes próxima de 20 eV. A partir deste ponto, observa-se uma diminuição progressiva da abundância destes fragmentos, acompanhada por um aumento na formação de catiões mais leves. Este comportamento sugere que os iões de maior massa sofrem fragmentação promovendo a formação de hidrocarbonetos mais leves. Esta hipótese é corroborada pela relação de complementaridade observada entre os BRs dos iões de massas elevadas (423, 393 e 102 m/z) e os dos hidrocarbonetos de menor massa (57, 43, 41 e 29 m/z): para energias superiores a 60 eV, verifica-se que o aumento da abundância relativa dos iões mais pesados coincide com uma diminuição na abundância dos fragmentos mais leves, e vice-versa. Esta correlação inversa evidencia uma interdependência entre os dois grupos iónicos no processo de fragmentação.

Adicionalmente, o ião $[\text{M-neopentil-2pivalato}]^+$, com uma razão massa-carga de 221 m/z, aparenta desempenhar um papel intermediário na fragmentação. A sua abundância relativa começa a aumentar quando se inicia a diminuição da intensidade dos iões de maior massa e continua a crescer de forma sustentada até 100 eV, sugerindo que poderá resultar de uma fragmentação sequencial a partir desses precursores mais pesados.

6.1.2.2 Energias de Aparecimento

Foram determinadas experimentalmente as AEs dos fragmentos catiónicos oriundos de Np-Sn(Piv)_3 através de DI, considerando apenas os iões com intensidades relativas de pelo menos 1% em relação ao fragmento mais intenso. Os valores obtidos estão apresentados na tabela 6.2.

Tabela 6.2: AEs dos catiões mais intensos originados através de DI da molécula Np–Sn(Piv)₃.

m/z	Ião Atribuído	AE (eV)	$\sigma_{max}(eV)$
27	C ₂ H ₃ ⁺	15,6	0,1
29	C ₂ H ₅ ⁺	14,3	0,3
31	C ₃ HO ⁺	13,0	0,1
41	C ₃ H ₅ ⁺	13,3	0,3
43	C ₃ H ₇ ⁺	13,9	0,2
55	C ₄ H ₇ ⁺	12,1	0,1
56	C ₄ H ₈ ⁺	10,9	0,2
57	C ₄ H ₉ ⁺	11,0	0,3
59	C ₂ H ₃ O ₂ ⁺	12,3	0,2
69	C ₅ H ₉ ⁺	13,8	0,1
71	C ₅ H ₁₁ ⁺	13,5	0,1
72	C ₃ H ₄ O ₂ ⁺	11,7	0,2
87	C ₄ H ₇ O ₂ ⁺	10,9	0,1
102	C ₅ H ₁₀ O ₂ ⁺	10,6	0,2
128	C ₇ H ₁₂ O ₂ ⁺	9,1	0,3
221	SnC ₅ H ₉ O ₂ ⁺	13,4	0,1
323	SnC ₁₀ H ₁₉ O ₄ ⁺	12,4	0,3
393	SnC ₁₅ H ₂₉ O ₄ ⁺	10,0	0,2
423	SnC ₁₅ H ₂₇ O ₆ ⁺	9,4	0,1

Entre os fragmentos observados, destaca-se o par de iões com razões massa-carga 71 e 72 m/z. Apesar das intensidades serem compatíveis com a distribuição isotópica esperada para o ião C₅H₁₁⁺, as AEs obtidas diferem significativamente. Este comportamento sugere a presença de uma espécie catiónica adicional, possivelmente C₃H₄O₂⁺, cuja formação ocorre a energias inferiores às necessárias para a formação de C₅H₁₁⁺. A distinção nas AEs permite, assim, separar claramente estas duas espécies.

Novamente, não foi possível determinar a IE da molécula, uma vez que o ião progenitor não foi observado. Tal como para outros fragmentos, as AEs reportadas aqui constituem uma primeira referência experimental para a molécula Np–Sn(Piv)₃.

6.1.3 Discussão de Resultados

Na tabela 6.3 é apresentada uma comparação entre os catiões identificados nos espectros de massa obtidos a uma energia de 70 eV para cada uma das moléculas em estudo, e os respetivos espectros obtidos por fotoionização (PI, do inglês *Photoionization*), utilizando fótons de 92 eV provenientes do IMEC. Estes espectros não podem ser divulgados na íntegra por motivos de confidencialidade.

Numa análise preliminar, conclui-se que os iões cujo caminho de fragmentação proposto envolve a quebra de uma ligação Sn–O são observados no espectro obtido por DI, mas não no espectro de PI, com exceção do catião de razão massa-carga 59 m/z, proveniente

Tabela 6.3: Fragmentos catiónicos originados a partir de $\text{Bu-Sn}(\text{O-tBu})_3$ e $\text{Np-Sn}(\text{Piv})_3$ através de DI e fotoionização.

Molécula	m/z	Ião atribuído	DI	PI
$\text{Bu-Sn}(\text{O-tBu})_3$	15	CH_3^+	✓	✓
	27	C_2H_3^+	✓	✓
	29	C_2H_5^+	✓	✓
	31	CH_3O^+	✓	✗
	39	C_3H_3^+	✓	✓
	41	C_3H_5^+	✓	✓
	43	C_3H_7^+	✓	✓
	57	C_4H_9^+	✓	✓
	59	$\text{C}_3\text{H}_7\text{O}^+$	✓	✓
	120	Sn^+	✗	✓
	137	SnOH^+	✗	✓
	178	$\text{SnC}_3\text{H}_6\text{O}^+$	✗	✓
	194	$\text{SnC}_3\text{H}_6\text{O}_2^+$	✗	✓
	251	$\text{SnC}_7\text{H}_{15}\text{O}_2^+$	✗	✓
	308	$\text{SnC}_{11}\text{H}_{24}\text{O}_2^+$	✗	✓
	324	$\text{SnC}_{11}\text{H}_{24}\text{O}_3^+$	✗	✓
	381	$\text{SnC}_{15}\text{H}_{33}\text{O}_3^+$	✗	✓
$\text{Np-Sn}(\text{Piv})_3$	27	C_2H_3^+	✓	✓
	29	C_2H_5^+	✓	✓
	31	CH_3O^+	✓	✗
	39	C_3H_3^+	✓	✓
	41	C_3H_5^+	✓	✓
	43	C_3H_7^+	✓	✓
	55	C_4H_7^+	✓	✓
	56	C_4H_8^+	✓	✗
	57	C_4H_9^+	✓	✓
	59	$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^+$	✓	✗
	69	C_5H_9^+	✓	✗
	71	$\text{C}_5\text{H}_{11}^+$	✓	✓
	72	$\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2^+$	✓	✗
	87	$\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2^+$	✓	✗
	102	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2^+$	✓	✗
	103	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_2^+$	✓	✗
	120	Sn^+	✓	✓
	128	$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_2^+$	✓	✗
	137	SnOH^+	✓	✓
	206	$\text{SnC}_4\text{H}_6\text{O}_2^+$	✓	✓
	221	$\text{SnC}_5\text{H}_9\text{O}_2^+$	✓	✓
	322	$\text{SnC}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_4^+$	✗	✓
	323	$\text{SnC}_{15}\text{H}_{19}\text{O}_4^+$	✓	✓
	393	$\text{SnC}_{15}\text{H}_{29}\text{O}_4^+$	✓	✓
	423	$\text{SnC}_{19}\text{H}_{27}\text{O}_6^+$	✓	✓

da molécula $\text{Bu-Sn}(\text{O-tBu})_3$. Mesmo neste caso, a intensidade relativa registada em PI é inferior à observada em DI.

Este comportamento poderá dever-se ao facto de a energia dos fotões não ser suficiente para promover a clivagem da ligação Sn-O , sendo apenas capaz de quebrar a ligação Sn-C . Esta hipótese é consistente com os valores de BDE, que indicam uma ligação significativamente mais forte para Sn-O (532 kJ/mol [39]) em comparação com Sn-C (192 kJ/mol [40]).

Na parte da tabela relativa à molécula $\text{Bu-Sn}(\text{O-tBu})_3$, observa-se uma boa correspondência entre os dois espectros no que respeita aos fragmentos com razões massa-carga inferiores a 100 m/z. No entanto, no espectro de PI são identificados vários fragmentos com razão massa-carga superior a esse valor, os quais não estão presentes no espectro de impacto eletrónico. Tal poderá estar relacionado com o carácter mais “destrutivo” do processo de DI: a energia transferida pelos eletrões incidentes é suficientemente elevada para provocar a clivagem de múltiplas ligações em sequência, e não apenas da ligação Sn-C , por exemplo. Como resultado, não se observam fragmentos com razões massa-carga elevadas. Este comportamento sugere ainda que os hidrocarbonetos catiónicos detetados resultam de fragmentação extensiva, possivelmente a partir do ião $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}^+$, cuja formação requer menos energia do que a de fragmentos mais leves.

No que respeita à molécula $\text{Np-Sn}(\text{Piv})_3$, observa-se uma correspondência quase total entre os dois espectros, com exceção dos catiões associados à clivagem da ligação Sn-O . A deteção de catiões com razão massa-carga mais elevada no espectro de DI desta molécula sugere uma maior estabilidade relativa face à $\text{Bu-Sn}(\text{O-tBu})_3$. No entanto, para os hidrocarbonetos, a maioria apresenta valores de AE superiores aos dos catiões mais pesados. Tal como no caso anterior, é plausível que estes fragmentos resultem de sequências de reações intermédias, apenas acessíveis a energias mais elevadas.

Este raciocínio parece explicar a formação de todos os hidrocarbonetos, exceto dois: C_4H_8^+ e C_4H_9^+ , com AEs de 10,9 e 11,0 eV, respetivamente. Estes valores poderão indicar que tais catiões se formam por clivagem da ligação entre o átomo de estanho e o grupo neopentil, o qual se fragmenta subsequentemente, originando estes iões.

A análise das AEs dos fragmentos complementares com razões massa-carga 71 e 423 m/z permite concluir que a formação do ião $\text{SnC}_{15}\text{H}_{27}\text{O}_6^+$, observada a 9,4 eV, não conduz simultaneamente ao fragmento $\text{C}_5\text{H}_{11}^+$, cuja AE é substancialmente superior (13,5 eV). Este facto reforça a hipótese de que o segundo catião resulta de uma sequência de reações em cadeia, em vez de uma fragmentação direta.

No contexto da aplicação destas moléculas como potenciais fotorresistentes em processos de EUVL, verificou-se que ambas apresentam vias de fragmentação compatíveis com a formação de radicais de estanho, requisito fundamental para a alteração da solubilidade do fotorresistente e, por conseguinte, para a obtenção de resoluções elevadas, conforme descrito no capítulo 2. Contudo, os resultados sugerem que os radicais de estanho não se formam por uma simples clivagem da ligação Sn-C , mas sim, no caso de $\text{Bu-Sn}(\text{O-tBu})_3$, através da quebra da ligação Sn-O . Já para $\text{Np-Sn}(\text{Piv})_3$, a formação de radicais de estanho

poderá ocorrer tanto por clivagem da ligação Sn–C, conforme descrito na literatura, como por vias envolvendo múltiplas reações em cadeia.

6.2 Iões Negativos

Nesta secção discute-se a formação de iões negativos através de DEA a partir da molécula Np–Sn(Piv)₃. Foram também realizadas medições com o objetivo de detetar aniões provenientes da interação de eletrões de baixa energia com Bu–Sn(O–tBu)₃, mas nenhum ião negativo foi observado durante o curso dos trabalhos.

A deteção de aniões por DEA na molécula Np–Sn(Piv)₃ poderá estar associada à presença de ligações duplas entre átomos de carbono e oxigénio na sua estrutura. Estas ligações possuem orbitais π^* de baixa energia, sendo expectável a ocorrência de ressonâncias associadas à captura de eletrões nestes níveis. Por outro lado, a existência exclusivamente de ligações simples na molécula Bu–Sn(O–tBu)₃, possivelmente com orbitais LUMO σ^* , dificulta a captura eletrónica, uma vez que estas são orbitais com caráter dissociativo em que o processo de AD vai prevalecer em relação à formação de um ião negativo.

Em nenhuma das moléculas foi observado o anião progenitor, o que indica valores negativos de EA para ambos os compostos; ou seja, o estado fundamental do TNI encontra-se energeticamente acima do neutro, conforme descrito no capítulo 3.

Na figura 6.8 apresenta-se o espectro de massa cumulativo e normalizado da molécula Np–Sn(Piv)₃, abrangendo um intervalo de energia dos eletrões incidentes de 0 a 15 eV e um intervalo de massas de 10 a 500 m/z. Os aniões resultantes encontram-se identificados na figura.

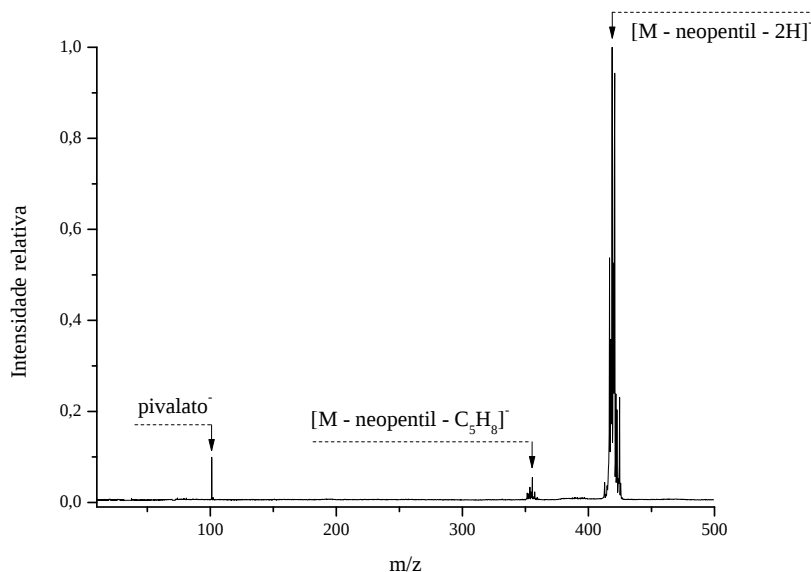


Figura 6.8: Espectro de massa normalizado, obtido a uma energia do feixe de eletrões de 15 eV, para a molécula Np–Sn(Piv)₃.

O caminho de fragmentação mais provável leva à formação do anião com razão massa-carga 421 m/z , correspondente a $[M - \text{neopentil} - 2H]^-$. O segundo pico mais intenso é atribuído ao anião pivalato (101 m/z), seguido do ião de 355 m/z , correspondente a $[M - \text{neopentil} - C_5H_8]^-$.

Foi também detetado um quarto ião, menos intenso, de razão massa-carga 418 m/z , que pode corresponder ao ião $SnC_{15}O_6H_{22}^-$, no entanto devido à elevada intensidade do ião de razão massa-carga 421 m/z e, conseqüentemente, dos seus isótopos, não é possível identificar nenhuma ressonância associada a este fragmento. Com o objetivo de confirmar a razão massa-carga deste anião, foi desenvolvido um programa na linguagem *Python*, capaz de estimar, teoricamente, a sobreposição, num espectro de massa, dos vários isótopos de diversos compostos. O código referente a este programa encontra-se no apêndice B. Na figura 6.9, está representada uma ampliação do espectro de massa da figura 6.8, sobreposto com um ajuste teórico. É possível retirar, através da simulação teórica, que o fragmento menos intenso corresponde de facto à razão massa carga 418 m/z e possui uma intensidade relativa de cerca de 4,5% em relação ao pico mais intenso.

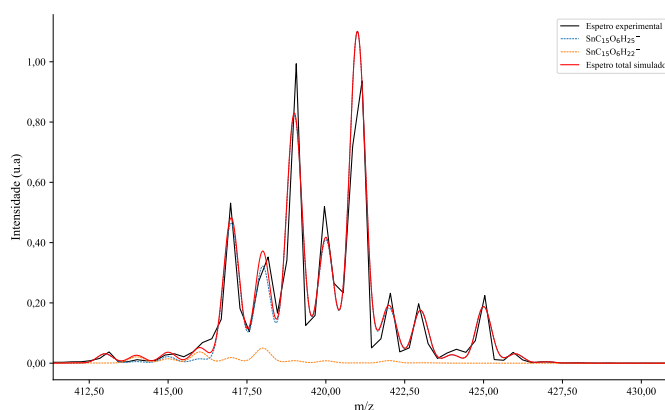


Figura 6.9: Espectro de massa sobreposto com a distribuição isotópica teórica dos iões $SnC_{15}O_6H_{22}^-$ e $SnC_{15}O_6H_{25}^-$.

Na tabela 6.4 estão resumidas as ressonâncias observadas para os três aniões, incluindo as energias a que cada ressonância atinge o seu máximo e as respetivas energias de aparecimento. Estas ressonâncias serão discutidas em maior detalhe posteriormente.

Tabela 6.4: Energia do máximo das ressonâncias associadas aos diferentes iões detetados e respetivas energias de aparecimento.

m/z	Ião atribuído	Posição do pico da ressonância (eV)					AE_{exp} (eV)
		1	2	3	4	5	
421	$[M - \text{neopentil} - 2H]^-$	0,0	1,0				0,0
355	$[M - \text{neopentil} - C_5H_8]^-$	0,0	0,7		6,7		0,0
101	pivalato $^-$		1,7		6,4	7,4	0,7

6.2.1 $[M - \text{neopentil} - 2H]^-$

O ião $[M - \text{neopentil} - 2H]^-$, cujo espectro de energia se apresenta na figura 6.10, é o mais intenso entre as espécies identificadas. Para este fragmento foram atribuídas duas ressonâncias distintas: a primeira, com máximo a 0,0 eV, e uma segunda mais ampla, localizada a 1,0 eV, com intensidade relativa de aproximadamente 60% em relação à primeira. A quebra da ligação a uma energia próxima de 0,0 eV entre o átomo de estanho e o grupo neopentil pode ser atribuída ao acoplamento entre a orbital LUMO π^* proveniente da ligação dupla entre os átomos de carbono e oxigênio dos grupos pivalato acoplada com uma orbital σ^* natural da ligação simples entre o estanho e o carbono. Já a segunda ressonância pode dever-se à captura eletrônica na orbital LUMO+1 π^* .

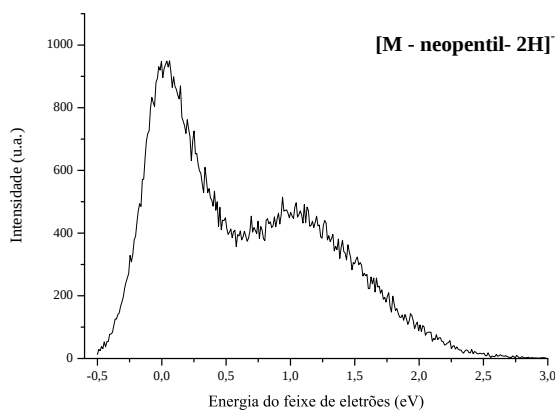


Figura 6.10: Curva de intensidade do ião $[M - \text{neopentil} - 2H]^-$ em função da energia do feixe de elétrons.

6.2.2 $[M - \text{neopentil} - C_5H_8]^-$

O fragmento aniônico $[M - \text{neopentil} - C_5H_8]^-$ apresenta duas ressonâncias com forma semelhante à do ião $[M - \text{neopentil} - 2H]^-$, sugerindo que os mecanismos de formação destes iões se tratam de processos concorrentes: captura eletrônica na LUMO π^* a energias próximas de 0,0 eV e na LUMO+1 π^* a energias mais elevadas. A primeira ressonância atinge o seu máximo a 0,0 eV, enquanto que a segunda, menos intensa, ocorre a 0,7 eV, com intensidade cerca de 15% da primeira (figura 6.11). Este ião difere do anterior no sentido em que, neste caso, a própria ligação dupla de um dos grupos pivalato aparenta ser quebrada.

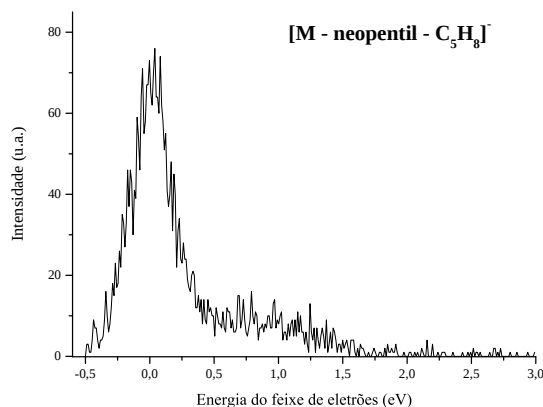


Figura 6.11: Curva de intensidade do ião $[M\text{-neopentil-C}_5\text{H}_8]^-$ em função da energia do feixe de eletrões.

6.2.3 Anião pivalato

O anião pivalato ($\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2^-$) apresenta a menor intensidade relativa entre os iões descritos nesta secção. Foram identificadas duas estruturas: a primeira, com máximo a 1,7 eV, e uma formação próxima dos 7 eV, ambas representadas na figura 6.12. A primeira ressonância, também a menos intensa, pode resultar da captura eletrónica numa orbital $\sigma_{\text{Sn-O}}^*$ através de uma *shape resonance*. A formação observada a energias mais elevadas poderá, devido à sua natureza assimétrica, corresponder à convolução de duas *core-excited resonances*, ambas por excitação para uma VMO π^* . O facto deste ião ocorrer a energias mais elevadas que os restantes pode estar também relacionado com as diferentes energias de ligação entre o átomo de estanho e os átomos de carbono e oxigénio. Como foi descrito anteriormente, a energia da ligação Sn–O, envolvida na formação deste ião, é superior à energia da ligação Sn–C, sendo apenas possível aceder a este anião a energias superiores do feixe de eletrões.

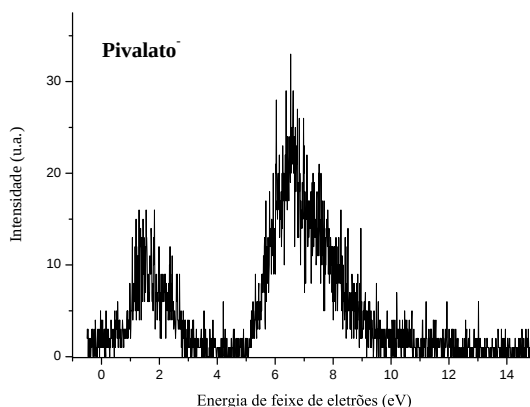


Figura 6.12: Curva de intensidade do anião pivalato em função da energia do feixe de eletrões.

Finalmente, de modo a complementar a análise realizada, na tabela 6.5 é hipotetizada uma atribuição das VMOs que estão envolvidas na formação dos aniões observados. Note-se que esta tabela carece de confirmação fornecida por análise de espectroscopia de transmissão ou dispersão e desconvolução das respectivas simetrias.

Tabela 6.5: Possível atribuição de VMOs envolvidas na formação de aniões, a partir de Np-Sn(Piv)_3 .

VMO	Energia (eV)	
π_1^*	~ 0	LUMO
π_2^*	$\sim 0,8$	LUMO +1
$\sigma_{\text{Sn-O}}^*$	$1,7$	LUMO + 2
π_3^*	~ 6	
π_4^*	~ 7	

É relevante destacar que, até ao momento, não foram encontrados estudos que explorem os canais de fragmentação por DEA em compostos organometálicos destinados a EUVL, impossibilitando comparações diretas com literatura existente.

CONCLUSÕES E PERSPETIVAS FUTURAS

Neste capítulo serão recapitulados os resultados obtidos e serão tiradas algumas conclusões relativamente à aplicação destes compostos como fotorresistes em EUVL.

Foi identificada uma grande variedade de espécies iónicas provenientes da interação de LEEs com as moléculas $\text{Bu-Sn}(\text{O-tBu})_3$ e $\text{Np-Sn}(\text{Piv})_3$ através de processos de DI e DEA. Entre estes iões, uma parte pode indicar a ocorrência de processos de fragmentação compatíveis com a formação de radicais neutros que contenham estanho, que pode ser crucial no processo de EUVL.

Através da interação de ambas as espécies com o feixe de eletrões com uma energia de 70 eV, concluiu-se que os iões mais intensos para $\text{Bu-Sn}(\text{O-tBu})_3$ e $\text{Np-Sn}(\text{Piv})_3$ são $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}^+$ e C_4H_9^+ , respetivamente. Em nenhum dos casos se observou o ião progenitor, o que remete para a elevada instabilidade das moléculas.

Os espetros de massa destes compostos consistem essencialmente em aglomerados de picos, correspondentes a iões com um número fixo de átomos de carbono e um número variável de átomos de hidrogénio. É colocada a hipótese destes iões serem formados através de várias reações sucessivas, ao invés de uma quebra de ligação simples. No espetro da molécula $\text{Bu-Sn}(\text{O-tBu})_3$ não foram detetados iões com uma razão massa-carga superior a 100 m/z, provavelmente devido à extensão da fragmentação provocada por DI. Por outro lado, para $\text{Np-Sn}(\text{Piv})_3$, foram identificados catiões que abrangem um grande intervalo de massas, sugerindo maior estabilidade por parte desta molécula.

Através da análise dos valores de BR, foi possível estudar a evolução das espécies iónicas em função da energia do feixe de eletrões incidente. Verificou-se que, para ambas as moléculas, existe uma correlação entre os fragmentos com maior razão massa-carga e os restantes: os primeiros surgem a energias mais reduzidas, dando posteriormente lugar à formação de fragmentos mais leves. No caso de $\text{Bu-Sn}(\text{O-tBu})_3$, esse fragmento corresponde a $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}^+$, enquanto que para $\text{Np-Sn}(\text{Piv})_3$, estes iões tratam-se de $\text{SnC}_{15}\text{H}_{29}\text{O}_4^+$ e $\text{SnC}_{15}\text{H}_{27}\text{O}_6^+$. Foi também possível determinar experimentalmente os valores de AE para os fragmentos catiónicos mais intensos formados através de DI.

Foi realizada uma análise comparativa entre os fragmentos observados nos espetros de

massa obtidos por impacto eletrónico e por fotoionização. De um modo geral, constatou-se que os catiões originados pela clivagem da ligação Sn–O são detetados no regime de impacto eletrónico, mas encontram-se ausentes nos espectros registados por fotoionização. Para Bu–Sn(O–tBu)₃, foram observados vários fragmentos com uma razão massa-carga superior a 100 m/z através de fotoionização, o que não se verificou através de DI.

No que ao estudo iões negativos diz respeito, não foi obtido nenhum fragmento proveniente de DEA a partir de Bu–Sn(O–tBu)₃, o que pode indicar que a molécula não captura eletrões ou possui um tempo de vida muito curto no que toca à autolibertação. Para Np–Sn(Piv)₃, foi possível identificar quatro aniões distintos. Não foi observado o anião progenitor, o que revela que a molécula possui EA negativa. A observação de iões formados a partir de DEA neste composto pode dever-se à possível captura eletrónica numa orbital π^* associada à ligação dupla entre o átomo de carbono e oxigénio do grupo pivalato. O ião mais intenso corresponde a [M - neopentil - 2H][–]. Este fragmento, juntamente com o ião [M - neopentil - C₅H₈][–], são passíveis de serem formados através da perda do grupo neopentil e o rearranjo de um ou mais dos grupos pivalato e podem ser atribuídos à captura de um eletrão numa VMO LUMO π^* a uma energia próxima de 0,0 eV e o seu respetivo acoplamento com uma orbital σ^* . Ambos estes fragmentos apresentam também uma segunda ressonância, a energias do feixe de eletrões próximas de 1,0 eV, que pode ser atribuída à captura eletrónica numa orbital LUMO+1 π^* .

Foi também identificado o anião pivalato, que apresenta três ressonâncias distintas: uma primeira situada a uma energia de 1,7 eV, que se pode dever à captura eletrónica numa π^* , e duas outras situadas a energias próximas de 7 eV, que podem ser atribuídas a *core-excited resonances*.

É importante notar que, as atribuições iónicas feitas neste trabalho e, no caso do estudo de iões negativos, os mecanismos propostos para a formação de espécies negativamente carregadas, carecem de suporte teórico conferido apenas pelo cálculo das propriedades termoquímicas.

Os processos de DI e DEA, bem como os fragmentos iónicos por eles originados, desempenham um papel fundamental no contexto da EUVL. MOREs como o Bu–Sn(O–tBu)₃ e o Np–Sn(Piv)₃, apresentam potencial para mecanismos de fragmentação que aumentem a eficiência deste processo litográfico, promovendo a formação de radicais contendo estanho. Estes, resultantes das reações acima descritas, podem sofrer aglomeração, conduzindo à insolubilização local da região exposta e originando, assim, um fotorresiste de tipo negativo.

BIBLIOGRAFIA

- [1] J. M. Lourenço. *The NOVAthesis L^AT_EX Template User's Manual*. NOVA University Lisbon. 2021. URL: <https://github.com/joaomlourenco/novathesis/raw/main/template.pdf> (ver p. i).
- [2] imec. *Interuniversity Microelectronics Centre*. <https://www.imec-int.com/en> (ver p. 1).
- [3] R. R. Schaller. «Moore's law: past, present and future». Em: *IEEE spectrum* 34.6 (1997), pp. 52–59 (ver p. 3).
- [4] J. Miyazaki e A. Yen. «EUV Lithography Technology for High-volume Production of Semiconductor Devices». Em: *Journal of Photopolymer Science and Technology* 32.2 (2019), pp. 195–201. DOI: 10.2494/photopolymer.32.195 (ver p. 3).
- [5] R. L. Brainard et al. «Comparison of the lithographic properties of positive resists upon exposure to deep- and extreme-ultraviolet radiation». Em: *Journal of Vacuum Science and Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena* 17 (6 1999-11), pp. 3384–3389. ISSN: 1071-1023. DOI: 10.1116/1.591015 (ver p. 3).
- [6] G. Gallatin. «Resist blur and line edge roughness». Em: *Proc. SPIE* 14 (2005-08), pp. 38–50 (ver p. 3).
- [7] R. Tafrishi et al. «Low-energy electron interaction with 2-(trifluoromethyl)acrylic acid, a potential component for EUVL resist material». Em: *Physical Chemistry Chemical Physics* 25 (27 2023-06), pp. 17987–17998. ISSN: 14639076. DOI: 10.1039/d3cp01860a (ver p. 4).
- [8] I. Bepalov et al. «Key Role of Very Low Energy Electrons in Tin-Based Molecular Resists for Extreme Ultraviolet Nanolithography». Em: *ACS Applied Materials and Interfaces* 12 (8 2020-02), pp. 9881–9889. ISSN: 19448252. DOI: 10.1021/acsami.9b19004 (ver p. 4).
- [9] J. Torok et al. «Secondary Electrons in EUV Lithography». Em: *Journal of Photopolymer Science and Technology* 26.5 (2013), pp. 625–634. DOI: 10.2494/photopolymer.26.625 (ver p. 4).

- [10] M. Shirai e M. Tsunooka. «Photoacid and photobase generators: Chemistry and applications to polymeric materials». Em: *Progress in Polymer Science* 21.1 (1996), pp. 1–45. ISSN: 0079-6700. DOI: [https://doi.org/10.1016/0079-6700\(95\)00014-3](https://doi.org/10.1016/0079-6700(95)00014-3) (ver p. 4).
- [11] S. Ghosh et al. «Recent advances in non-chemically amplified photoresists for next generation IC technology». Em: *RSC Adv.* 6 (78 2016), pp. 74462–74481. DOI: 10.1039/C6RA12077F. URL: <http://dx.doi.org/10.1039/C6RA12077F> (ver p. 4).
- [12] A. Rathore et al. «Effect of molecular weight on the EUV-printability of main chain scission type polymers». Em: *Journal of Materials Chemistry C* 8 (17 2020-05), pp. 5958–5966. ISSN: 20507526. DOI: 10.1039/c9tc06482f (ver p. 4).
- [13] H. Tsubaki et al. «A study on the material design for the reduction of LWR». Em: *Advances in Resist Materials and Processing Technology XXIV*. Ed. por Q. Lin. Vol. 6519. International Society for Optics e Photonics. SPIE, 2007, p. 651918. DOI: 10.1117/12.712157 (ver p. 4).
- [14] P. D. Bisschop. «Stochastic effects in EUV lithography: random, local CD variability, and printing failures». Em: *Journal of Micro/Nanolithography, MEMS, and MOEMS* 16.4 (2017), p. 041013. DOI: 10.1117/1.JMM.16.4.041013 (ver p. 4).
- [15] G. Lim et al. «Organometallic and coordinative photoresist materials for EUV lithography and related photolytic mechanisms». Em: *Coordination Chemistry Reviews* 493 (2023), p. 215307. ISSN: 0010-8545. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2023.215307> (ver pp. 4–6).
- [16] R. D. Re et al. «Low-line edge roughness extreme ultraviolet photoresists of organotin carboxylates». Em: *Journal of Micro/Nanolithography, MEMS, and MOEMS* 14 (2015). URL: <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:123655136> (ver p. 5).
- [17] B. Cardineau et al. «Photolithographic properties of tin-oxo clusters using extreme ultraviolet light (13.5nm)». Em: *Microelectronic Engineering* 127 (2014), pp. 44–50. ISSN: 0167-9317. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mee.2014.04.024> (ver p. 5).
- [18] R. T. Frederick et al. «Thermal and radiation chemistry of butyltin oxo hydroxo: A model inorganic photoresist». Em: *Microelectronic Engineering* 205 (2019-01), pp. 26–31. ISSN: 01679317. DOI: 10.1016/j.mee.2018.11.011 (ver pp. 5, 6).
- [19] Intel. <https://www.intel.com/content/www/us/en/homepage.html> (ver p. 6).
- [20] D. M. L.G. Christophorou e A. Christodoulides. «6 - Electron Attachment Processes». Em: *Electron–Molecule Interactions and their Applications*. Ed. por L. Christophorou. Academic Press, 1984, pp. 477–617. ISBN: 978-0-12-174401-4. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-174401-4.50011-0> (ver pp. 7, 8).
- [21] E. Illenberger e J. Momigny. *Gaseous Molecular Ions*. Vol. 2. Steinkopff, 1992. ISBN: 978-3-662-07385-8. DOI: 10.1007/978-3-662-07383-4 (ver pp. 7, 10, 11, 14).

- [22] O. Ingolfsson. *Low-energy electrons : fundamentals and applications*. Pan Stanford Publishing, 2019, p. 417. ISBN: 9789814800006 (ver pp. 7, 9–17).
- [23] J. H. Gross. *Mass Spectrometry*. Springer International Publishing, 2017. ISBN: 978-3-319-54397-0. DOI: 10.1007/978-3-319-54398-7 (ver p. 8).
- [24] M. Child. «The Condon reflection principle in collision dynamics». Em: *Molecular Physics* 35.3 (1978), pp. 759–770. DOI: 10.1080/00268977800100571 (ver p. 11).
- [25] J. Pereira da Silva. «Low-energy electron interactions with boron containing compounds for pharmaceutical applications». Tese de Doutorado. Faculdade de Ciências e Tecnologias, Universidade Nova de Lisboa, 2023 (ver pp. 12, 14, 16).
- [26] I. Bald et al. «From isolated molecules through clusters and condensates to the building blocks of life». Em: *International Journal of Mass Spectrometry* 277.1 (2008), pp. 4–25. ISSN: 1387-3806. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijms.2008.06.013> (ver p. 16).
- [27] KORE Technology Ltd. *TOF MS analytical instruments*. <https://kore.co.uk/> (ver pp. 19, 24).
- [28] R. D. Young. «Theoretical Total-Energy Distribution of Field-Emitted Electrons». Em: *Phys. Rev.* 113 (1 1959), pp. 110–114. DOI: 10.1103/PhysRev.113.110 (ver p. 19).
- [29] J. Pereira-Da-Silva et al. «Electron Driven Reactions in Tetrafluoroethane: Positive and Negative Ion Formation». Em: *Journal of the American Society for Mass Spectrometry* 32 (6 2021-06), pp. 1459–1468. ISSN: 18791123. DOI: 10.1021/jasms.1c00057 (ver pp. 19–21).
- [30] R. Rodrigues. «Desenho de sistema de aquisição de dados para aparelho de interacção electrónica». Dissertação de Mestrado. Faculdade de Ciências e Tecnologias, Universidade Nova de Lisboa, 2019 (ver pp. 20, 21, 26).
- [31] Impact Chemistry. *Impact Chemistry – Chemistry R&D Services & Custom Synthesis*. <https://impact-chemistry.com/> (ver p. 23).
- [32] R Rejoub et al. «Absolute partial cross sections for electron-impact ionization of SF₆ from threshold to 1000 eV». Em: *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics* 34.7 (2001), p. 1289. DOI: 10.1088/0953-4075/34/7/311 (ver pp. 24, 25).
- [33] V. H. Dibeler e F. L. Mohler. «Dissociation of SF₆, CF₄, and SiF₄ by electron impact». Em: *Journal of research of the National Bureau of Standards* 40 (1948), p. 25. URL: <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:101040254> (ver pp. 24, 25).
- [34] B Gstyr et al. «Electron impact multiple ionization of neon, argon and xenon atoms close to threshold: appearance energies and Wannier exponents». Em: *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics* 35.13 (2002), p. 2993. DOI: 10.1088/0953-4075/35/13/312 (ver p. 26).

- [35] G. H. Wannier. «The Threshold Law for Single Ionization of Atoms or Ions by Electrons». Em: *Phys. Rev.* 90 (5 1953), pp. 817–825. DOI: 10.1103/PhysRev.90.817 (ver p. 26).
- [36] D. Klar, M.-W. Ruf e H. Hotop. «Dissociative electron attachment to CCl₄ molecules at low electron energies with meV resolution». Em: *International Journal of Mass Spectrometry* 205.1 (2001), pp. 93–110. ISSN: 1387-3806. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1387-3806\(00\)00271-2](https://doi.org/10.1016/S1387-3806(00)00271-2) (ver p. 27).
- [37] S. Matejcik et al. «A crossed beam high resolution study of dissociative electron attachment to CCl₄». Em: *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes* 149-150 (1995), pp. 311–319. ISSN: 0168-1176. DOI: [https://doi.org/10.1016/0168-1176\(95\)04265-M](https://doi.org/10.1016/0168-1176(95)04265-M) (ver p. 27).
- [38] Scientific Instrument Services. *Isotope Distribution Calculator and Mass Spec Plotter*. <https://www.sisweb.com/mstools/isotope.htm> (ver p. 30).
- [39] J. A. Kerr. «Contribution in CRC Handbook of Chemistry and Physics». Em: *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. Ed. por D. R. Lide. 81^a ed. 1999–2000 Edition. Boca Raton, Florida, USA: CRC Press, 2000 (ver p. 38).
- [40] T. L. Cottrell. *The Strengths of Chemical Bonds*. 2nd. London: Butterworths, 1958 (ver p. 38).
- [41] S. Engmann et al. «Absolute cross sections for dissociative electron attachment and dissociative ionization of cobalt tricarbonyl nitrosyl in the energy range from 0 eV to 140 eV». Em: *The Journal of chemical physics* 138 (2013-01), p. 044305. DOI: 10.1063/1.4776756 (ver p. 55).
- [42] O. Kostko et al. «Experimental characterization of model extreme ultraviolet resist materials». Em: *Journal of Micro/Nanopatterning, Materials, and Metrology* 23.1 (2024), p. 014602. DOI: 10.1117/1.JMM.23.1.014602 (ver p. 55).
- [43] A. B. King e F. A. Long. «Mass Spectra of Some Simple Esters and Their Interpretation by Quasi-Equilibrium Theory». Em: *The Journal of Chemical Physics* 29.2 (1958-08), pp. 374–382. ISSN: 0021-9606. DOI: 10.1063/1.1744488 (ver pp. 57, 58).
- [44] C. E. Brion e W. J. Dunning. «Electron impact studies of simple carboxylic esters». Em: *Trans. Faraday Soc.* 59 (0 1963), pp. 647–656. DOI: 10.1039/TF9635900647 (ver pp. 57, 58).
- [45] J. C. Traeger, R. G. McLoughlin e A. J. C. Nicholson. «Heat of formation for acetylation in the gas phase». Em: *Journal of the American Chemical Society* 104.20 (1982), pp. 5318–5322. DOI: 10.1021/ja00384a010 (ver pp. 57, 58).
- [46] F. M. Benoit, A. G. Harrison e F. P. Lossing. «Hydrogen migrations in mass spectrometry. III–Energetics of formation of [RCO₂H₂]⁺ in the mass spectra of RCO₂R». Em: *Organic Mass Spectrometry* 12.2 (1977), pp. 78–82. DOI: <https://doi.org/10.1002/oms.1210120207> (ver p. 57).

- [47] D. A. Sweigart e D. W. Turner. «Lone pair orbitals and their interactions studied by photoelectron spectroscopy. I. Carboxylic acids and their derivatives». Em: *Journal of the American Chemical Society* 94.16 (1972), pp. 5592–5598. DOI: 10.1021/ja00771a011 (ver p. 57).
- [48] K. Watanabe, T. Nakayama e J. Mottl. «Ionization potentials of some molecules». Em: *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 2.4 (1962), pp. 369–382. ISSN: 0022-4073. DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-4073\(62\)90023-7](https://doi.org/10.1016/0022-4073(62)90023-7) (ver p. 57).
- [49] P. Cannington e N. S. Ham. «He(II) photoelectron spectra of esters». Em: *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 36.2 (1985), pp. 203–205. ISSN: 0368-2048. DOI: [https://doi.org/10.1016/0368-2048\(85\)80018-9](https://doi.org/10.1016/0368-2048(85)80018-9) (ver p. 57).
- [50] R. Sustmann e H. Trill. «Photoelektronenspektroskopische bestimmung von substituenten-effekten II. α, β -ungesättigte Carbonester». Em: *Tetrahedron Letters* 13.42 (1972), pp. 4271–4274. ISSN: 0040-4039. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(01\)94292-3](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(01)94292-3) (ver p. 57).
- [51] S. S. Friedland e R. E. Strakna. «Appearance Potential Studies. I». Em: *The Journal of Physical Chemistry* 60.6 (1956), pp. 815–816. DOI: 10.1021/j150540a037 (ver pp. 57, 58).
- [52] M. C. Blanchette et al. «Theory and experiment in concert: the [MeOC:O]⁺ ion and its isomers». Em: *Journal of the American Chemical Society* 108.24 (1986), pp. 7589–7594. DOI: 10.1021/ja00284a024 (ver p. 57).
- [53] P. C. Burgers e J. L. Holmes. «Metastable ion studies: XIII—the measurement of appearance energies of metastable peaks». Em: *Organic Mass Spectrometry* 17.3 (1982), pp. 123–126. DOI: <https://doi.org/10.1002/oms.1210170304> (ver p. 58).
- [54] M. A. Haney e J. L. Franklin. «Excess energies in mass spectra of some oxygen-containing organic compounds». Em: *Trans. Faraday Soc.* 65 (0 1969), pp. 1794–1804. DOI: 10.1039/TF9696501794 (ver p. 58).

ESTUDO DE IÕES POSITIVOS DE METIL ACETATO MONÓMERO USADO EM EUVL

Adicionalmente, foi realizado o estudo de iões positivos da molécula metil acetato ($\text{CH}_3\text{COOCH}_3$), este composto é um monómero que constitui o modelo mais simples do polímero poli(metil metacrilato) (PMMA). As semelhanças entre a litografia por feixe de eletrões (EBL, do inglês *Electron Beam Lithography*) e EUVL, em particular no que diz respeito à química dos fotorresistes, aliadas ao elevado desempenho do PMMA como fotorresiste em EBL, motivaram o presente estudo.

Foram determinadas experimentalmente as AEs de cada fragmento e comparadas com os valores obtidos através de estudos de impacto eletrónico, fotoeletrões (PE, do inglês *Photoelectron*), e PI.

Recorreu-se a cálculos de AE por métodos de química quântica e à análise da estrutura das orbitais moleculares para auxiliar na interpretação da química subjacente aos processos de dissociação observados.

A.1 Condições Experimentais

O composto foi adquirido através da Sigma-Aldrich, com um grau de pureza de 99,5%. O estudo foi conduzido com o equipamento experimental descrito em detalhe no capítulo 4 e os valores de AE dos catiões foram determinados com o auxílio da equação semi-empírica de Wannier abordada no capítulo 5. A molécula em estudo encontra-se na fase líquida tendo sido inserida através do sistema de inserção de amostras. Durante as medidas, a pressão de trabalho foi $6,00 \times 10^{-6}$ mbar, e a temperatura foi de 338 K.

A.2 Resultados e Discussão

A figura A.1 mostra um espectro de massa de iões positivos, originados através de DI a partir da molécula metil acetato, registado a uma energia do feixe de eletrões de 70 eV e apresentado numa faixa de m/z de 10 a 90. As atribuições de fragmentos são indicadas

APÊNDICE A. ESTUDO DE IÕES POSITIVOS DE METIL ACETATO MONÓMERO USADO EM EUVL

pelas respectivas fórmulas junto aos picos individuais. O fragmento mais significativo formado está localizado a uma razão massa-carga de 43 m/z, $C_2H_3O^+$, podendo ser atribuído aos catiões CH_3CO^+ ou $COCH_3^+$, formados através da ruptura da ligação éster metílica ou da ligação αC ao carbono carboxílico, respectivamente. Os catiões progenitor e de massa-carga 15 m/z (CH_3^+) também se formam com intensidades significativas, enquanto fragmentos menos pronunciados foram observados com razões massa carga de 29, 31, 42 e 59 m/z, podendo ser atribuídos aos iões HCO^+ , H_3CO^+ e $C_2H_3CO_2^+$, respectivamente.

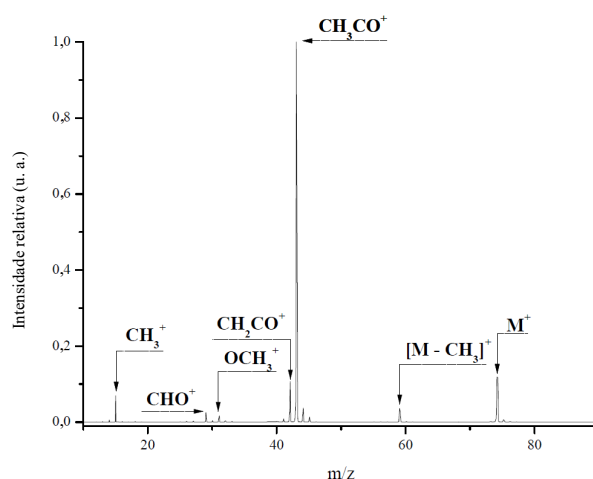


Figura A.1: Espetro de massa normalizado, referente a um intervalo de massas de 10 a 90 m/z, obtido a uma energia do feixe de elétrons de 70 eV, para metil acetato.

Enquanto os fragmentos complementares $CH_3COO^+/COOCH_3^+$ e CH_3^+ , assim como CH_3CO^+ e CH_3O^+ , podem ser formados através de rupturas de ligações simples. Por outro lado, HCO^+ (29 m/z) e $C_2H_2O^+$ (42 m/z) resultam necessariamente da quebra de múltiplas ligações e reações de rearranjo. Para suportar a atribuição dos diferentes valores de razão massa-carga, foram determinadas as respectivas AEs. Estas foram comparadas com valores calculados nos níveis de teoria B3LYP e DLPNO-CCSD(T) para diferentes reações possíveis que conduzem à formação dos respectivos fragmentos. A tabela A.1 compara as AEs, obtidas experimentalmente, com os respectivos valores calculados nos níveis B3LYP e DLPNO-CCSD(T) para uma seleção de reações possíveis.

m/z	Produtos	AE (eV)	B3LYP (eV)	DLPNO-CCSD(T) (eV)
74	$\text{CH}_3\text{COOCH}_3^+$	$11,0 \pm 0,2$	9,95	10,13
59	$\text{CH}_3\text{COO}^+ + \text{CH}_3$	$13,0 \pm 0,5$	14,30	14,6
	$\text{COOCH}_3^+ + \text{CH}_3$		11,22	11,24
43	$\text{CH}_3\text{CO}^+ + \text{OCH}_3$	$11,5 \pm 0,2$	11,00	11,04
	$\text{CH}_3\text{CO}^+ + \text{CH}_2\text{OH}$		10,77	10,76
42	$\text{CH}_2\text{CO}^+ + \text{HOCH}_3$	$13,3 \pm 0,3$	11,08	11,10
	$\text{CH}_2\text{CO}^+ + \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2$		11,91	11,89
31	$\text{CH}_3\text{O}^+ + \text{CH}_3\text{CO}$	$13,4 \pm 0,5$	12,57	12,40
29	$\text{HCO}^+ + \text{CH}_3\text{CO} + \text{H}_2$	$14,1 \pm 0,2$	12,57	12,35
	$\text{HCO}^+ + \text{CH}_3\text{CH} + \text{H}_2\text{O}$		13,47	13,21
15	$\text{CH}_3^+ + \text{CH}_3(\text{CO})\text{O}$	$14,0 \pm 0,3$	13,29	13,56
	$\text{CH}_3^+ + \text{CO}_2 + \text{CH}_3$		12,76	12,65

Tabela A.1: Valores de AE obtidos para os fragmentos provenientes de metil acetato. Também são apresentados os valores obtidos através do cálculo teórico.

A partir do espectro de massa mostrado na Figura A.1, é claro que o pico de razão massa-carga 43 m/z apresenta a maior intensidade para energias do feixe de elétrons dos 0 aos 70 eV. No entanto, ao considerar o *effective damage yield* [41] em EUVL para caminhos de fragmentação individuais, deve-se considerar a sobreposição da dependência energética da respectiva secção eficaz com a distribuição de energia de fótons e elétrons secundários. Isto é visualizado no lado esquerdo da figura A.2, que mostra a dependência energética dos fragmentos iônicos obtidos através de DI para uma faixa da energia do feixe de elétrons dos 0 aos 30 eV, juntamente com a distribuição normalizada de energia de elétrons secundários e fotoelétrons determinada para o composto PMMA [42]. O lado direito da figura A.2 mostra o *effective damage yield* para fragmentos individuais, obtido através de convolução das duas curvas do lado esquerdo.

Embora estes sejam valores relativos e a distribuição de energia de fótons e elétrons secundários deva ser considerada dinâmica, a comparação com o espectro de massa integral mostrado na figura A.3 demonstra claramente que a distribuição de energia de fótons e elétrons secundários é crítica ao considerar as contribuições individuais para o *yield damage*.

APÊNDICE A. ESTUDO DE IÕES POSITIVOS DE METIL ACETATO MONÓMERO USADO EM EUVL

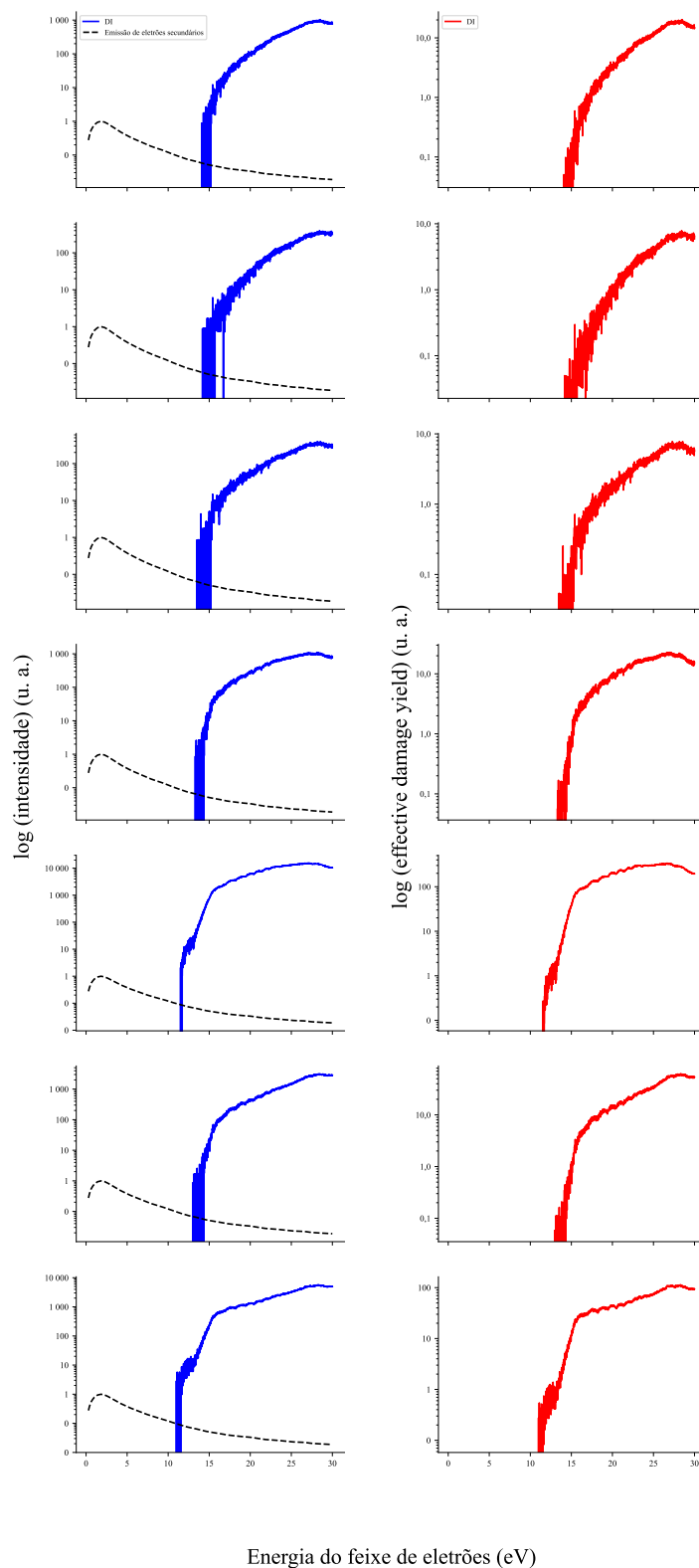


Figura A.2: Curvas de rendimento iônico dos fragmentos de metil acetato e de emissão de elétrons secundários da molécula PMMA (à esquerda). Os fragmentos estão dispostos verticalmente por ordem crescente de razão massa-carga (de cima para baixo). À direita está representada a convolução das duas curvas.

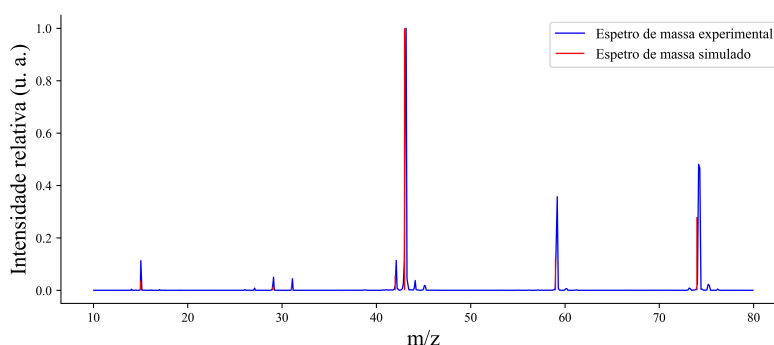


Figura A.3: Sobreposição de dois espectros de massa normalizados obtidos para metil acetato. A azul está representado o espectro obtido em contexto experimental. A vermelho está representado o espectro originado através da integração da área debaixo dos gráficos do lado direito da figura A.2.

Relativamente à atribuição dos valores individuais de razão massa-carga, a do catião progenitor, 74 m/z , é inequívoca. Foi obtido um valor de IE de $11,0 \pm 0,2$ eV, valor superior aos obtidos através do cálculo teórico, que são 9,95 e 10,13 eV nos níveis de teoria B3LYP e DLPNO-CCSD(T), respetivamente. Estes valores estão de acordo com a maioria dos valores de PI e PE, que se encontram na base de dados do NIST, situados entre 10,20 e 10,33 eV [43–48], sendo os valores de PE reportados por Cannington e Ham (10,5 eV) [49] e Sustmann e Trill (10,59 eV) [50] mais próximos do valor experimental.

Para o fragmento de razão massa-carga 59 m/z obteve-se uma AE de $13,0 \pm 0,5$ eV, valor superior aos valores de impacto eletrónico reportados, de $12,60 \pm 0,05$ eV, $12,31 \pm 0,15$ eV, $12,32 \pm 0,05$ eV e 12,3 eV, determinados por Brion e Dunning [44], Friedland e Strakna [51], Blanchette et al. [52] e King e Long [43], respetivamente. Para a formação de CH_3COO^+ através da ruptura da ligação entre o grupo metil e o éster, foi obtida uma AE de 14,3 e 14,6 eV nos níveis B3LYP e DLPNO-CCSD(T), respetivamente, ou seja, mais de 1 eV acima das AEs determinadas experimentalmente. Para a formação de COOCH_3^+ através da quebra da ligação αC ao carbono carboxílico, por outro lado, foram determinadas energias de 11,22 e 11,24 eV nos níveis B3LYP e DLPNO-CCSD(T), respetivamente. Assim, a energias iguais à AE experimental, o único canal de dissociação acessível para a formação do ião com uma razão massa-carga de 59 m/z é o que envolve a quebra da ligação αC ao carbono carboxílico, canal de fragmentação que provavelmente domina também em energias superiores.

A situação para o ião complementar, CH_3^+ , não é tão clara. Aqui obteve-se uma AE de 14,0 eV, enquanto os valores reportados na literatura são $13,07 \pm 0,05$ eV [44], $14,26 \pm 0,10$ eV [51] e 13,6 eV [43]. O limiar energético para a sua formação através da quebra da ligação éster metílica é 13,29 e 13,56 eV nos níveis B3LYP e DLPNO-CCSD(T), respetivamente. A fragmentação adicional do complementar neutro para formar CO_2 e CH_3 reduz estes limiares para 12,76 e 12,65 eV.

Para a formação do ião de razão massa-carga 43 m/z , a partir de metil acetato através da quebra simples de uma ligação, ou seja, formação de CH_3CO^+ e do radical CH_3O , foram

obtidos limiares energéticos de 11,0 e 11,04 eV nos níveis B3LYP e DLPNO-CCSD(T), respectivamente, e uma AE experimental de $11,5 \pm 0,2$ eV. Este é o fragmento de maior intensidade, e os valores de AE da literatura variam de 10,90 a 11,86 eV, com incertezas de 0,05 a 0,1 eV [43, 44, 51, 53, 54]. Através de PI, Traeger et al. reportou uma AE de 11,05 eV [45]. Se for considerada a formação do radical CH_2OH como complementar neutro, estes valores são reduzidos em cerca de 300 meV. Assim, os dados atuais e disponíveis são consistentes com a formação de CH_3CO^+ através de uma quebra simples que gera CH_3O como complementar neutro. No entanto, reações de rearranjo que levem à formação do radical CH_2OH como complementar neutro não podem ser excluídas.

O ião complementar gerado a partir da quebra simples anterior é CH_3O^+ (31 m/z). Com o radical CH_3CO como complementar neutro o limiar termoquímico para esta reação é de 12,57 e 12,40 eV nos níveis B3LYP e DLPNO-CCSD(T), respectivamente. o valor de AE obtido para a formação deste fragmento foi $13,4 \pm 0,5$ eV, enquanto os valores da literatura reportados por Brion e Dunning, bem como Friedland e Strakna e King e Long são $12,52 \pm 0,1$ eV, $12,65 \pm 0,2$ eV e 12,9 eV, respectivamente [43, 44, 51]. Assim, a formação de CH_3O^+ através da quebra simples de uma ligação é energeticamente acessível e, embora possa ocorrer rearranjo adicional, não existem dados termoquímicos que o indiquem como provável.

Finalmente, os fragmentos iônicos de razão massa-carga 29 e 42 m/z não podem ser formados por quebras simples. A formação de razão massa-carga 42 m/z representa o catião CH_2CO^+ . O limiar energético mais baixo para esta espécie leva à formação de CH_3OH como complementar neutro, sendo este limiar 11,08 e 11,1 eV nos níveis de teoria B3LYP e DLPNO-CCSD(T), respectivamente, enquanto que a formação de CH_2O e H_2 neutros eleva estes valores em cerca de 1 eV. O valor de energia determinado para a AE deste fragmento foi $13,3 \pm 0,3$ eV, enquanto que os valores documentados são $11,81 \pm 0,1$ eV [51] e 12,8 eV [43]. Assim sendo, embora a reação de transferência de hidrogénio seja o caminho acessível a menor energia, a fragmentação adicional do complementar neutro pode também desempenhar um papel significativo.

Para o catião de razão massa-carga 29 m/z, a atribuição a HCO^+ é inequívoca. A formação de CH_3CO e H_2 como fragmentos neutros ocorre a partir de 12,57 e 12,35 eV, de acordo com os níveis de teoria B3LYP e DLPNO-CCSD(T), respectivamente, enquanto o limiar para a formação de H_2O e CH_2CH como neutros é cerca de 1 eV superior. Todos os outros rearranjos dos fragmentos neutros explorados levam a limiares significativamente mais elevados. A AE obtida para a formação deste fragmento foi $14,1 \pm 0,2$ eV, equiparável a $13,95 \pm 0,08$ eV e 14,4 eV determinados por Brion e Dunning [44] e King e Long [43], respectivamente. Deste modo, as duas reações abordadas são energeticamente acessíveis.

CÓDIGO REFERENTE À SIMULAÇÃO DA DISTRIBUIÇÃO ISOTÓPICA

Neste apêndice encontra-se o código criado em Python para gerar a figura 6.9.

Listagem B.1: Código criado em Python

```

1 import sys
2 import re
3 import numpy as np
4 from collections import defaultdict
5 from itertools import product, cycle
6 import matplotlib.ticker as mticker
7 from PyQt6.QtWidgets import (
8     QApplication, QMainWindow, QWidget, QVBoxLayout, QHBoxLayout,
9     QPushButton, QLabel, QLineEdit, QFileDialog, QDoubleSpinBox,
10    QMessageBox
11 )
12 from PyQt6.QtCore import Qt
13 from matplotlib.backends.backend_qt5agg import FigureCanvasQTAgg as
    FigureCanvas
14 from matplotlib.figure import Figure
15 from matplotlib.backends.backend_qt5agg import NavigationToolbar2QT as
    NavigationToolbar
16 import matplotlib.pyplot as plt
17
18 #
19 # =====
20 # Global Configuration & Constants
21 # =====
22
23 plt.rcParams.update({
24     "text.usetex": False,
25     "font.family": "serif",
26     "font.serif": ["Times New Roman"],

```

```

26     "axes.titlesize": 13,
27     "axes.labelsize": 12,
28     "legend.fontsize": 11,
29     "xtick.labelsize": 10,
30     "ytick.labelsize": 10
31 })
32
33 # --- Isotope Data ---
34 # Natural abundances for specific elements.
35 # Keys are integer Mass Numbers (A), Values are probability (0-1).
36 ISOTOPE_DATA = {
37     'H': {1: 0.99985, 2: 0.00015},
38     'C': {12: 0.9893, 13: 0.0107},
39     'O': {16: 0.99757, 17: 0.00038, 18: 0.00205},
40     # Tin (Sn) has many stable isotopes, making its pattern distinct.
41     'Sn': {112: 0.0097, 114: 0.0066, 115: 0.0034, 116: 0.1454,
42           117: 0.0768, 118: 0.2422, 119: 0.0859, 120: 0.3258,
43           122: 0.0463, 124: 0.0579}
44 }
45
46 # Monoisotopic masses (Exact mass of the most abundant isotope)
47 # Used to anchor the calculation to the correct m/z on the x-axis.
48 MONO_MASSES = {
49     'C': 12.000000,
50     'H': 1.0000,
51     'O': 16.0000,
52     'Sn': 120.000000
53 }
54
55 ALLOWED_ELEMENTS = {"C", "H", "O", "Sn"}
56
57
58 #
59
60
61
62 # Helper Functions: Parsing & Isotope Calculation
63 #
64
65
66
67
68
69
70
71
72
73
74
75
76
77
78
79
80
81
82
83
84
85
86
87
88
89
90
91
92
93
94
95
96
97
98
99
100
101
102
103
104
105
106
107
108
109
110
111
112
113
114
115
116
117
118
119
120
121
122
123
124
125
126
127
128
129
130
131
132
133
134
135
136
137
138
139
140
141
142
143
144
145
146
147
148
149
150
151
152
153
154
155
156
157
158
159
160
161
162
163
164
165
166
167
168
169
170
171
172
173
174
175
176
177
178
179
180
181
182
183
184
185
186
187
188
189
190
191
192
193
194
195
196
197
198
199
200
201
202
203
204
205
206
207
208
209
210
211
212
213
214
215
216
217
218
219
220
221
222
223
224
225
226
227
228
229
230
231
232
233
234
235
236
237
238
239
240
241
242
243
244
245
246
247
248
249
250
251
252
253
254
255
256
257
258
259
260
261
262
263
264
265
266
267
268
269
270
271
272
273
274
275
276
277
278
279
280
281
282
283
284
285
286
287
288
289
290
291
292
293
294
295
296
297
298
299
300
301
302
303
304
305
306
307
308
309
310
311
312
313
314
315
316
317
318
319
320
321
322
323
324
325
326
327
328
329
330
331
332
333
334
335
336
337
338
339
340
341
342
343
344
345
346
347
348
349
350
351
352
353
354
355
356
357
358
359
360
361
362
363
364
365
366
367
368
369
370
371
372
373
374
375
376
377
378
379
380
381
382
383
384
385
386
387
388
389
390
391
392
393
394
395
396
397
398
399
400
401
402
403
404
405
406
407
408
409
410
411
412
413
414
415
416
417
418
419
420
421
422
423
424
425
426
427
428
429
430
431
432
433
434
435
436
437
438
439
440
441
442
443
444
445
446
447
448
449
450
451
452
453
454
455
456
457
458
459
460
461
462
463
464
465
466
467
468
469
470
471
472
473
474
475
476
477
478
479
480
481
482
483
484
485
486
487
488
489
490
491
492
493
494
495
496
497
498
499
500
501
502
503
504
505
506
507
508
509
510
511
512
513
514
515
516
517
518
519
520
521
522
523
524
525
526
527
528
529
530
531
532
533
534
535
536
537
538
539
540
541
542
543
544
545
546
547
548
549
550
551
552
553
554
555
556
557
558
559
560
561
562
563
564
565
566
567
568
569
570
571
572
573
574
575
576
577
578
579
580
581
582
583
584
585
586
587
588
589
590
591
592
593
594
595
596
597
598
599
600
601
602
603
604
605
606
607
608
609
610
611
612
613
614
615
616
617
618
619
620
621
622
623
624
625
626
627
628
629
630
631
632
633
634
635
636
637
638
639
640
641
642
643
644
645
646
647
648
649
650
651
652
653
654
655
656
657
658
659
660
661
662
663
664
665
666
667
668
669
670
671
672
673
674
675
676
677
678
679
680
681
682
683
684
685
686
687
688
689
690
691
692
693
694
695
696
697
698
699
700
701
702
703
704
705
706
707
708
709
710
711
712
713
714
715
716
717
718
719
720
721
722
723
724
725
726
727
728
729
730
731
732
733
734
735
736
737
738
739
740
741
742
743
744
745
746
747
748
749
750
751
752
753
754
755
756
757
758
759
760
761
762
763
764
765
766
767
768
769
770
771
772
773
774
775
776
777
778
779
780
781
782
783
784
785
786
787
788
789
790
791
792
793
794
795
796
797
798
799
800
801
802
803
804
805
806
807
808
809
810
811
812
813
814
815
816
817
818
819
820
821
822
823
824
825
826
827
828
829
830
831
832
833
834
835
836
837
838
839
840
841
842
843
844
845
846
847
848
849
850
851
852
853
854
855
856
857
858
859
860
861
862
863
864
865
866
867
868
869
870
871
872
873
874
875
876
877
878
879
880
881
882
883
884
885
886
887
888
889
890
891
892
893
894
895
896
897
898
899
900
901
902
903
904
905
906
907
908
909
910
911
912
913
914
915
916
917
918
919
920
921
922
923
924
925
926
927
928
929
930
931
932
933
934
935
936
937
938
939
940
941
942
943
944
945
946
947
948
949
950
951
952
953
954
955
956
957
958
959
960
961
962
963
964
965
966
967
968
969
970
971
972
973
974
975
976
977
978
979
980
981
982
983
984
985
986
987
988
989
990
991
992
993
994
995
996
997
998
999
1000
1001
1002
1003
1004
1005
1006
1007
1008
1009
1010
1011
1012
1013
1014
1015
1016
1017
1018
1019
1020
1021
1022
1023
1024
1025
1026
1027
1028
1029
1030
1031
1032
1033
1034
1035
1036
1037
1038
1039
1040
1041
1042
1043
1044
1045
1046
1047
1048
1049
1050
1051
1052
1053
1054
1055
1056
1057
1058
1059
1060
1061
1062
1063
1064
1065
1066
1067
1068
1069
1070
1071
1072
1073
1074
1075
1076
1077
1078
1079
1080
1081
1082
1083
1084
1085
1086
1087
1088
1089
1090
1091
1092
1093
1094
1095
1096
1097
1098
1099
1100
1101
1102
1103
1104
1105
1106
1107
1108
1109
1110
1111
1112
1113
1114
1115
1116
1117
1118
1119
1120
1121
1122
1123
1124
1125
1126
1127
1128
1129
1130
1131
1132
1133
1134
1135
1136
1137
1138
1139
1140
1141
1142
1143
1144
1145
1146
1147
1148
1149
1150
1151
1152
1153
1154
1155
1156
1157
1158
1159
1160
1161
1162
1163
1164
1165
1166
1167
1168
1169
1170
1171
1172
1173
1174
1175
1176
1177
1178
1179
1180
1181
1182
1183
1184
1185
1186
1187
1188
1189
1190
1191
1192
1193
1194
1195
1196
1197
1198
1199
1200
1201
1202
1203
1204
1205
1206
1207
1208
1209
1210
1211
1212
1213
1214
1215
1216
1217
1218
1219
1220
1221
1222
1223
1224
1225
1226
1227
1228
1229
1230
1231
1232
1233
1234
1235
1236
1237
1238
1239
1240
1241
1242
1243
1244
1245
1246
1247
1248
1249
1250
1251
1252
1253
1254
1255
1256
1257
1258
1259
1260
1261
1262
1263
1264
1265
1266
1267
1268
1269
1270
1271
1272
1273
1274
1275
1276
1277
1278
1279
1280
1281
1282
1283
1284
1285
1286
1287
1288
1289
1290
1291
1292
1293
1294
1295
1296
1297
1298
1299
1300
1301
1302
1303
1304
1305
1306
1307
1308
1309
1310
1311
1312
1313
1314
1315
1316
1317
1318
1319
1320
1321
1322
1323
1324
1325
1326
1327
1328
1329
1330
1331
1332
1333
1334
1335
1336
1337
1338
1339
1340
1341
1342
1343
1344
1345
1346
1347
1348
1349
1350
1351
1352
1353
1354
1355
1356
1357
1358
1359
1360
1361
1362
1363
1364
1365
1366
1367
1368
1369
1370
1371
1372
1373
1374
1375
1376
1377
1378
1379
1380
1381
1382
1383
1384
1385
1386
1387
1388
1389
1390
1391
1392
1393
1394
1395
1396
1397
1398
1399
1400
1401
1402
1403
1404
1405
1406
1407
1408
1409
1410
1411
1412
1413
1414
1415
1416
1417
1418
1419
1420
1421
1422
1423
1424
1425
1426
1427
1428
1429
1430
1431
1432
1433
1434
1435
1436
1437
1438
1439
1440
1441
1442
1443
1444
1445
1446
1447
1448
1449
1450
1451
1452
1453
1454
1455
1456
1457
1458
1459
1460
1461
1462
1463
1464
1465
1466
1467
1468
1469
1470
1471
1472
1473
1474
1475
1476
1477
1478
1479
1480
1481
1482
1483
1484
1485
1486
1487
1488
1489
1490
1491
1492
1493
1494
1495
1496
1497
1498
1499
1500
1501
1502
1503
1504
1505
1506
1507
1508
1509
1510
1511
1512
1513
1514
1515
1516
1517
1518
1519
1520
1521
1522
1523
1524
1525
1526
1527
1528
1529
1530
1531
1532
1533
1534
1535
1536
1537
1538
1539
1540
1541
1542
1543
1544
1545
1546
1547
1548
1549
1550
1551
1552
1553
1554
1555
1556
1557
1558
1559
1560
1561
1562
1563
1564
1565
1566
1567
1568
1569
1570
1571
1572
1573
1574
1575
1576
1577
1578
1579
1580
1581
1582
1583
1584
1585
1586
1587
1588
1589
1590
1591
1592
1593
1594
1595
1596
1597
1598
1599
1600
1601
1602
1603
1604
1605
1606
1607
1608
1609
1610
1611
1612
1613
1614
1615
1616
1617
1618
1619
1620
1621
1622
1623
1624
1625
1626
1627
1628
1629
1630
1631
1632
1633
1634
1635
1636
1637
1638
1639
1640
1641
1642
1643
1644
1645
1646
1647
1648
1649
1650
1651
1652
1653
1654
1655
1656
1657
1658
1659
1660
1661
1662
1663
1664
1665
1666
1667
1668
1669
1670
1671
1672
1673
1674
1675
1676
1677
1678
1679
1680
1681
1682
1683
1684
1685
1686
1687
1688
1689
1690
1691
1692
1693
1694
1695
1696
1697
1698
1699
1700
1701
1702
1703
1704
1705
1706
1707
1708
1709
1710
1711
1712
1713
1714
1715
1716
1717
1718
1719
1720
1721
1722
1723
1724
1725
1726
1727
1728
1729
1730
1731
1732
1733
1734
1735
1736
1737
1738
1739
1740
1741
1742
1743
1744
1745
1746
1747
1748
1749
1750
1751
1752
1753
1754
1755
1756
1757
1758
1759
1760
1761
1762
1763
1764
1765
1766
1767
1768
1769
1770
1771
1772
1773
1774
1775
1776
1777
1778
1779
1780
1781
1782
1783
1784
1785
1786
1787
1788
1789
1790
1791
1792
1793
1794
1795
1796
1797
1798
1799
1800
1801
1802
1803
1804
1805
1806
1807
1808
1809
1810
1811
1812
1813
1814
1815
1816
1817
1818
1819
1820
1821
1822
1823
1824
1825
1826
1827
1828
1829
1830
1831
1832
1833
1834
1835
1836
1837
1838
1839
1840
1841
1842
1843
1844
1845
1846
1847
1848
1849
1850
1851
1852
1853
1854
1855
1856
1857
1858
1859
1860
1861
1862
1863
1864
1865
1866
1867
1868
1869
1870
1871
1872
1873
1874
1875
1876
1877
1878
1879
1880
1881
1882
1883
1884
1885
1886
1887
1888
1889
1890
1891
1892
1893
1894
1895
1896
1897
1898
1899
1900
1901
1902
1903
1904
1905
1906
1907
1908
1909
1910
1911
1912
1913
1914
1915
1916
1917
1918
1919
1920
1921
1922
1923
1924
1925
1926
1927
1928
1929
1930
1931
1932
1933
1934
1935
1936
1937
1938
1939
1940
1941
1942
1943
1944
1945
1946
1947
1948
1949
1950
1951
1952
1953
1954
1955
1956
1957
1958
1959
1960
1961
1962
1963
1964
1965
1966
1967
1968
1969
1970
1971
1972
1973
1974
1975
1976
1977
1978
1979
1980
1981
1982
1983
1984
1985
1986
1987
1988
1989
1990
1991
1992
1993
1994
1995
1996
1997
1998
1999
2000
2001
2002
2003
2004
2005
2006
2007
2008
2009
2010
2011
2012
2013
2014
2015
2016
2017
2018
2019
2020
2021
2022
2023
2024
2025
2026
2027
2028
2029
2030
2031
2032
2033
2034
2035
2036
2037
2038
2039
2040
2041
2042
2043
2044
2045
2046
2047
2048
2049
2050
2051
2052
2053
2054
2055
2056
2057
2058
2059
2060
2061
2062
2063
2064
2065
2066
2067
2068
2069
2070
2071
2072
2073
2074
2075
2076
2077
2078
2079
2080
2081
2082
2083
2084
2085
2086
2087
2088
2089
2090
2091
2092
2093
2094
2095
2096
2097
2098
2099
2100
2101
2102
2103
2104
2105
2106
2107
2108
2109
2110
2111
2112
2113
2114
2115
2116
2117
2118
2119
2120
2121
2122
2123
2124
2125
2126
2127
2128
2129
2130
2131
2132
2133
2134
2135
2136
2137
2138
2139
2140
2141
2142
2143
2144
2145
2146
2147
2148
2149
2150
2151
2152
2153
2154
2155
2156
2157
2158
2159
2160
2161
2162
2163
2164
2165
2166
2167
2168
2169
2170
2171
2172
2173
2174
2175
2176
2177
2178
2179
2180
2181
2182
2183
2184
2185
2186
2187
2188
2189
2190
2191
2192
2193
2194
2195
2196
2197
2198
2199
2200
2201
2202
2203
2204
2205
2206
2207
2208
2209
2210
2211
2212
2213
2214
2215
2216
2217
2218
2219
2220
2221
2222
2223
2224
2225
2226
2227
2228
2229
2230
2231
2232
2233
2234
2235
2236
2237
2238
2239
2240
2241
2242
2243
2244
2245
2246
2247
2248
2249
2250
2251
2252
2253
2254
2255
2256
2257
2258
2259
2260
2261
2262
2263
2264
2265
2266
2267
2268
2269
2270
2271
2272
2273
2274
2275
2276
2277
2278
2279
2280
2281
2282
2283
2284
2285
2286
2287
2288
2289
2290
2291
2292
2293
2294
2295
2296
2297
2298
2299
2300
2301
2302
2303
2304
2305
2306
2307
2308
2309
2310
2311
2312
2313
2314
2315
2316
2317
2318
2319
2320
2321
2322
2323
2324
2325
2326
2327
2328
2329
2330
2331
2332
2333
2334
2335
2336
2337
2338
2339
2340
2341
2342
2343
2344
2345
2346
2347
2348
2349
2350
2351
2352
2353
2354
2355
2356
2357
2358
2359
2360
2361
2362
2363
2364
2365
2366
2367
2368
2369
2370
2371
2372
2373
2374
2375
2376
2377
2378
2379
2380
2381
2382
2383
2384
2385
2386
2387
2388
2389
2390
2391
2392
2393
2394
2395
2396
2397
2398
2399
2400
2401
2402
2403
2404
2405
2406
2407
2408
2409
2410
2411
2412
2413
2414
2415
2416
2417
2418
2419
2420
2421
2422
2423
2424
2425
2426
2427
2428
2429
2430
2431
2432
2433
2434
2435
2436
2437
2438
2439
2440
2441
2442
2443
2444
2445
2446
2447
2448
2449
2450
2451
2452
2453
2454
2455
2456
2457
2458
2459
2460
2461
2462
2463
2464
2465
2466
2467
2468
2469
2470
2471
2472
2473
2474
2475
2476
2477
2478
2479
2480
2481
2482
2483
2484
2485
2486
2487
2488
2489
2490
2491
2492
2493
2494
2495
2496
2497
2498
2499
2500
2501
2502
2503
2504
2505
2506
2507
2508
2509
2510
2511
2512
2513
2514
2515
2516
2517
2518
2519
2520
2521
2522
2523
2524
2525
2526
2527
2528
2529
2530
2531
2532
2533
2534
2535
2536
2537
2538
2539
2540
2541
2542
2543
2544
2545
2546
2547
2548
2549
2550
2551
2552
2553
2554
2555
2556
2557
2558
2559
2560
2561
2562
2563
2564
2565
2566
2567
2568
2569
2570
2571
2572
2573
2574
2575
2576
2577
2578
2579
2580
2581
2582
2583
2584
2585
2586
2587
2588
2589
2590
2591
2592
2593
2594
2595
2596
2597
2598
2599
260
```

```

72     if char.isdigit():
73         buffer += char # Collect digits
74     else:
75         if buffer: # Flush previous number as subscript
76             formatted += f"${_{{{buffer}}}}$"
77             buffer = ""
78             formatted += char
79     if buffer: # Flush any trailing number
80         formatted += f"${_{{{buffer}}}}$"
81
82     return formatted + "$^{~}$"
83
84
85 def parse_formula(formula: str) -> dict:
86     """
87     Parses a string like 'C6H12OSn2' into a dictionary.
88
89     Args:
90         formula (str): Chemical formula string.
91
92     Returns:
93         dict: {'C':6, 'H':12, 'O':1, 'Sn':2}
94
95     Raises:
96         ValueError: If elements outside ALLOWED_ELEMENTS are used or format is
97         invalid.
98     """
99     if not formula:
100         raise ValueError("Formula is empty.")
101
102     # Regex finds pairs of (Element)(Number)
103     tokens = re.findall(r'(Sn|C|H|O)(\d*)', formula)
104     if not tokens:
105         raise ValueError("Invalid formula.")
106
107     counts = defaultdict(int)
108     for elem, num in tokens:
109         if elem not in ALLOWED_ELEMENTS:
110             raise ValueError(f"Element '{elem}' not allowed. Use only C, H, O, Sn.")
111         # If no number follows element, count is 1
112         n = int(num) if num else 1
113         if n < 0:
114             raise ValueError("Negative atom counts are not allowed.")
115         counts[elem] += n
116     return dict(counts)
117
118 def convolve_single_element(isotopes: dict, count: int) -> dict:
119     """

```

```

120     Computes the isotope pattern for a single element appearing 'count' times.
121     Uses iterative convolution (polynomial multiplication logic).
122
123     Args:
124         isotopes (dict): The natural abundance dict for that element.
125         count (int): Number of atoms of this element.
126
127     Returns:
128         dict: {relative_mass_offset : probability}
129     """
130     if count == 0:
131         return {0.0: 1.0}
132
133     pattern = dict(isotopes)
134     # Convolve pattern with itself (count - 1) times
135     for _ in range(count - 1):
136         new = defaultdict(float)
137         # Cartesian product of current pattern vs base isotopes
138         for (m1, p1), (m2, p2) in product(pattern.items(), isotopes.items()):
139             new[m1 + m2] += p1 * p2
140         pattern = new
141     return pattern
142
143
144 def monoisotopic_mass_from_isotopes(formula: dict) -> float:
145     """
146     Calculates the exact mass of the molecule based on the
147     lightest isotope available in ISOTOPE_DATA for each element.
148     """
149     mass = 0.0
150     for elem, cnt in formula.items():
151         # Get the lightest mass number (integer) defined in our data
152         lightest_int = min(ISOTOPE_DATA[elem].keys())
153         # The 'exact' mass in MONO_MASSES corresponds to that integer.
154         # Note: This logic assumes MONO_MASSES aligns with lightest isotopes
155         # (True for C, H, O, Sn main isotopes).
156         mass += MONO_MASSES[elem] * cnt
157     return mass
158
159
160 def molecular_isotope_pattern(base_formula: dict) -> tuple[np.ndarray, np.
161     ndarray, float]:
162     """
163     Orchestrates the calculation of the full molecular isotope pattern.
164
165     1. Convolves individual element distributions together.
166     2. Normalizes probabilities.
167     3. Calculates exact monoisotopic mass.
168
169     Returns:

```

```

169     mzs (np.array): Mass offsets relative to the monoisotopic peak.
170     probs (np.array): Normalized intensity (0-1).
171     mono_mass (float): The exact mass of the monoisotopic peak.
172     """
173     total = {0.0: 1.0}
174
175     # Iteratively convolve the result with the pattern of each element type
176     for elem, cnt in base_formula.items():
177         if cnt <= 0:
178             continue
179         pat = convolve_single_element(ISOTOPE_DATA[elem], cnt)
180         new = defaultdict(float)
181         for (m1, p1), (m2, p2) in product(total.items(), pat.items()):
182             new[m1 + m2] += p1 * p2
183         total = new
184
185     # Convert dictionary to sorted arrays
186     mzs, probs = zip(*sorted(total.items()))
187     mzs = np.array(mzs, dtype=float)
188     probs = np.array(probs, dtype=float)
189     probs /= probs.sum() # Normalize sum to 1
190
191     mono_mass = monoisotopic_mass_from_isotopes(base_formula)
192
193     # Shift so that 0 represents the lightest peak
194     mzs = mzs - mzs.min()
195
196     return mzs, probs, mono_mass
197
198
199 def gaussian_broaden(masses: np.ndarray, probs: np.ndarray, mono_mass: float,
200                     sigma: float, grid_min: float, grid_max: float, npts: int
201                     ,
202                     mz_offset: float = 0.0) -> tuple[np.ndarray, np.ndarray]:
203     """
204     Simulates instrumental resolution by applying Gaussian broadening to the
205     stick spectrum.
206
207     Args:
208         masses: Relative mass offsets (integers).
209         probs: Intensities of the sticks.
210         mono_mass: The exact starting mass.
211         sigma: Standard deviation of the Gaussian (controls peak width).
212         mz_offset: Calibration shift applied to the final result.
213
214     Returns:
215         grid: x-axis array (m/z)
216         spec: y-axis array (intensity)
217     """
218     if sigma <= 0:

```

```

217         raise ValueError("Sigma must be > 0.")
218
219     grid = np.linspace(grid_min, grid_max, npts)
220     spec = np.zeros_like(grid, dtype=float)
221
222     # Add a Gaussian for every isotope "stick"
223     for m, a in zip(masses, probs):
224         mu = mono_mass + m + mz_offset
225         # Formula: A * exp(-0.5 * ((x - mu) / sigma)^2)
226         spec += a * np.exp(-0.5 * ((grid - mu) / sigma) ** 2)
227
228     return grid, spec
229
230
231 def auto_grid_for_overlay(mono_mass: float, masses: np.ndarray,
232                           exp_min: float, exp_max: float) -> tuple[float,
233                           float]:
234     """
235     Calculates the range for the X-axis to ensure we simulate enough points
236     to cover both the theoretical distribution and the experimental window.
237     """
238     theo_min = mono_mass + masses.min()
239     theo_max = mono_mass + masses.max()
240     # Add a buffer of 2.0 Da
241     gmin = min(exp_min, theo_min) - 2.0
242     gmax = max(exp_max, theo_max) + 2.0
243     return gmin, gmax
244
245 #
246
247 =====
248
249 # Main GUI Application
250 #
251 =====
252
253
254
255 class TinOverlayApp(QMainWindow):
256     def __init__(self):
257         super().__init__()
258         self.setWindowTitle("Mass Spectrum Viewer + Tin Distribution Overlays
259         (C/H/O/Sn)")
260         self.resize(1000, 720)
261
262         central = QWidget()
263         self.setCentralWidget(central)
264         layout = QVBoxLayout(central)
265
266         # --- Top Controls Toolbar ---
267         row = QHBoxLayout()

```

```

261
262     # Load File Button
263     self.load_btn = QPushButton("Load Experimental Spectrum")
264     self.load_btn.clicked.connect(self.load_spectrum)
265     row.addWidget(self.load_btn)
266
267     # Formula Input
268     row.addWidget(QLabel("Formula:"))
269     self.formula_edit = QLineEdit()
270     self.formula_edit.setPlaceholderText("e.g., C6H120Sn or C15H3006Sn2"
271 )
272     row.addWidget(self.formula_edit, stretch=1)
273
274     # Simulation Parameters (Sigma/Width)
275     row.addWidget(QLabel("σ (Da):"))
276     self.sigma_spin = QDoubleSpinBox()
277     self.sigma_spin.setDecimals(3)
278     self.sigma_spin.setRange(0.01, 5.0)
279     self.sigma_spin.setSingleStep(0.01)
280     self.sigma_spin.setValue(0.20) # Default ~0.2 Da width
281     row.addWidget(self.sigma_spin)
282
283     # Scaling Factor
284     row.addWidget(QLabel("Scale:"))
285     self.scale_spin = QDoubleSpinBox()
286     self.scale_spin.setDecimals(3)
287     self.scale_spin.setRange(0.001, 1e6)
288     self.scale_spin.setSingleStep(0.1)
289     self.scale_spin.setValue(1.0)
290     row.addWidget(self.scale_spin)
291
292     # Manual Calibration Offset
293     row.addWidget(QLabel("m/z offset:"))
294     self.offset_spin = QDoubleSpinBox()
295     self.offset_spin.setDecimals(3)
296     self.offset_spin.setRange(-1000.0, 1000.0)
297     self.offset_spin.setSingleStep(0.1)
298     self.offset_spin.setValue(0.0)
299     row.addWidget(self.offset_spin)
300
301     # Action Buttons
302     self.add_btn = QPushButton("Add Overlay")
303     self.add_btn.clicked.connect(self.add_overlay)
304     row.addWidget(self.add_btn)
305
306     self.clear_btn = QPushButton("Clear Overlays")
307     self.clear_btn.clicked.connect(self.clear_overlays)
308     row.addWidget(self.clear_btn)
309
310     self.export_btn = QPushButton("Export Figure")

```

```

310         self.export_btn.clicked.connect(self.export_figure)
311         row.addWidget(self.export_btn)
312
313         layout.addLayout(row)
314
315         # --- Matplotlib Canvas ---
316         self.figure = Figure(figsize=(8, 6))
317         self.canvas = FigureCanvas(self.figure)
318         self.ax = self.figure.add_subplot(111)
319         self.ax.set_xlabel("m/z")
320         self.ax.set_ylabel("Intensity (a.u.)")
321         self.ax.set_title("Experimental Spectrum + Simulated Overlays")
322         layout.addWidget(self.canvas, stretch=1)
323
324         # --- Internal State ---
325         self.exp_mz = None # Experimental X data
326         self.exp_int = None # Experimental Y data
327         self.overlays = [] # List of tuples: (grid, spectrum, label, color)
328         self.color_cycle = cycle(self._default_colors()) # Auto-rotate colors
329
330         # --- Initial styling ---
331         self.ax.grid(True, linestyle=":", linewidth=0.5, alpha=0.6)
332         self.canvas.draw()
333
334         # Add Navigation Toolbar (Zoom, Pan, etc.)
335         self.toolbar = NavigationToolbar(self.canvas, self)
336         layout.addWidget(self.toolbar)
337
338         @staticmethod
339         def _default_colors():
340             """Returns standard Matplotlib tab10 colors for cycling."""
341             from matplotlib import cm
342             return cm.tab10.colors
343
344         #
345         =====
346         # User Actions (Slots)
347         #
348         =====
349
350         def load_spectrum(self):
351             """Opens file dialog to load .txt/.csv X,Y data."""
352             path, _ = QFileDialog.getOpenFileName(
353                 self, "Open Spectrum Data", "", "Data Files (*.txt *.csv);;All
Files (*)"
354             )
355             if not path:
356                 return
357
358             try:

```

```

357         mz, intensity = self._read_xy_file(path)
358     except Exception as e:
359         QMessageBox.critical(self, "Read Error", f"Could not read file:\n{
e}")
360         return
361
362     if mz.size < 2:
363         QMessageBox.warning(self, "File Error", "Not enough data points.")
364         return
365
366     # Normalize intensity and shift baseline
367     intensity = intensity - np.min(intensity)
368
369     self.exp_mz = mz
370     self.exp_int = intensity
371
372     self._redraw()
373
374     def add_overlay(self):
375         """Calculates isotope distribution based on input and adds to plot
list."""
376         if self.exp_mz is None or self.exp_int is None:
377             QMessageBox.information(self, "Load spectrum", "Please load an
experimental spectrum first.")
378             return
379
380         formula_text = self.formula_edit.text().strip()
381         if not formula_text:
382             QMessageBox.information(self, "Formula", "Please enter a molecular
formula using C, H, O, Sn.")
383             return
384
385         # 1. Parse Formula
386         try:
387             formula = parse_formula(formula_text)
388         except Exception as e:
389             QMessageBox.warning(self, "Formula Error", str(e))
390             return
391
392         # 2. Get UI Parameters
393         sigma = float(self.sigma_spin.value())
394         scale = float(self.scale_spin.value())
395         mz_offset = float(self.offset_spin.value())
396
397         # 3. Calculate Simulation
398         try:
399             # Generate stick spectrum
400             masses_num, probs, mono_mass = molecular_isotope_pattern(formula)
401
402             # Determine x-axis grid range

```

```

403         gmin, gmax = auto_grid_for_overlay(mono_mass, masses_num, self.
exp_mz.min(), self.exp_mz.max())
404
405         # Gaussian broadening (stick -> peaks)
406         grid, spec = gaussian_broaden(masses_num, probs, mono_mass, sigma,
gmin, gmax, npts=6000,
407                                     mz_offset=mz_offset)
408
409         # Normalize simulated distribution to its own max, then apply
manual scale
410         if np.max(spec) > 0:
411             spec = spec / np.max(spec) * scale
412
413         color = next(self.color_cycle)
414         label = format_negative_formula(formula_text)
415
416         # Store overlay data
417         self.overlays.append((grid, spec, label, color))
418
419     except Exception as e:
420         QMessageBox.critical(self, "Simulation Error", f"Failed to
simulate distribution:\n{e}")
421         return
422
423     self._redraw()
424
425     def clear_overlays(self):
426         """Removes all theoretical overlays."""
427         self.overlays.clear()
428         self._redraw()
429
430     def export_figure(self):
431         """Saves the current plot as PNG or PDF."""
432         path, _ = QFileDialog.getSaveFileName(
433             self,
434             "Save Figure",
435             "",
436             "PNG Files (*.png);;PDF Files (*.pdf)"
437         )
438         if not path:
439             return
440
441         # Detect extension
442         if path.lower().endswith(".pdf"):
443             fmt = "pdf"
444         else:
445             fmt = "png"
446
447         try:

```

```

448         self.figure.savefig(path, dpi=600, format=fmt, bbox_inches="tight"
449     )
450         QMessageBox.information(self, "Saved", f"Figure saved as {fmt.
451     upper()}").")
452     except Exception as e:
453         QMessageBox.critical(self, "Export Error", f"Could not save figure
454     :\n{e}")
455
456     #
457     =====
458     # Internal Logic
459     #
460     =====
461
462     def _redraw(self):
463         """Clears the axes and replots everything (Experimental + Overlays +
464     Sum)."""
465         self.ax.clear()
466         self.ax.set_xlabel("m/z")
467         # Using Portuguese label as requested in original logic
468         self.ax.set_ylabel("Intensidade (u.a)")
469         self.ax.set_title("")
470
471         # Formatting: Clean scientific look
472         self.ax.grid(False)
473         self.ax.spines["top"].set_visible(False)
474         self.ax.spines["right"].set_visible(False)
475
476         # 1. Plot Experimental Data (Black)
477         if self.exp_mz is not None and self.exp_int is not None:
478             self.ax.plot(self.exp_mz, self.exp_int, color="black", linewidth
479     =1.0, label="Espectro experimental")
480
481         # 2. Plot Individual Overlays (Dashed lines) & Calculate Total Sum
482         sum_grid = None
483         sum_spec = None
484
485         for grid, spec, label, color in self.overlays:
486             self.ax.plot(grid, spec, color=color, linewidth=0.5, linestyle="--
487     ", label=label)
488
489             # Accumulate for the 'Sum' trace
490             if sum_spec is None:
491                 sum_grid = grid
492                 sum_spec = spec.copy()
493             else:
494                 # Interpolate to ensure grids match if they differ slightly
495                 sum_spec += np.interp(sum_grid, grid, spec)
496
497         # 3. Plot Total Simulated Sum (Red Solid)

```

```

490         if sum_spec is not None:
491             self.ax.plot(sum_grid, sum_spec, color="red", linewidth=1.0,
                           linestyle="-", label="Espetro total simulado")
492
493         # 4. Final Polish
494         if self.ax.has_data():
495             self.ax.legend(loc="upper right", fontsize="small")
496
497         if self.exp_mz is not None:
498             self.ax.set_xlim(min(self.exp_mz), max(self.exp_mz))
499
500         # Set tick formatters to use Comma for decimals (European style)
501         self.ax.xaxis.set_major_formatter(mticker.FuncFormatter(lambda x, _: f
                           "{x:.2f}".replace('.', ',')))
502         self.ax.yaxis.set_major_formatter(mticker.FuncFormatter(lambda y, _: f
                           "{y:.2f}".replace('.', ',')))
503
504         self.canvas.draw()
505
506     @staticmethod
507     def _read_xy_file(path: str) -> tuple[np.ndarray, np.ndarray]:
508         """
509         Robust file reader for m/z vs Intensity.
510         - Handles Comma or Whitespace delimiters.
511         - Skips comments (#) and headers.
512         """
513         mz = []
514         inten = []
515         with open(path, "r", encoding="utf-8", errors="ignore") as f:
516             for line in f:
517                 s = line.strip()
518                 if not s or s.startswith("#"):
519                     continue
520
521                 # Split on comma or whitespace
522                 parts = re.split(r'[,\\s]+', s)
523                 if len(parts) < 2:
524                     continue
525                 try:
526                     x = float(parts[0])
527                     y = float(parts[1])
528                 except ValueError:
529                     # Skip lines that are text headers
530                     continue
531                 mz.append(x);
532                 inten.append(y)
533
534         mz = np.array(mz, dtype=float)
535         inten = np.array(inten, dtype=float)
536

```

```
537     # Normalize experimental data to 0-1 range based on max intensity
538     if mz.size > 0 and np.max(inten) > 0:
539         inten = inten / np.max(inten)
540
541     return mz, inten
542
543
544 def main():
545     app = QApplication(sys.argv)
546     win = TinOverlayApp()
547     win.show()
548     sys.exit(app.exec())
549
550
551 if __name__ == "__main__":
552     main()
```


ESPETROS DE CALIBRAÇÃO

Neste apêndice, será apresentado o material usado para calibração durante as medidas de Bu-Sn(O-tBu)_3 e Np-Sn(Piv)_3 , referente ao estudo de íons positivos e negativos.

C.1 Íons Positivos

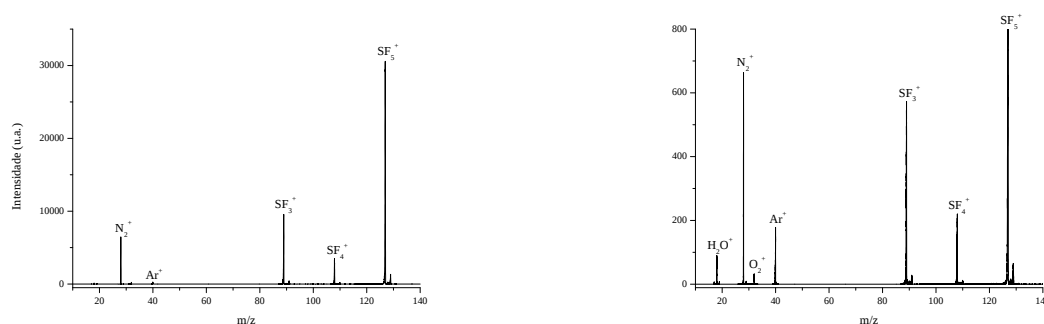


Figura C.1: Espetros de massa, obtidos a uma energia do feixe de elétrons de 70 eV, representativos do espectro de fundo presente durante o estudo das moléculas Bu-Sn(O-tBu)_3 (à esquerda), e Np-Sn(Piv)_3 (à direita). São também visíveis os catiões resultantes da fragmentação de SF_6 , usados para calibração.

C.2 Iões Negativos

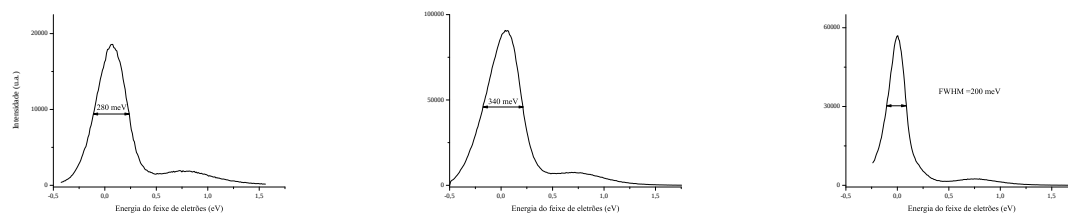


Figura C.2: Ressonâncias do ião Cl^- , usadas para calibração em energia no estudo de Np-Sn(Piv)_3 . Estão representados os varrimentos em energias obtidos antes (à esquerda), durante (ao centro) e imediatamente a seguir ao estudo da molécula (à direita).



2025

O papel de eletrões de baixa energia em fotorreceptores de estanho para EUV/Li

Diogo Sequeira