

FABIO COMIN\*, LUCIA INCOCCIA\*, FRANCESCO PANDARESE\*\*

## LA GENERAZIONE DI SECONDA ARMONICA INDOTTA DA LUCE LASER COME TEST DI ACENTRICITÀ SU POLVERI CRISTALLINE: PROBLEMI CONNESSI CON IL PERFEZIONAMENTO DI UN APPARATO SPERIMENTALE

**RIASSUNTO.** — Viene presentato un apparato sperimentale per la rivelazione di segnali di seconda armonica generati in polveri cristalline. La presenza di tale segnale, com'è noto, costituisce un test di acentricità del campione. Vengono discussi i problemi connessi con il dimensionamento e l'ottimizzazione dei sistemi di raccolta e rivelazione del segnale, con particolare attenzione per l'eventuale presenza di segnali spuri.

**ABSTRACT.** — Second Harmonic Generation (SHG) in crystals is a powerful test for the determination of the absence of centrosymmetry in the sample. In this work an apparatus for the evaluation of SHG in powdered crystals is presented and a discussion about the optimization of the system is given, with particular regard to the problems arising from the presence of spurious signals.

### Introduzione

È ben noto che l'esistenza o meno di un centro di simmetria nei cristalli costituisce un problema di fondamentale importanza nella determinazione di strutture cristalline mediante metodi a raggi X. L'esame preliminare con metodi statistici delle intensità diffratte da un cristallo non permette sempre conclusioni univoche su tale problema. La prova diretta della presenza o assenza del centro di simmetria può in tali casi essere decisiva.

Diversi metodi sono noti attualmente (LIPSON & COCHRAN, 1966) che permettono, in caso di risposta positiva, l'accertamento dell'assenza del centro di simmetria; viceversa, in caso di risposta negativa, non si può da essi trarre nessuna conclusione. Questo si verifica in un notevole, anche se difficilmente quantificabile, numero di casi.

Fra questi metodi il più usato è quello di Giebe-Scheibe, basato sull'effetto di risonanza elettromeccanica indotto in campioni cristallini piezoelettrici; questo metodo non risulta efficace nel caso di campioni di grandezza media inferiore a 100  $\mu$ .

\* Istituto di Cristallografia dell'Università e Centro di Studio per la Cristallografia Strutturale del C.N.R. - Pavia.

\*\* Centro Informazioni Studi ed Esperienze (CISE) - Segrate (Milano).

Inoltre, cristalli che abbiano elevata conducibilità elettrica o che siano igroscopici forniscono segnali difficili da rivelare (KURTZ, 1972).

La rivelazione dell'assenza di centro di simmetria basata sulla generazione di seconda armonica è stata proposta qualche tempo fa ed è basata sull'idea seguente: si irraggia il campione in esame con luce monocromatica proveniente da un laser ad elevata potenza e si rivela l'eventuale presenza di luce emessa dal campione di lunghezza d'onda metà rispetto a quella della luce incidente.

L'intensità della luce di seconda armonica è correlata all'intensità incidente da equazioni i cui coefficienti costituiscono un tensore di rango 3 che ha la stessa simmetria del tensore piezoelettrico (NYE, 1957).

Se il campione cristallino appartiene ad uno degli 11 gruppi spaziali centrosimmetrici, oppure al 432, o ancora ai gruppi 422 e 622 ed ha bassa dispersione ottica, l'intensità dell'emissione è molto debole, tale da potersi supporre nulla (KLEINMAN, 1962). Inoltre in questo caso alcuni fenomeni quali un forte assorbimento alla lunghezza d'onda della fondamentale o alla seconda armonica possono dar luogo a segnali molto bassi, oppure danneggiare il cristallo; la conoscenza dello spettro di assorbimento può dire se ci si trova in uno di tali casi.

Il metodo di analisi mediante la generazione di seconda armonica ha ricevuto di recente notevole attenzione da parte dei ricercatori, ed il raggiungimento di interessanti risultati (CODA et al., 1975 *a* e *b*; DOUGHERTY & KURTZ, 1976; CODA & PANDARESE, 1976) ha stimolato la realizzazione di nuovi e più perfezionati dispositivi sperimentali.

### L'apparato sperimentale

Nella progettazione dell'apparecchiatura, una delle questioni preliminari da risolvere è la scelta della lunghezza d'onda della luce incidente. Attualmente è disponibile una vasta gamma di laser della potenza richiesta, in un intervallo di frequenze che va ben oltre il visibile e l'infrarosso. Per l'emissione di seconda armonica sono stati usati numerosi tipi di laser, ma la necessità di evitare l'assorbimento alla lunghezza d'onda fondamentale e, possibilmente, alla seconda armonica, limita la scelta al tipo Nd-YAG. Questo laser, infatti, possiede una riga di emissione a  $\lambda = 1,06 \mu$ , superiore ai più alti assorbimenti di tipo vibrazionale e nel contempo la seconda armonica risulta di energia inferiore a molte transizioni elettroniche.

Esistono sul mercato laser a Nd impulsati e continui; questi ultimi permettono una sensibilità di rivelazione molto elevata, mediante l'adozione di metodi di rivelazione sincroni, ma hanno lo svantaggio di essere notevolmente costosi. Si è pertanto adottato un laser impulsato.

L'apparato sperimentale descritto nello schema a blocchi di figura 1 si compone, nelle sue linee essenziali, di un laser impulsato che emette radiazione di  $\lambda = 1,06 \mu$ , di un sistema ottico di filtraggio e focalizzazione del fascio laser, di una cella portacampione, di un fotomoltiplicatore in grado di rivelare i segnali emessi dal campione

e di un oscilloscopio sul cui schermo si osservano i segnali in uscita dal fotomoltiplicatore. Il laser è un Nd-YAG <sup>(1)</sup> a due specchi terminali: uno sferico, con raggio di curvatura  $r = 2$  m, totalmente riflettente alla lunghezza d'onda di interesse, ed uno piano con riflettività pari al 40%. Il pompaggio ottico viene effettuato tramite una lampada ad argon, avvolta ad elica attorno alla barretta di elemento attivo. Il tutto è racchiuso in un contenitore nel quale viene fatto circolare un liquido

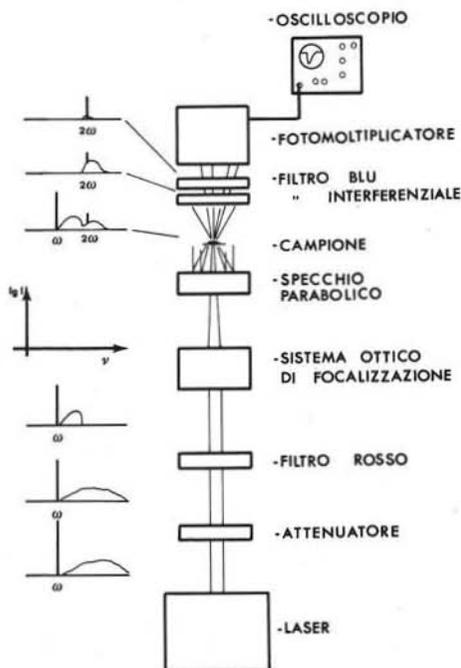


Fig. 1.

refrigerante, che ha anche il compito di migliorare l'accoppiamento ottico fra la lampada e l'elemento attivo.

Il fascio laser viene fatto passare (fig. 2) attraverso un filtro 1, che ha la funzione di eliminare quella parte di luce dovuta alla lampada di scarica, che, fuoriuscendo dagli specchi, può raggiungere il fotomoltiplicatore.

Il prisma 2 ha il compito di riflettere verso l'alto il fascio laser, in modo da poter inserire orizzontalmente il campione cristallino posto sul portacampione 5.

(1) L'elemento attivo è costituito da una barretta ( $4 \times 100$  mm) di granato di Al e Y drogato con Nd all'1%.

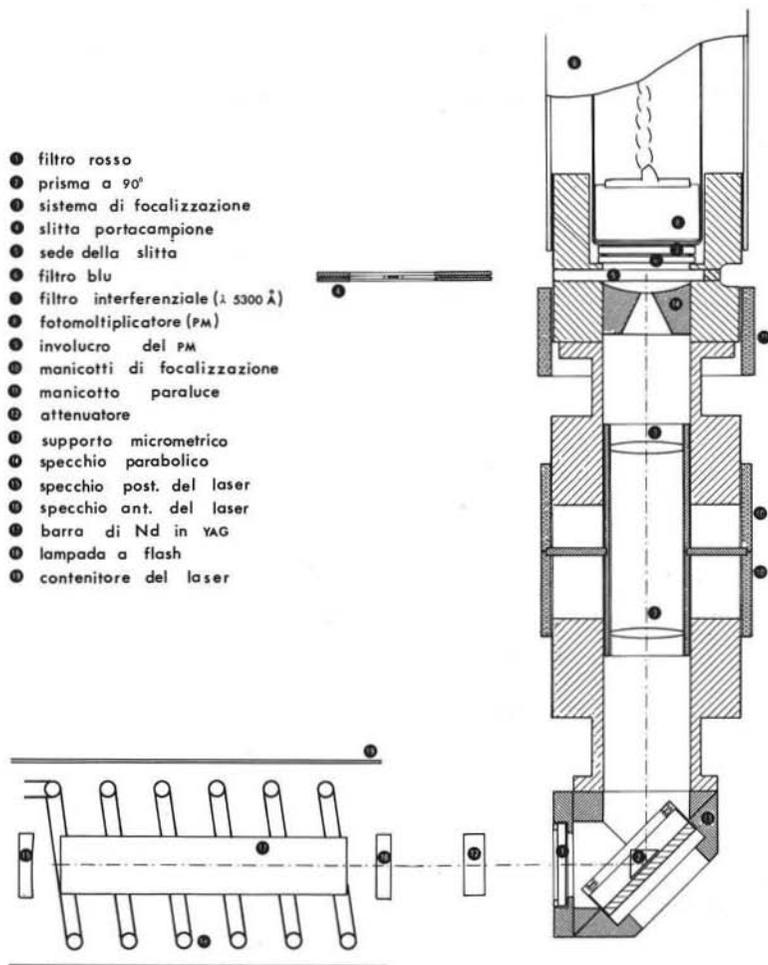


Fig. 2.

Questa disposizione presenta notevoli vantaggi di praticità e maneggevolezza del campione rispetto alla situazione sperimentale di lavori precedenti (CODA & PANDARESE, 1976).

Il sistema di lenti 3 focalizza il fascio in modo da aumentare l'intensità che incide sul campione, onde rendere più agevole la rivelazione del segnale di seconda armonica.

Un attenuatore 12 permette, se inserito, di attenuare il fascio di una quantità nota, mentre una variazione continua dell'intensità sul campione può essere ottenuta attraverso traslazioni longitudinali della lente.

Compito dello specchio parabolico 14 è quello di rinviare verso il fotomoltiplicatore la luce di seconda armonica diffusa all'indietro dal campione di polvere cristallina.

I filtri 6 e 7 servono ad eliminare la radiazione fondamentale ed a far sì che solo il segnale di lunghezza d'onda di 5300 Å raggiunga il fotomoltiplicatore. Quest'ultimo è del tipo a 10 dinodi 150 AVP della Philips, la cui uscita viene inviata all'oscilloscopio PM 3230 Philips.

Il portacampione contenente la polvere da analizzare chiusa tra due vetrini di spessore pari a 1/10 mm, viene inserito nella sede 4 tra specchio parabolico e filtri. È importante ai fini di una buona misura che il campione venga posto solo sul cammino del fascio laser, senza impedire la corretta riflessione dello specchio parabolico.

### Uso dell'apparato

La calibrazione ed il controllo del corretto funzionamento dell'apparato devono essere effettuati prima di ogni misura.

Questo si realizza controllando prima il livello di zero, poi, se è il caso, la linearità. Il livello di zero viene controllato mettendo nel portacampione materiale centrosimmetrico (ad esempio NaCl) esente da inquinamenti (materiali acentrici o sostanze che diano luogo ad emissioni spurie) e ponendo l'apparecchiatura al massimo della sensibilità.

Successivamente si pone nella cella il campione di riferimento (quarzo  $\alpha$  di granularità di circa 60  $\mu$ ) per tarare il dispositivo. Ove si voglia ottenere un controllo della linearità si misura l'emissione di seconda armonica di un'altra sostanza il cui rapporto con il quarzo sia noto.

Dopo queste operazioni si procede alla misura sul campione.

Il segnale di seconda armonica emesso da quest'ultimo può appartenere ad uno dei seguenti casi:

- a) l'intensità è maggiore o uguale rispetto al campione di quarzo;
- b) l'intensità è compresa tra il rumore di fondo e il segnale del quarzo;
- c) l'intensità è dello stesso ordine di grandezza del rumore di fondo.

Nel caso a) il campione è sicuramente acentrico, salvo controllo di eventuali emissioni spurie, di cui discuteremo tra breve. Nel caso b) la risposta è ambigua e si impone un esame più accurato. Tale esame consiste nel macinare più finemente il campione e nel ripetere la prova. Infatti la dipendenza funzionale dell'intensità di seconda armonica dalla dimensione dei granuli del campione (KURTZ & PERRY, 1968) presenta un massimo a bassa granularità.

Ove il segnale risulti ancora dell'ordine del rumore di fondo (caso c), il risultato è da considerare negativo e il campione è da ritenere centrosimmetrico, nei limiti di affidabilità di questa analisi.

Nell'effettuare queste misure devono essere prese alcune precauzioni al fine di prevenire o correttamente interpretare segnali spuri, che potrebbero erroneamente essere scambiati per seconda armonica. Tali segnali spuri possono avere diversa origine; ad esempio, vi possono essere tracce di materiale acentrico presenti nel campione, oppure si può avere una forte ionizzazione reversibile del mezzo dovuta sia a eventuali impurezze presenti nel campione sia ad assorbimento nei materiali attraversati dalla luce laser. In generale questi fenomeni sono identificabili, perchè si hanno contemporaneamente emissioni su un largo spettro di frequenze, e se ne può tenere conto in due modi:

1°) prevedendo nel sistema di rivelazione la possibilità di rivelare anche altre frequenze oltre alla seconda armonica (DOUGHERTY & KURTZ, 1976);

2°) tenendo conto della dipendenza più che quadratica che i fenomeni spuri hanno rispetto alla intensità della luce fondamentale. Questo secondo metodo viene realizzando ponendo un attenuatore calibrato sul cammino del fascio laser (DOUGHERTY & KURTZ, 1976; CODA & PANDARESE, 1976).

Tale ultimo accorgimento è previsto nella presente apparecchiatura.

Ulteriore considerazione è richiesta dal livello di intensità ottimale del fascio incidente. Essa risulta essere il risultato di un compromesso tra varie e contrastanti esigenze: da un lato la semplificazione delle apparecchiature di rivelazione tenderebbe ad imporre intensità elevate, dall'altro il rischio di alterare il materiale sottoposto ad irraggiamento intenso insieme con la possibilità di indurre fenomeni spuri impone una riduzione dell'intensità incidente sul campione.

Esperienze precedenti (DOUGHERTY & KURTZ, 1976; CODA & PANDARESE, 1976; SHIGORIN & SHIPULO, 1974) indicano che tale compromesso viene raggiunto con intensità comprese tra  $10^3$  e  $10^6$  W/cm<sup>2</sup>.

Altro importante fenomeno di cui si deve tenere conto, specie alle potenze più elevate, quando si lavora alla sensibilità massima dell'apparecchiatura, è la possibilità di generazione di seconda armonica in materiali centrosimmetrici, connessa ad effetti di ordine superiore rispetto a quelli qui considerati (quadrupolo elettrico e dipolo magnetico) che potrebbero portare ad emissioni rivelabili in materiali centrosimmetrici con particolari proprietà ottiche (assorbimenti, birifrangenza, etc.) (TERHUNE, MAKER & SAVAGE, 1962; BJORKHOLM & SIEGMAN, 1967; ORTMANN & VOGT, 1976).

Tali fenomeni sono stati poco studiati sperimentalmente e richiederebbero una più approfondita indagine, poichè non è possibile a priori escludere che materiali centrosimmetrici possano dare, in particolari condizioni sperimentali favorevoli, emissioni di seconda armonica non lontane da quelle del quarzo.

### Caratteristiche attuali dell'apparato

L'apparecchiatura è attualmente in grado di rivelare segnali di seconda armonica compresi tra  $10^{-1}$  e  $10^3$  volte il livello del quarzo. Queste caratteristiche sono limitate, per quanto riguarda la zona di alte intensità, dalla saturazione del fototubo. Pertanto materiali (piuttosto rari) aventi emissioni superiori possono essere analizzati semplicemente inserendo un filtro neutro di attenuazione nota tra campione e fotomoltiplicatore.

Più complessa è l'estensione del limite inferiore. Un'ovvia possibilità è rappresentata dall'aumento dell'intensità del fascio incidente, cui però si oppone, come si è precedentemente esposto, il rischio di provocare fenomeni spuri nel campione in esame.

Ove anche ciò non si verificasse, rimarrebbe pur sempre aperta la questione circa la minima intensità che sia sicuramente indice di mancanza di simmetria.

Il problema, di non facile approccio teorico, è stato affrontato esplicitamente da alcuni ricercatori (DOUGHERTY & KURTZ, 1976) i quali pongono tale limite a circa  $10^{-3}$  volte il segnale del quarzo, sulla base di considerazioni non completamente soddisfacenti.

È da tenere presente inoltre che il livello di potenza a cui questi ultimi operano è circa un ordine di grandezza inferiore a quello del presente apparato. Alle intensità a cui quest'ultimo lavora il limite inferiore di sensibilità potrebbe collocarsi fra  $10^{-1}$  e  $10^{-2}$  volte il segnale del quarzo, ma l'affidabilità sarebbe maggiore.

Tale problema merita comunque ulteriori approfondimenti, sul piano dei chiarimenti teorici e su quello delle verifiche sperimentali.

### Possibili estensioni delle prestazioni dell'apparato

Eventuali miglioramenti che estendano la versatilità dell'apparato possono essere realizzati in diverse direzioni.

In primo luogo si può considerare la possibilità di adottare un fotomoltiplicatore a bassa corrente di buio, onde aumentare la sensibilità di rivelazione elettrica.

Si può inoltre predisporre l'apparato per la misura di segnali a lunghezza d'onda diverse dalla  $5300 \text{ \AA}$ , il che permetterebbe lo studio dei fenomeni che sono alla base delle emissioni spurie.

Una tale disposizione, è chiaro, aumenterebbe notevolmente l'affidabilità dell'intero sistema di analisi di centrosimmetria.

Possibilità ancora più vaste sono offerte dall'introduzione, nell'apparato, di un sistema di termoregolazione.

In tal modo si potrebbero studiare fenomeni variabili con la temperatura, ed in particolare transizioni di fase strutturali.

Sebbene ci sia qualche recente approccio a questa tematica (STEFANOVICH & VENETSEV, 1975), molto rimane ancora da fare, in vista soprattutto dell'importanza crescente che i problemi di transizione strutturale vanno assumendo in molte discipline.

#### BIBLIOGRAFIA

- BJORKHOLM J. E. & SIEGMAN A. E. - (1967) *Phys. Rev.* 154, 851.
- CODA A., FUMAGALLI M., PANDARESE F. & UNGARETTI L. - (1975) *The Polymorphism of m-Nitrophenol*. Coll. Abstr., 10th Inter. Congr. of Crystallography, Abstr. N. 15.1-1, S 208.
- CODA A., PANDARESE F. & UNGARETTI L. - (1975) *The Crystal Structure of a Monoclinic Phase of m-Nitrophenol*. Acta Cryst., B31, 2761.
- CODA A. & PANDARESE F. - (1976) *Reliability of Second Harmonic Generation in Crystalline Powders at Optical Frequencies as a Test of Absence of Centrosymmetry*. J. Appl. Cryst., 9, 350 (in press).
- DOUGHERTY J. P. & KURTZ S. K. - (1976) *A Second Harmonic Analyzer for Detection of Non-Centrosymmetry*. J. Appl. Cryst., 9, 145.
- KURTZ S. K. & PERRY T. T. - (1968) *A Powder Technique for the Evaluation of Nonlinear Optical Materials*. J. Appl. Phys., 39, 3798.
- KURTZ S. K. - (1972) *Coll. Abstr.* 9th Inter. Congr. of Crystallography, Abstr. P, S 231.
- KLEINMAN D. A. - (1962) *Theory of Second Harmonic Generation of Light*. Phys. Rev., 128, 1761.
- LIPSON H. & COCHRAN W. - (1966) *The determination of Crystal Structures*. London, pp. 117-119.
- NYE J. F. - (1957) *Physical Properties of Crystals*. Oxford University Press - London.
- ORTMANN L. & VOGT H. - (1976) *Optical Second Harmonic Generation in a centrosymmetric crystal involving the spatial gradient of the electric field*. Opt. Comm., 8, 267.
- SHIGORIN V. D. & SHIPULO G. P. - (1974) *Kristallografija*. 19, 1006.
- STEFANOVICH S. YU. & VENETSEV YU. N. - (1975) *A method for studying the generation of the second harmonic in microscopic single crystals and its application to ferroelectrics BaTiO<sub>3</sub> and KNbO<sub>3</sub>*. Kristallografija, 20, 775.
- TERHUNE R. W., MAKER P. D. & SAVAGE C. M. - (1962) *Phys. Rev. Lett.* 8, 404.