

고분자 Langmuir 박막의 표면형상

The Surface Morphology of Polymer Langmuir Film

정치섭^{1,a}
(Chi-Sup Jung^{1,a})

Abstract

The Langmuir monolayers of polyamic acid salts with three kinds of alkyl chains have been investigated by means of conventional π -A isotherms and second harmonic generation measurements proposed in this paper. The surface molecular density dependence of second harmonic intensity clearly shows the region of aggregation while corresponding π -A isotherm doesn't show any changes in the surface morphology at the same region. The surface morphology analysis based on the second harmonic measurement was consistent with the Brewster angle microscope measurement results.

Key Words : Langmuir film, Polymer, Brewster angle microscope, Second harmonic generation

1. 서론

진기광학효과를 이용한 장치의 개발에 있어, 비선형광학 (nonlinear optic: NLO) 계수가 큰 재료, 특히 유기물 재료에 대한 특성연구는 응용적인 면 뿐 아니라 학문적 관점에 있어서도 매우 흥미를 끄는 분야이다. 또한 주어진 NLO 매질로부터 비선형 특성을 극대화 시키는 연구 역시, 그에 못지않게 중요하게 다루어지는 영역이다. 지금까지 NLO 특성을 극대화 시키는 방법으로는 극화(poling)[1] 방법이나 Langmuir Blodgett(LB)[2]방법 등이 알려져 왔다. 극화 방법은 시료를 유리 전이온도보다 높게 가열한 후 여기에 고전압을 걸어 쌍극자를 한 방향으로 정렬시키는 방법으로, 현재 광전자장치에 사용되고 있는 대부분의 유기박막이 이 방법으로 만들어진다. LB형 박막[3-5]은 순수한 물위에 쌍극자를 단층막(Langmuir막 : L막)으로 정렬시키고 이 층을 고체기판위에 차례로 쌓아 올려 만든다. 이 방법은 처음부터 잘 정렬된(well

organized) NLO 쌍극자 층을 이전하여 누적되는 층들의 쌍극자 벡터방향을 같게 함으로서 NLO 특성의 극대화시킬 수 있는 방법이다. 따라서 누적된 박막의 구조적 안정성만 확보될 수 있다면 LB 방법은 대단히 이상적이면서도 효과적인 NLO 박막 제조 방법으로 볼 수 있다. 그러나 LB 방법으로 상용화 두께인 μm 급 박막을 형성하는 데는 많은 시간이 소요되며, 적층구조의 안정성이 보장되지 않아, 실용화를 위해서는 아직 극복해야 할 많은 문제점들을 남겨놓고 있다. LB 박막의 구조적 안정성은 이전 단계인 L 박막의 구조적 안정성에 의해 결정된다. 따라서 L 박막의 표면형상 정의하고 이의 구조적 특성을 밝혀내는 작업은 LB 박막의 제작에 있어 대단히 중요하며, 이의 산업적응용을 위해서도 반드시 필요한 작업이다.

지난 100 여 년간, LB막을 연구하는 사람들은 대부분 π -A 측정법을 이용하여 L박막의 상(phase)을 정의[6,7]하여 왔으며 이로부터 2차원박막의 표면형상을 유추하여 왔다. π -A 특성곡선은 분자의 표면압(π)을 분자하나가 점유하는 면적(A)의 함수로 나타낸 곡선으로, 순수한 물위에 띄워진 분자층의 방향으로 압축하면서, 형성된 막의 표면압을 측정하여 박막의 상을 정의하는 방법이다. 예를 들어 표면압이 0 이 되는 영역은, 분자간의 상호작용이

1. 청주대학교 레이저광정보공학과
(청주시 상당구 내덕동 36)
a. Corresponding Author : csjung@cju.ac.kr
접수일자 : 2004. 11. 1
1차 심사 : 2004. 12. 8
심사완료 : 2004. 12. 13

거의 없는 영역으로, 기체상 영역으로 정의된다. 또한 A값의 감소에 따라 표면압이 증가하는데, 기울기의 정도에 따라 팽창된 액체상(Liquid-expanded: LE) 영역과 응축된 액체상(Liquid-condensed: LC) 영역 등, packing 정도에 따라 영역을 구분하기도 한다. π -A 측정법은 형성된 박막 전체의 표면압만이 측정값에 반영되므로 박막에 미세구조가 있더라도 이의 특성은 표면압에 반영되지 못하는 근본적 약점을 가지고 있다. 그러나 지금까지 이러한 미세구조를 밝힐 만한 마땅한 측정법이 없었던 관계로, 이 막을 균일한 막으로 가정하고 고체기판에 이천하여 LB박막들을 제작하여 왔다.

1991년 Brewster Angle Microscope(BAM)[8,9]를 이용한 L막의 표면 관측이 시작된 이후, 지금까지 균일한 단층막이라고 여겨졌던 막들 중 일부가 실제로는 다양한 불균일한 결함을 가지고 있으며, 불규칙적인 표면 형상을 가지고 있다는 사실이 보고[10] 되기 시작하였다. 즉 π -A 측정으로 정의한 박막상 만으로는 L막의 표면 형상을 정확히 파악할 수 없다는 것이 밝혀진 것이다.

우리는 이 연구에서 비선형 광학적 방법을 써서 박막의 표면의 상을 정의할 수 있는 새로운 방법을 제시 하고자 한다.

중심대칭구조의 물질에서는 대칭성 때문에 제2차 비선형광학현상이 생기지 않는다. 그러나 표면이나 경계면에서는 대칭성이 깨지므로, 제2고조파 발생(second harmonic generation: SHG) 같은 제2차비선형 광학현상의 관측[11]이 가능해진다. 특히 L막처럼 극성 분자가 물 표면에서 잘 정렬된 층으로 형성될 때 SHG는 더욱 효과적인 표면 측정 probe로 사용[12]될 수 있다.

우리는 이 연구에서 동일한 NLO분자를 가지고 있으나 알킬기 개수만 다른 세 고분자 L 박막시료에 대해 π -A 측정과, 이 논문에서 제시하는 SH 측정을 이용하여 박막의 상을 정의하고 구조적 특성을 비교 분석함으로써 제시하는 방법의 효용성을 증명하고자 한다.

NLO 염료가 물위에서 쌍극자층을 형성하면 이 쌍극자 층으로부터 발생되는 표면 SH신호의 세기는 다음과 같이[13] 표현된다.

$$I(2\omega) = 32\pi^3 \omega^2 c^{-3} \sec^2 \theta [\tilde{\epsilon}(\omega) \cdot L(\omega) \cdot \chi^{(2)} \cdot [L(\omega) \cdot \tilde{\epsilon}(\omega)] [L(\omega) \cdot \tilde{\epsilon}(\omega)]^2 I^2(\omega) \quad (1)$$

여기에서 $\chi^{(2)}$ 와 β 는, 각각 제2차 비선형감수율

과 제2차 비선형 원자 분극률로서, 서로는 다음과 같은 연관 관계를 가진다.

$$\chi_{ijk}^{(2)} = N_s \langle G_{ijk}^{\lambda\mu\nu} \rangle \beta_{\lambda\mu\nu} \quad (2)$$

N_s 는 NLO분자의 표면밀도, $\langle G_{ijk}^{\lambda\mu\nu} \rangle$ 는 분자와 좌표계 (λ, μ, ν)와 시료 좌표계 (x, y, z) 사이의 좌표 변환식을 나타낸다. 식에서도 알 수 있듯이 SH 세기는 분자의 표면밀도와 분자 배향분포의 함수가 된다. SH세기는 표면분자밀도 제곱에 비례하므로, 우리는 표면분자밀도에 따른 SH세기를 분석함으로써 2차원 박막의 구조적 특성을 알 수 있을 것으로 판단하였다.

2. 실험

2.1 Langmuir막 제작

그림 1은 이 실험에 사용된 NR 고분자의 화학적 구조이다.

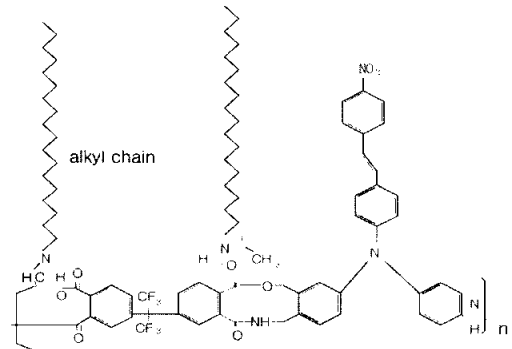


그림 1. NR 고분자의 화학적 구조.
Fig. 1. The chemical structure of NR polymer.

시료는 ONLO 분자인 4,4'-Diaminotriphenyl amino-(p-nitrophenyl)-ethylene을 길사슬로 가지는 polyamic acid와 alkyl amine를 1 : 2의 부피비로 하고 이를 1.0 mmol/L의 DMAc와 benzene 혼합용액(부피비 1 : 1인)에 녹여 만들었다. 여기에서 alkyl amine은 소수성을 위해 도입되었으며 chain 수가 하나일 경우 NR1(N octadecyldiamethylamine), 두개의 경우 NR2 (N,N-octadecyl-diamethylamine), 세 개의 경우 NR3 (N,N,N octa

decyldiamethylamine)로 명명하였다. 순수(18 M Ω) 위에 뿌려진 시료는 용매의 증발 후 테프론 barrier에 의해 횡으로 압축되었다. L막의 표면압은 순수한 물의 표면장력과 시료막이 있는 물의 표면장력 차로 정의된다. 우리는 Wilhelmy plate로 이 두 표면장력의 차이로 얻어 표면압을 측정하였다. 막을 압축과 이완을 반복해가며, 고분자의 반복단위당 차지하는 면적(A)에 대해 π -A 특성을 측정하였다.

2.2 Second Harmonic Generation

그림 2는 박막으로부터 SH세기를 측정하기 위한 실험장치도이다.

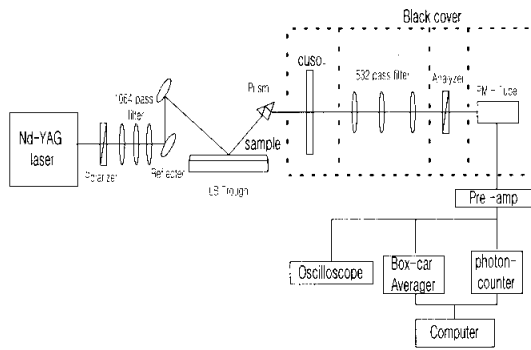


그림 2. SHG측정을 위한 실험장치도.
Fig. 2. Schematic experimental setup for the SHG measurement.

광원으로는 Nd-YAG laser (Continuum NY81 10, 1064 nm, 펄스폭: 8 ns, 반복율: 10 Hz)를 사용하였다. 시료 앞에서는 분산프리즘과 532 nm 제거 필터를 설치하여 기준과 반을 통과시켰고, 시료 뒤에서는 고조파 필터를 써서 시료에서 발생한 제 2 고조파인 532 nm의 광만 걸러 광증배관(Hamamatsu R292P)으로 들어가도록 하였다. 조리개와 차단막을 사용하여 외부 잡광을 제거하였으며, 편광은 P-P, 시료에 대한 입사각은 45°로 고정하였다. 고조파신호는 전치증폭기(Stanford Research SR240)로 증폭한 후 광자계수기(SR-400)와 Box-car averager (SR250)로 동시에 측정하였다.

2.3 Brewster Angle Microscope

순수한 물 표면에 P편광의 He-Ne laser (5 mW) 광이 브루스터(Brewster) 각으로 입사될 경우, 반사는 생기지 않는다. 그러나 물 위에 L막이 생기기

시작하면 L막 때문에 브루스터 조건이 깨지므로 반사가 생기게 된다. 이 반사광에는 형성된 박막의 표면형상이 투영되며 이는 CCD로서 관측될 수 있다. 이러한 BAM 영상은 박막의 각 부분으로부터 반사된 빛들의 정보를 반영하므로, 우리는 이 영상으로부터 박막의 각 부분에 대한 두께와 굴절율의 정보를 얻을 수 있게 된다.

3. 결과 및 고찰

그림 3은 NR1, NR2, NR3, 박막시료로부터 측정된 π A 결과를 보여주고 있다. 소수-전수 사이의 균형을 이룬 L막의 경우 압축시와 이완시 표면압 곡선의 경로는 같게 나타난다. 그러나 NR 고분자 박막의 경우, 모두에서 약간의 비가역성이 관측되었다. 이러한 비가역성은 알킬기의 개수가 가장 큰 NR3에서 제일 크게 관측되었고, 사슬 개수가 하나인 NR1에서 제일 작게 관측되었다. 그림 3에서는 압축과 이완시 표면압곡선이 매우 근접하여 구별하기 곤란하기 때문에 함께 그렸으나, 실제로는 이완시 곡선은 압축시 곡선에 비해 언제나 왼쪽에서 관측되었으며, 반복 횟수의 증가에 따라 표면압곡선들은 전반적으로 왼쪽으로 이동하여 포화 값에 접근하는 경향을 보였다. 이러한 비가역성의 원인은 시료의 구조적 차이로부터 해석이 가능하다. 세 시료는 모두 동일한 전수기를 가지고 있다. 그러나 NR3의 경우 알킬사슬수가 가장 많아 나머지 두 경우에 비해 큰 소수력을 가진다. NR 시료는 그림에서 보듯, 알킬사슬수가 하나일 경우 (NR1) 소수력과 전수력 사이의 균형이 비교적 잘 맞아 안정적이 되며, 이러한 균형은 알킬사슬 개수가 증가될수록 무너지기 때문에 막형성의 비가역성은 증대된다고 볼 수 있다.

Liquid expanded(LE) 상과 liquid condensed (LC) 상은 보통 표면압곡선 기울기의 변곡점으로 구분된다. NR3의 경우 10 ~ 15 dyne/cm 부근에서 이 변곡점이 보인다. 그러나 NR1이나 NR2의 경우, 이 변곡점의 위치가 분명치 않아 상변화의 존재 여부 및 상변화 위치를 정확히 판단하기 어렵다.

우리는 π -A 측정에서의 문제점을 해결하기 위해, 표면에 민감한 광학적 probe인 SHG 측정을 통해 박막의 상을 분석하고자 하였다.

그림 4, 5, 6은 NR 박막으로부터 측정된 SH세기를 표면압(a)과 표면 분자밀도(b)의 함수로 측정된 결과를 보여주고 있다. 식에서도 본바와 같이 SH신호의 세기는 표면 분자밀도와 쌍극자의 배향의 함수이다.

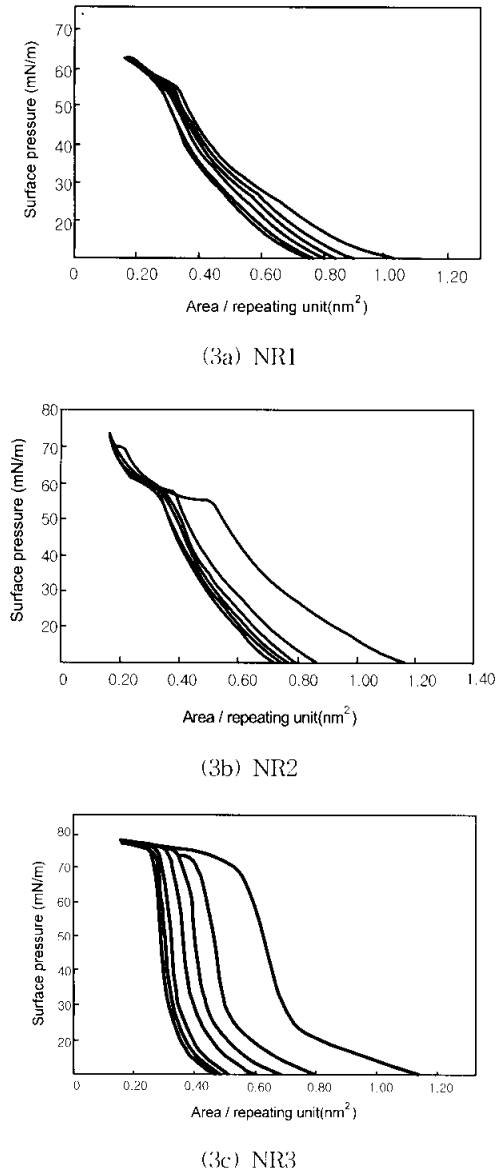


그림 3. NR1(3a), NR2(3b), NR3(3c), 단층막들로부터 측정된 π -A isotherm.

Fig. 3. π -A isotherms measured from the polyamic acid salt with NR1(3a), NR2(3b), and NR3(3c).

일반적으로, 극성 분자 끝에 알킬기(소수기)가 결합되어있는 분자는 이웃한 분자끼리의 상호작용 때문에 밀도가 증가 할수록 수면에 수직인 방향으로 배열하려는 경향을 보인다. 따라서 SH세기

에는 밀도증가와 함께 쌍극자 배향의 변화에 의한 효과가 반영된다. 그러나 NR 계에서의 극성분자는 알킬사슬과 병렬로 나란히 붙어 있어 SH에 기여하는 열계가 약간 다르다. NR의 경우 polyamic acid 주사슬의 COOH 기는 물과 강하게 결합되며, NLO분자는 3개의 페닐링(phenyl ring)에 의해 주사슬에 강하게 결합되어있다. NLO group내의 에틸렌은 충분히 소수를 가지게 되므로 LE상의 경우에도 NLO 분자는 수면에 수직 쪽으로 배향하려는 경향을 가지게 된다. 이러한 화학적 구조의 NLO group은 초기부터 rigid하므로 밀도변화에도 불구하고 배향의 변화는 거의 없다고 볼 수 있다. 따라서 SH세기는 거의 밀도만의 함수가 된다고 볼 수 있으며, 이에 따라 밀도 제곱에 비례하는 SH세기를 기대할 수 있게 된다.

그림 4a는 NR1으로 부터 측정된 SH세기를 표면압의 함수로 그린 그림이다.

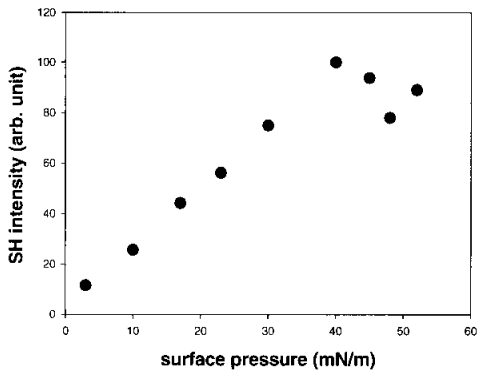
우리는 이미 π -A 측정으로 표면압과 반복단위당 차지하는 면적 사이의 관계를 알고 있기 때문에 SH의 세기를 표면 분자 밀도에 대한 함수꼴로 변환할 수 있다.

그림 4b는 SH세기를 표면 분자밀도의 제곱의 함수로 변환한 그림이며, 굵은 직선은 분자밀도제곱에 1차적으로 비례하는 선이다. 그림에서 보듯 SH세기는 표면압이 35 ~ 40 mN/m 까지의 밀도 영역에서는 표면압이 1차적인 증가를 보이나, 그 이후에는 비례곡선을 벗어나 불규칙적이며 약간의 감소 경향을 보인다. 이 결과와 π -A 측정 결과인 그림 3a와 비교하여 보면 명백한 차이가 존재함을 알 수 있다. 즉 SH 결과인 4b에서는 40 mN/m 이후에서 막의 균일성에 붕괴가 일어나고 있음을 보여주고 있으나 3a에서는 이에 대한 아무런 징후를 보여주고 있지 못하고 있다.

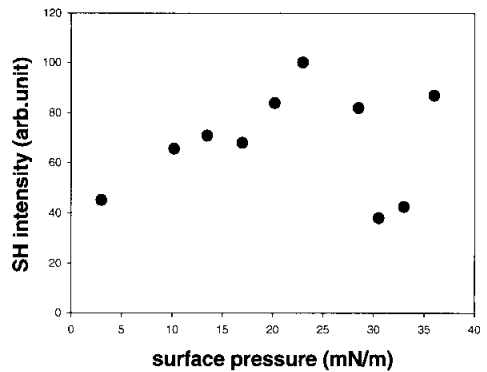
그림 5의 NR2 경우에 있어서도 SH세기는 25 ~ 30 mN/m까지는 지속적인 증가를 보이다가 그 이후 급격한 불규칙적인 감소를 보인다. 이 역시 π -A 해석상으로는 균일한 단층막 영역이라고 보는 30 mN/m의 영역에서 실제로는 균일성의 붕괴가 일어나고 있음을 보여준다.

그림 6의 NR3 역시 15 ~ 20 mN/m까지는 SH 세기가 계속적 증가를 보이다가 이후에 포화 값을 보이고 있다. 이 역시 π -A 해석과는 상이한 결과를 보인다.

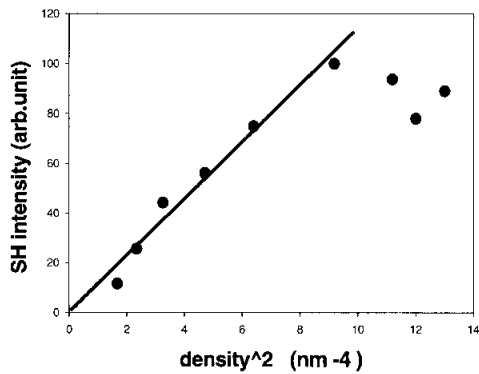
그림 4, 5, 6은 반복측정 결과중 한 예이나, 반복 실험 결과 균일성 붕괴 이후의 SH 패턴은 NR3에서와 NR1, NR2에서 뚜렷한 차이를 보인다.



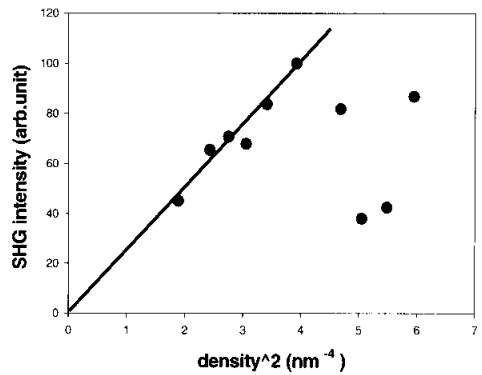
(4a)



(5a)



(4b)



(5b)

그림 4. NR1으로 부터 측정된 SH세기를 표면압의 함수로(4a), 분자밀도의 제곱의 함수(4b)로 그린 그림.

Fig. 4. SH intensities of NR1 as a function of the surface pressure(4a), and as a function of the square of molecular density(4b).

균일막의 붕괴이후 NR1이나 NR2는 극히 불규칙적이며 감소의 경향을 보이는 SH 패턴을 보이는 반면 NR3의 경우는 안정적이면서도 일정한 값을 유지하는 패턴을 보이고 있다.

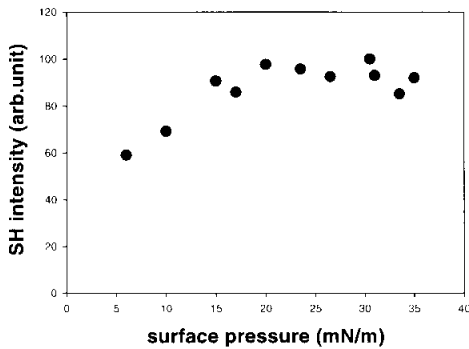
우리는 측정된 이와 같은 결과들이 무엇에 기인하는가를 알아보기 위해 박막의 형상변화를 BAM 측정을 통해 관측하고, 이를 SHG 결과와 비교하여 보았다.

그림 5. NR2으로 부터 측정된 SH세기를 표면압의 함수로(5a), 분자밀도의 제곱의 함수(5b)로 그린 그림.

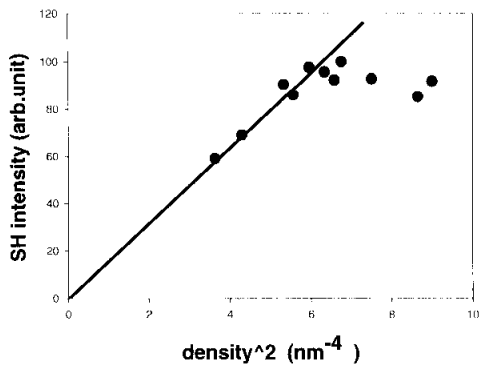
Fig. 5. SH intensities of NR2 as a function of the surface pressure(5a), and as a function of the square of molecular density (5b).

박막의 영상은 압축, 이완의 전 과정 동안 실시 간으로 관측되었으며, 그림 7에 대표적인 몇 곳의 표면압에서 관측한 영상을 보였다. 그림 7는 NR1에 대한 영상으로 세 표면압 즉 13, 35, 44 mN/m에서 관측한 박막의 표면 영상이다. 13, 35 mN/m의 표면압에서는 균일한 단층막이 형성되고 있음을 볼 수 있다. 그러나 40 mN/m를 넘어서는 44 mN/m에서는 균질성이 붕괴되어 마블 때 형태의

집합체(aggregate)가 관측되기 시작한다. 레이저 빛에 조사되는 면적 속으로, 또는 바깥으로 이 마분형태의 집합체는 끊임없이 움직이며, 이에 따라 발생되는 SH의 세기는 불규칙적으로 크게 요동할 수밖에 없다. 그림 4b에서 40 mN/m 이후 SH 불규칙성은 바로 이점에 기인한다. 또한 이러한 집합체는 레이저빔 면적내 총 쌍극자 모멘트의 감소를 함께 유도하므로 4b에서 전반적인 SH신호의 감소의 원인으로 해석할 수 있다.



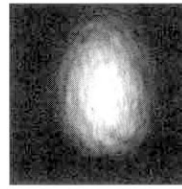
(6a)



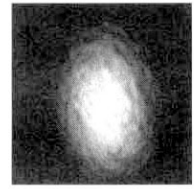
(6b)

그림 6. NR3으로 부터 측정된 SH세기를 표면압의 함수로(6a), 분자밀도의 제곱의 함수(6b)로 그린 그림.

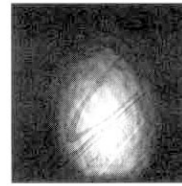
Fig. 6. SH intensities of NR3 as a function of the surface pressure(6a) and as a function of the square of molecular density(6b).



(7a) NR1 0 mN/m



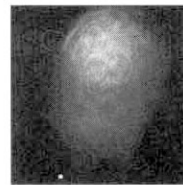
(7b) NR1 35 mN/m



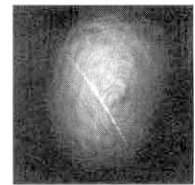
(7c) NR1 44 mN/m

그림 7. BAM으로 관측한 NR1의 표면영상: 0 mN/m (7a), 35 mN/mn (7b), 44 mN/m(7c).

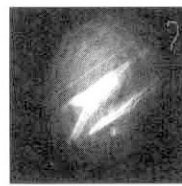
Fig. 7. The BAM images of polyamic acid salt with NR1 observed at 0mN/m, (7a) 28 mN/mn (7b), and 41 mN/m(7c).



(8a) NR2 0 mN/m



(8b) NR2 28 mN/m



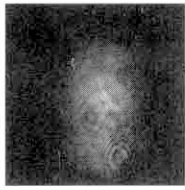
(8c) NR2 41 mN/m

그림 8. BAM으로 관측한 NR2의 표면영상: 0 mN/m (8a), 28 mN/mn (8b), 41 mN/m (8c).

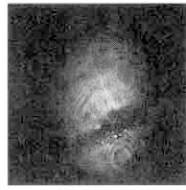
Fig. 8. The BAM images of polyamic acid salt with NR2 observed at 0 mN/m (8a), 28 mN/mn (8b), and 41 mN/m (8c).

4. 결론

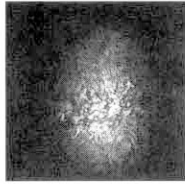
NLO 염료가 side chain 으로 붙는 polyamic acid 에 alkyl chain 이 각각 1, 2, 3개가 붙는 세 시료로 Langmuir 막막을 만들었다. 표면밀도에 따르는 표면압, 표면압에 따른 SHG의 세기, 표면압에 따른 막의 BAM 영상을 측정하고 이들의 연관관계를 분석하였다. 우리는 SHG와 BAM 영상 결과로부터 실제 막의 균일성 붕괴가, 지금까지 알려진 마처럼 π A 극선상의 붕괴점과 일치하지 않음을 알 수 있었다. 따라서 지금까지 통상적으로 행해온 LB 막의 누적 조건, 즉 막이 이전되는 표면압을 π -A극선을 통해 결정하는 것이 오류를 초래할 수 있음을 이 실험을 통해 보였으며, Langmuir 막막의 상을 정의하는데 있어 SHG 방법이 π -A측정의 비비점을 보완할 수 있는 tool로 사용될 수 있음을 보였다.



(9a) NR3 5 mN/m



(9b) NR3 11 mN/m



(9c) NR3 55 mN/m

그림 9. BAM으로 관측한 NR3의 표면영상: 5 mN/m (9a), 11 mN/m (9b), 55 mN/m (9c).

Fig. 9. The BAM images of polyamic acid salt with NR3 observed at 5 mN/m (9a), 11 mN/m (9b), and 55 mN/m (9c).

NR2(그림 8)의 경우에도, 균일성의 붕괴는 π A 해석상의 붕괴점인 50 mN/m 부근보다 훨씬 이전인 25 mN/m 부근부터 일어남을 볼 수 있다. 이는 28 mN/m에서 측정된 마블 띠 형태의 집합체로 확인할 수 있었다. BAM 영상에서 보면, NR2은 NR1보다 contrast가 훨씬 큰 비무늬를 보여주고 있다. 이는 붕괴후 NR2에서 SHG의 불규칙성이 NR1의 경우에 비해 훨씬 크게 나타난 그림b의 결과와도 부합된다.

NR3 경우 11 mN/m에서 모래알 같은 결함(defect)이 관측되기 시작하고 있으며 그 이후에는 붕괴된 모래알 같은 결함이 전체에 골고루 분포함을 볼 수 있다. 이러한 결함은 앞의 두 경우와 달리, 붕괴 후 시료의 전 표면에 걸쳐 고른 거칠기를 가지고 분포하고 있기 때문에, SH 세기는 막 붕괴 후 임에도 불구하고 계속 일정한 값을 계속 유지하고 있음을 알 수 있었다.

우리는 이상과 같은 BAM 영상관측을 통해 SH 측정법이 기존의 π A 측정에서 불가능했던 Langmuir 막막의 상 및 그의 구조적 특성을 밝히는데 있어 탁월한 능력을 가지고 있음을 확인할 수 있었다.

참고문헌

- [1] C. C. Teng and H. T. Man, "Simple reflection technique for measuring the electro-optic coefficient of poled polymer", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 56, No. 18, p. 1734, 1990.
- [2] D. M. Nguyen, T. M. Mayer, S. F. Hubbard, K. D. Singer, J. A. Mann, and J. B. Lando "Polar polymeric langmuir-blodgett films for optical application", *Macromolecules*, Vol. 30, No. 20, p. 6150, 1997.
- [3] Roberts, "Langmuir blodgett Films", Plenum, p. 93, 1990.
- [4] 손병철, 정순욱, 손태원, 강 훈, 강도열, "Langmuir lodgett(LB)법을 이용한 (N docosyl pyridinium)-TCNQ(1:2) 착체의 조막막 제작", *전기전자재료학회지*, 1권, 4호, p. 303, 1988.
- [5] 박상현, 김중민, "LB막 누적을 위한 장치 제작과 Monomer 합성에 관한 연구", *전기전자재료학회논문지*, 12권, 9호, p. 787, 1999.
- [6] G. Gaines, JR, "Insoluble Monolayers at Liquid gas Interfaces", Interscience publishers, p. 164, 1988.
- [7] 이우진, 최창주, 정용호, 김남오, 이경섭, 장의구, 김태성, "Moving wall형 LB법에 의하여 제작된 DLPC 지질막의 누적특성", *전기전자*

재료학회지, 10권, 6호, p. 548, 1997.

- [8] D. Hönig and D. Möbius "Reflectrometry at the Brewster Angle and Brewster Angle Microscopy at the Air-water Interface", *Thin Solid Films*, 210/211, p. 64, 1992.
- [9] S. Henon and J. Meunier "Observation of First Order Transitions in Monolayers without Fluorescent Probes", *Thin Solid Films*, 210/ 211, p. 121, 1992.
- [10] Mare N. G. de mul and J. Adin Mann, Jr., "Determination of the thickness and optical properties of a langmuir film from the domain morphology by brewster angle microscope", *Langmuir.*, Vol. 14, No. 9, p. 2455, 1998.
- [11] N. Bloembergen, R. K. Chang, S. S. Jha, and C. H. Lee, "Optical second harmonic generation in reflection from media with inversion symmetry", *Physical Review*, Vol. 174, No. 3, p. 813, 1968.
- [12] P. Guyot Sionnest, H. Hsiung, and Y. R. Shen, "Surface polar ordering in a liquid crystal observed by optical second harmonic generation", *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 57, No. 23, p. 2963, 1986.
- [13] M. B. Feller, W. Chen, and Y. R. Shen, *Phys.*, "Investigation of surface induced alignment of liquid crystal molecules by optical second harmonic generation", *Rev. A*, Vol. 43, No. 12, p. 6778, 1991.