

UNTERSUCHUNG DES ZUSAMMENHANGES ZWISCHEN ABSORPTIONS- UND POLARISATIONSSPEKTRUM EINER FLUORESZIERENDEN MORINVERBINDUNG

Von I. KETSKEMÉTY, N. MAREK und B. SÁRKÁNY

Institut für Experimentalphysik der Universität Szeged

(Eingegangen am 15. März 1958)

Es wird die Frage der Bestimmung von wahren Polarisationspektren besprochen. Für den Begriff des wahren Polarisationspektrums wird dabei eine neue Definition empfohlen, die die eventuellen Veränderungen des Absorptionsspektrums der zu untersuchenden Lösung bei einer Viskositätserhöhung in Betracht zieht. Die Methode wird im Falle des Al-Morins angewandt.

§ 1. Einleitung

Der Polarisationsgrad p des Fluoreszenzlichtes von Lösungen hängt bekanntlich im allgemeinen von der Wellenlänge λ des erregenden Lichtes ab [1]. Diese Abhängigkeit ist dabei für die gegebene Lösung — oder besser für den gelösten Stoff — charakteristisch, und daher kann man nach FEOFILOW über ein *Polarisationsspektrum* des fluoreszierenden Stoffes sprechen [2]. Als eigentliches Polarisationspektrum $p_0(\lambda)$ eines fluoreszierenden Stoffes wird nun meistens nicht die auf eine gegebene Konzentration c und Viskosität η sich beziehende Funktion $p(\lambda, c, \eta)$ — die gelegentlich ebenfalls „Polarisationspektrum“ genannt wird — sondern die Grenzfunktion

$$p_0(\lambda) = \lim_{\substack{c \rightarrow 0 \\ \eta \rightarrow \infty}} p(\lambda, c, \eta) \quad (1)$$

betrachtet, die nach experimentellen Erfahrungen in engem Zusammenhang mit dem Absorptionsspektrum des gelösten Stoffes steht. Es zeigt sich nämlich, daß $p_0(\lambda)$ bei Stoffen, deren einzelne Absorptionsbanden sich nicht oder nur wenig überlappen, im Spektralgebiete je einer Absorptionsbande konstant ist d. h. $p_0(\lambda)$ annähernd die Form einer Treppenfunktion hat. (Dies ist z. B. bei den ersten drei langwelligen Absorptionsbanden des Na-Fluoresceins der Fall.) Nach der FEOFILOWschen Auffassung läßt sich ein solches Polarisationspektrum derart interpretieren, daß den einzelnen Absorptions-Elektronenübergängen je ein im molekülfesten Koordinatensystem fixierter Absorptionsoszillator zugeordnet wird, wobei die Richtung des i -ten Oszillators mit der des ebenfalls molekülfesten Emissionsoszillators den Winkel

$$\alpha_i = \arcsin \sqrt{\frac{2-4p_i}{3-p_i}} \quad (2)$$

bildet, wenn p_i den zur i -ten Absorptionsbande gehörenden Wert von $p_0(\lambda)$ bedeutet.

Obwohl die Untersuchungen von Polarisationspektren — besonders die von FEOFILOW — wertvolle Beiträge zur Klärung einiger Fragen bezüglich der Deutung von Absorptionsspektren geliefert haben, sollen die bisher gewonnenen Resultate mit Hilfe der moderneren photoelektrischen Meßtechnik nachgeprüft und auf Grund der inzwischen wesentlich weiterentwickelten Theorie der Fluoreszenzpolarisation verfeinert werden. In der vorliegenden Arbeit wird zum Ziel gesetzt, die hinsichtlich der Auswertung von Polarisationspektren wichtigen neueren Ergebnisse der Theorie der Fluoreszenzpolarisation kurz zusammenzufassen, einige Bemerkungen hinzuzufügen und danach die FEOFILOWSche Methode durch unsere am Al-Morin durchgeführten Untersuchungen zu illustrieren.

§ 2. Auswertung von unmittelbar gemessenen Polarisationspektren

Bei der rechnerischen Bestimmung von $p_0(\lambda)$ aus den für verschiedene η und c gewonnenen Polarisationspektren $p(\lambda, c, \eta)$ kann in erster Näherung die empirisch gefundene SWESCHNIKOW—FEOFILOWSche Beziehung

$$\frac{1}{p} = \frac{1}{p_0} + \left(\frac{1}{p_0} - \frac{1}{3} \right) \frac{kT}{v\eta} \tau + Ac \quad (3)$$

zugrunde gelegt werden; dabei sind: $p_0 = p_0(\lambda)$, $p = p(\lambda, c, \eta)$, k die BOLTZMANNsche Konstante, T die absolute Temperatur, v das Volum des Moleküls des fluoreszierenden Stoffes, η die dynamische Viskosität der Lösung, τ die Abklingzeit der Fluoreszenz, A eine von η und c unabhängige Konstante und c die Konzentration (z. B. in Mol/l) [3]. Der Zusammenhang (3), nach dem sich die Rotations — bzw. Konzentrationsdepolarisation mittels eines nur von η bzw. eines nur von c abhängigen Gliedes beschreiben läßt, kann auf Grund der die streng regelmäßige Verteilung der Molekeln voraussetzenden WAWILOWSchen Theorie der Konzentrationsdepolarisation [4] exakt hergeleitet werden.² Es ergibt sich dann, daß in guter Näherung $A = \text{const.} \frac{1}{p_0} \frac{3-p_0}{3}$, d. h.

$$\frac{1}{p} - \frac{1}{3} = \left(\frac{1}{p_0} - \frac{1}{3} \right) \left(1 + \frac{kT}{v\eta} \tau + ac \right) \quad (4)$$

ist, wobei a eine für die Wahrscheinlichkeit der Energiewanderung charakteristische Konstante bedeutet. Die Beziehung (4) ist nach der WAWILOWSchen Theorie nur für genügend kleine Konzentrationen gültig, bei denen noch keine Konzentrationslöschung auftritt. Hinsichtlich der Gültigkeit von (4) wird eine stärkere Einschränkung für c von der die statistischen Schwankungen der Molekülabstände in Betracht ziehenden JABLONSKISchen Theorie [5] geliefert, nach der bei geringen Konzentrationen

$$\frac{1}{p'_0} - \frac{1}{3} = \left(\frac{1}{p_0} - \frac{1}{3} \right) \frac{1 + 2bc}{1 + \frac{4}{3}bc} \quad (5)$$

² Die langwierige Herleitung soll hier nicht behandelt werden.

gilt, wobei $p'_0 = \lim_{\eta \rightarrow \infty} p$ ist, und b eine von c unabhängige Konstante bedeutet.

(5) geht für sehr kleine Werte von bc in die Beziehung

$$\frac{1}{p'_0} - \frac{1}{3} = \left(\frac{1}{p_0} - \frac{1}{3} \right) \left(1 + \frac{2}{3} bc \right) \quad (5a)$$

über, und der Vergleich von (4) mit (5) bzw. (5a) zeigt, daß (4) *höchstens* für $bc \ll 1$ streng gelten kann. (Die unter Anwendung stärkerer vereinfachender Annahmen hergeleitete Formel von FÖRSTER [6] und die von GALANIN [7] führen zu einem ähnlichen Resultat.) Obwohl also die JABLONSKISCHE Theorie nur für den Fall der unendlich großen Viskosität ausgearbeitet wurde, kann auf Grund derselben die Folgerung gezogen werden, daß die Extrapolation von p für $c \rightarrow 0$ auf Grund der empirischen Beziehung (4) unter Verwendung solcher Versuchsdaten durchgeführt werden muß, für die die bei (5a) erwähnte Bedingung $bc \ll 1$ erfüllt ist.

Von experimentellem Standpunkt aus scheint es übrigens am günstigsten zu sein, wenn man bei Bestimmung von $p_0(\lambda)$ Lösungen mit einer so kleinen Konzentration c anwendet, daß $p(\lambda, c, \eta)$ bei einem festen Wert von η innerhalb der Fehlergrenze etwa mit $p(\lambda, 0, 1c, \eta)$ übereinstimmt. Der in diesem Falle gemessene Polarisationsgrad $p'(\lambda, \eta)$ ($= p(\lambda, 0, \eta)$) muß rechnerisch nur für $\eta = \infty$ extrapoliert werden. Diese Extrapolation ist auf Grund von (4) — wegen der linearen Beziehung zwischen $\frac{1}{p}$ und $\frac{1}{\eta}$ — prinzipiell sehr einfach, in verschiedenen konkreten Fällen können aber Schwierigkeiten auftreten. Die erwähnte Linearität sowie die Gleichungen (3) und (4) gelten nämlich nur dann, wenn die durch (3) definierte Größe p_0 von der Viskosität unabhängig, d. h. mit dem durch (1) definierten Grenzwert identisch ist (was stillschweigend bei (3) vorausgesetzt wurde). In diesem Falle muß

$$p_0 \equiv \lim_{\eta \rightarrow \infty} p' = \lim_{\tau \rightarrow 0} p' \quad (6)$$

sein, wobei der an der rechten Seite stehende Grenzwert prinzipiell mittelst Anwendung eines rein dynamisch wirkenden Löschstoffes auch empirisch bestimmt werden kann. Die Gültigkeit von (6) geht aber verloren, wenn bei einer starken Überlappung der einzelnen Absorptionsbanden die Vergrößerung der Viskosität (meistens durch Erhöhung der Glycerinkonzentration der Lösung) auf die Form und Intensität der einzelnen Absorptionsbanden verschiedene Wirkungen ausübt und dadurch den Wert von $\lim_{\tau \rightarrow 0} p'$ verändert.

Bei einem solchen fluoreszierenden Stoff ist es naheliegend, als wahres Polarisationspektrum nicht die nur mittels einer schwierigen Extrapolation bestimmbare Funktion $p_0(\lambda)$ (s. Gl. (1)) sondern die Funktion

$$P(\lambda, \eta) = \lim_{\tau \rightarrow 0} p'(\lambda, \eta) \quad (7)$$

zu betrachten, die sich rechnerisch auf Grund der PERRIN—LEWSCHINSCHEN Gleichung (Gl. (3) mit $c = 0$) folgendermaßen bestimmen läßt.

Bei einer Erregungswellenlänge λ_0 im Spektralbereich der längstwelligen Absorptionsbande mißt man erstens p' im Falle zweier genügend verdünnter

Lösungen mit der Viskosität η_1 bzw. η_2 . Da die PERRIN—LEWSCHINSche Beziehung für diesen Wellenlängenbereich gültig ist (keine Überlappung!),

kann die Größe $K = \frac{kT}{v} \tau$ auf Grund derselben aus $p'(\lambda_0, \eta_1)$ und $p'(\lambda_0, \eta_2)$ berechnet werden. Nimmt man nun das Polarisationspektrum $p'(\lambda, \eta)$ bei einer bekannten Viskosität η auf, so ergibt sich $P(\lambda, \eta)$ — ebenfalls auf Grund der PERRIN—LEWSCHINSchen Beziehung — durch die Formel

$$P(\lambda, \eta) = p'(\lambda, \eta) \frac{1 + K/\eta}{1 + \frac{1}{3} K/\eta \cdot p'(\lambda, \eta)}, \quad (8)$$

deren Gültigkeit aus der Tatsache folgt, daß τ in der erwähnten Beziehung nur in der Form τ/η auftritt. *Im folgenden werden wir unter dem „wahren“ Polarisationspektrum eines fluoreszierenden Stoffes in einem gegebenen Lösungsmittel der Viskosität η die nach (8) zu berechnende Funktion $P(\lambda, \eta)$ verstehen.* Das so definierte Polarisationspektrum ist natürlich mit dem Absorptionsspektrum der betreffenden Lösung (der Viskosität η) zu vergleichen.

Bei der experimentellen Bestimmung und Auswertung von Polarisationspektren muß man im allgemeinen die depolarisierende Wirkung der Sekundärfluoreszenz in Betracht ziehen [8]; $p(\lambda, c, \eta)$ und $p'(\lambda, \eta)$ sollen die auf Sekundärfluoreszenz schon korrigierten Polarisationspektren bezeichnen. Im Falle einiger genügend stark fluoreszierenden Lösungen können dabei die Konzentration und die Schichtdicke so vermindert werden, daß die Sekundärfluoreszenz nur eine vernachlässigbare Wirkung ausübt, die zur Messung gelangenden Fluoreszenzstrahlen aber noch immer eine hinreichende Intensität haben (s. den experimentellen Teil).

Es sei schließlich darauf hingewiesen, daß zur Untersuchung des Zusammenhanges zwischen dem wahren Polarisationspektrum und dem Absorptionsspektrum der Lösung das folgende Verfahren geeignet zu sein scheint.

Man zerlegt — näherungsweise — das Absorptionsspektrum $\varepsilon(\lambda)$ in eine Summe von GAUSSschen Kurven $G_i(\lambda)$,

$$\varepsilon(\lambda) = \sum_{i=1}^n G_i(\lambda), \quad (9)$$

derart, daß die Anzahl n derselben gleich der auf Grund des Verlaufes von $P(\lambda, \eta)$ bestimmbaren Anzahl der im Absorptionsspektrum auftretenden Elektronenbanden sei. Haben die einzelnen Absorptionsbanden in der Tat annähernd die Form je einer GAUSSschen Kurve, so soll $P(\lambda, \eta)$ laut der in § 1 Gesagten durch die Beziehung

$$P(\lambda, \eta) = \frac{\sum P_i G_i(\lambda)}{\varepsilon(\lambda)} \quad (10)$$

berechnet werden, wobei die geeignet zu wählenden Zahlen P_i als die zu den einzelnen Elektronenübergängen gehörenden Polarisationsgrade angesehen werden können.

§ 3. Experimentelles

Zur Untersuchung von Polarisationspektren haben wir eine photoelektrische Meßeinrichtung zusammengebaut, die aus einem Polarisationsmeßapparat des WILLE—SPEKTOROWSchen Typs und aus einem, zur Herstellung des monochromatischen Erregungslichtes dienenden Monochromator mit großer linearer Dispersion bestand. Der Polarisationsmeßapparat war im wesentlichen dem in [9] beschriebenen ähnlich, jedoch wurde jetzt eine longitudinale Beobachtung statt einer transversalen angewandt, damit die Verhältnisse hinsichtlich der Berücksichtigung der depolarisierenden Wirkung der Sekundärfluoreszenz günstiger sind [8]. Als Monochromator wurde ein Quarzspektrograph „Hilger-Medium“ derart verwendet, daß sein Kassettenhalter durch ein verschiebbares System — bestehend aus einem Spalt S_1 , einer beweglichen Linse und einer ebenfalls beweglichen Xenon- oder Quecksilberhöchstdrucklampe — ersetzt wurde.

Somit funktionierte der ursprüngliche Spalt des Spektrographen als ein Austrittsspalt S_2 . Die Lage s von S_1 — die an einer Skala abzulesen ist — wurde mit Hilfe eines großen Steinheilschen Spektrographen (GH. Typ B, mit zwei Quarzprismen) auf Wellenlängen geeicht. Das Spektrum des aus S_2 austretenden Lichtes wurde dabei für die einzelnen Werte von s und für verschiedene Öffnungen d von S_1 und S_2 photographisch aufgenommen, und so ergaben sich die Eichungskurven $\lambda = \lambda(s)$ und $\Delta\lambda = \Delta\lambda(d, \lambda)$. Bei den Polarisationsmessungen betrug die Halbwertsbandbreite $\Delta\lambda$ durchwegs 5 m μ . Zur Eliminierung des im Monochromator zustandekommenden Streulichtes dienten Schott-Gläser.

Die Bestimmung der Absorptions- und Emissionsspektren erfolgte mit der in [10] beschriebenen photoelektrischen Methode.

Die zu den Untersuchungen verwendeten Al-Morin-Lösungen wurden unter Benützung eines Morin-Präparats der Qualität p. a. (Chinoin) und eines durch Sublimation gereinigten, wasserfreien $AlCl_3$ -Präparats hergestellt. Als Lösungsmittel diente Äthylalkohol bzw. ein Gemisch von Äthylalkohol und Glycerin. Bei den Vorversuchen zeigte sich, daß das Absorptionsspektrum des zu untersuchenden Komplexes in einem neutralen Lösungsmittel nicht reproduzierbar ist; darum haben die untersuchten Lösungen auch Essigsäure in einer Konzentration von 0,01 cm³/cm³ enthalten. Das Al-Morin weist unter solchen Bedingungen eine merkliche Dissoziation auf, infolgedessen war es zur Bestimmung des Absorptionsspektrums des Al-Morins nötig, eine Reihe von Absorptionsspektren mit konstanter Morin-Konzentration ($4 \cdot 10^{-5}$ Mol/l) aber mit zunehmendem $AlCl_3$ -Gehalt aufzunehmen. In Fig. 1 sind die so erhaltenen Spektren dargestellt; die Kurve 1 bezieht sich auf die reine Morin-Lösung (ohne $AlCl_3$), die Kurven 2 bis 7 dagegen zeigen die Absorptionsspektren der Lösungen mit den $AlCl_3$ -Konzentrationen $c_2 = 4 \cdot 10^{-6}$, $c_3 = 1,2 \cdot 10^{-5}$, $c_4 = 3,6 \cdot 10^{-5}$, $c_5 = 1,08 \cdot 10^{-4}$, $c_6 = 3,64 \cdot 10^{-4}$ und $c_7 = 9,90 \cdot 10^{-4}$ Mol/l. Wie ersichtlich ist, treten drei isobestische Punkte auf. Die Kurven 2—6 lassen sich interpretieren, indem man annimmt, daß Kurve 7 das Spektrum der reinen Al-Morin-Lösung darstellt und in den Fällen 2—6 eine — dem Dissoziationsgrad entsprechende — Menge des freien Morins vorhanden ist.

Das wahre Fluoreszenzspektrum des Al-Morins ist in Fig. 2 dargestellt. Es stimmt beinahe mit dem von CH. WHITE und Mitarbeitern veröffentlichten Spektrum [11] überein.

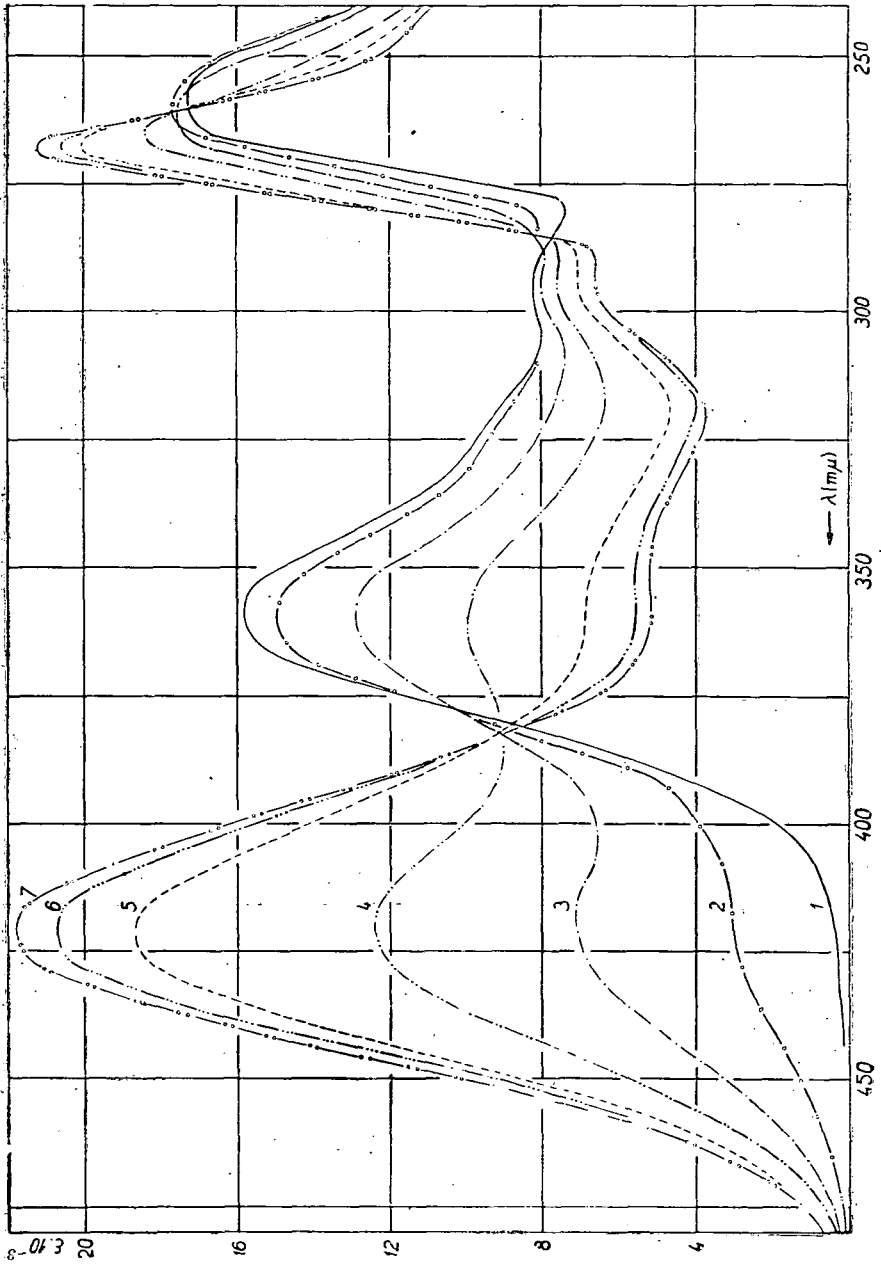


Fig. 1

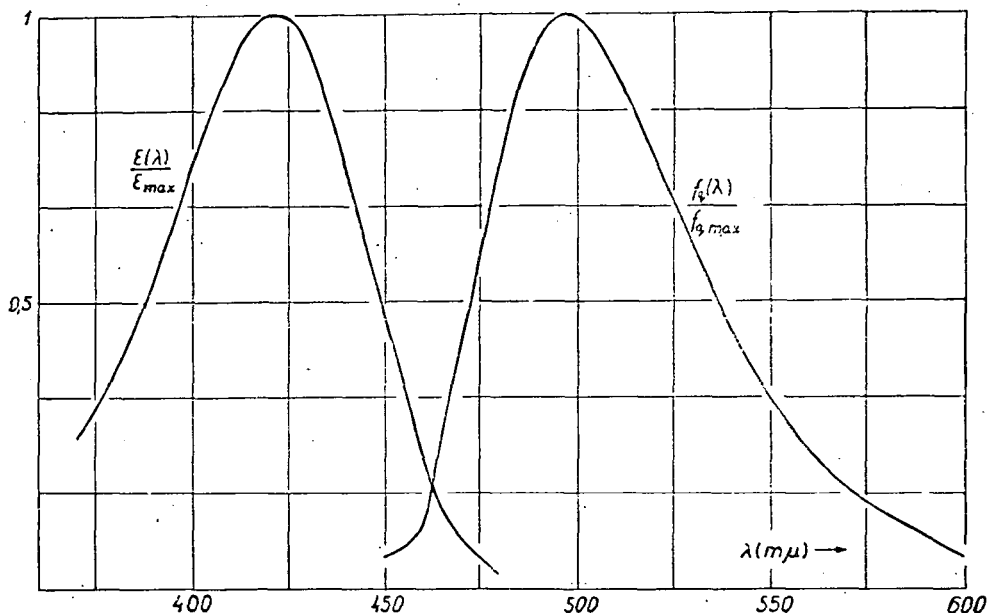


Fig. 2

In Anbetracht der spektralen Verteilung der Fluoreszenz des Al-Morins schien es am günstigsten, als gekreuztes Filter ein Schott-Glas VG 9 in Verbindung mit einem VG 8-Filter zu benutzen.

Das Polarisationspektrum wurde unter Anwendung von Al-Morin Lösungen der Morinkonzentration $4 \cdot 10^{-4}$ Mol/l und der $AlCl_3$ -Konzentration $4 \cdot 10^{-4}$ Mol/l bei $t = 30^\circ C$ untersucht. Als Lösungsmittel wurden dabei Gemische von Äthylalkohol und Glycerin, mit dem Glyceringehalt von 50 bzw. 91 Volumenprozenten verwendet; in beiden Fällen haben wir das Polarisationspektrum von 260 bis 440 $m\mu$ aufgenommen. Es ergab sich, daß Gl. (6) beim Al-Morin nicht erfüllt wird, was mit der Tatsache, daß das Absorptionsspektrum der Lösung mit 91%-igem Glyceringehalt von dem Spektrum der alkoholischen Lösung merklich abweicht, in Einklang zu stehen scheint.

Die bei den Polarisationsmessungen verwendete Al-Morin-Konzentration $c (= 4 \cdot 10^{-4}$ Mol/l) erwies sich hinsichtlich der Bestimmung von P als hinreichend klein; der gemessene Polarisationsgrad für c stimmte nach den Kontrollversuchen im Falle einer Küvette der Dicke 0,1 cm und der Erregungswellenlänge 436 $m\mu$ mit dem für 0,1 c erhaltenen [s. die bei (7) Gasagten] innerhalb der Fehlergrenze überein. Die Messung der Polarisationspektren $p'(\lambda, \eta)$ wurde durchwegs unter Anwendung einer Küvette der Schichtdicke 0,405 cm (mit optisch inaktiven Quarzfenstern) durchgeführt. Die depolarisierende Wirkung der Sekundärfluoreszenz ist bei dieser Schichtdicke schon bemerkbar, sie betrug aber — wie es auf Grund der Resultate

unserer diesbezüglichen Versuche gefolgert werden konnte — höchstens einen Wert, der nicht größer als 2% des gemessenen Polarisationsgrads war. (Eine Verminderung der Schichtdicke, wodurch dieser Effekt eliminiert worden wäre, hätte den Meßfehler im ultravioletten Spektralbereich — wegen der kleinen Intensität des monochromatischen Erregungslichtes — wesentlich erhöht.) Mit Rücksicht darauf, daß der erwähnte, wegen der Sekundärfluoreszenz auftretende Fehler beinahe so groß wie der Meßfehler war, wurden die Resultate auf Sekundärfluoreszenz nicht korrigiert, d. h. wurde das unmittelbar gemessene Polarisationspektrum als $p'(\lambda, \eta)$ angesehen.

Zur Untersuchung des Zusammenhanges zwischen Absorptions- und Polarisationspektrum schien es zweckmäßig, das wahre Polarisationspektrum

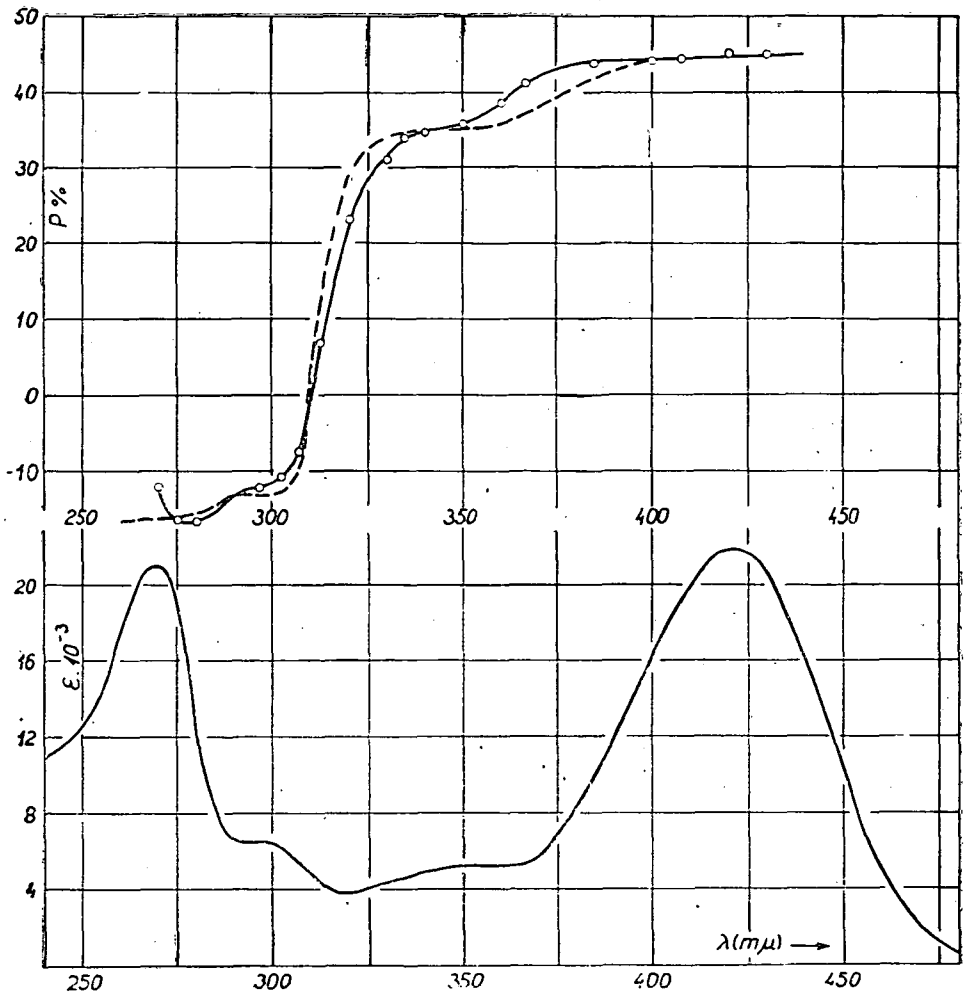


Fig. 3

P für die Lösung mit dem Glyceringehalt von 50 Volumenprozenten zu bestimmen. Das Absorptionsspektrum dieser Lösung ist nämlich dem der alkoholischen Lösung sehr ähnlich; die feststellbare kleine Abweichung weist unseres Erachtens darauf hin, daß — infolge der Anwesenheit des Glycerins — eine Dissoziation des Al-Morins auftritt. (Diese Annahme konnte durch Vergleich des Absorptionsspektrums dieser glycerinischen Lösung mit den Kurven der Fig. 1 unterstützt werden.) Die Konstante K [s. Gl. (8)] ergab sich zu $K=0,110$ Poise; das damit berechnete Polarisationspektrum P sowie das Absorptionsspektrum sind in Fig. 3 dargestellt. Letzteres läßt sich mit einem maximalen Fehler von 10% in die Summe

$$\varepsilon(\lambda) = \varepsilon_{\max}(e^{-0,000937(\lambda-421,5)^2} + 0,233e^{-0,000456(\lambda-348,5)^2} + 0,205e^{-0,000666(\lambda-297,5)^2} + 0,957e^{-0,00524(\lambda-270,0)^2}) \quad (10)$$

von GAUSSschen Kurven zerlegen (λ in $m\mu$) und die Anwendung von (9) liefert für die vier Absorptionsbanden (mit den Maxima bei $\lambda_1=421,5$, $\lambda_2=348,5$, $\lambda_3=297,5$, $\lambda_4=270,0$ $m\mu$) die Polarisationsgrade der Reihe nach: $P_1=0,43$; $P_2=0,34$; $P_3=-0,27$; $P_4=-0,17$.³ Das mit diesen Werten berechnete Polarisationspektrum (in Fig. 3 gestrichelt) hat einen dem des gemessenen ähnlichen Verlauf.

Obwohl sich auf Grund der hier besprochenen Resultate allein noch keine näheren Folgerungen bezüglich der Struktur und des Elektronensystems des Moleküls des untersuchten Komplexes ziehen lassen, doch kann man von ihnen bei einem eingehenden Studium dieses Elektronensystems — z. B. unter Verwendung des Elektronengasmodells [12] — wohl Gebrauch machen.

* * *

Auch an dieser Stelle möchten die Verfasser Herrn Prof. Dr. A. BUDÓ, dem Direktor des Instituts für seine wertvollen Ratschläge und sein beständiges Interesse ihren besten Dank aussprechen.

Literatur

- [1] Lewschin, W. L.: Z. Phys. 26, 274 (1924).
- Fröhlich, P.: Z. Phys. 35, 193 (1925).
- Wawilow, S. I.: Z. Phys. 55, 690 (1929).
- [2] Феофилов, П. П.: Успехи физ. наук 36, 417 (1948).
- [3] Феофилов, П. П., Б. Я. Свешников: ЖЭТФ 10, 1372 (1940).
- [4] Васильев, С. И.: Микроструктура света, (Москва, 1950), S. 157.
- [5] Jabłoński, A.: Acta Phys. Polon. 14, 295 (1955).
- [6] Förster, Th.: Fluoreszenz Organischer Verbindungen (Vandenhoeck und Ruprecht) S. 178.
- [7] Галанин, М. Д.: ЖЭТФ 23, 485 (1955).
- [8] Budó, A., I. Ketskeméty, E. Salkovits und L. Gargya: Acta Phys. Hung. 8, 181 (1957).
- [9] Ketskeméty, I., L. Szalay: Acta Phys. Hung. 5, 305 (1955).
- [10] Dombi, J., R. Horvai: Acta Phys. et Chem. Szeged, 2, 9 (1956).
- [11] White, Ch. E., D. E. Hoffman, J. S. Magee: Spectrochimica Acta 9, 105 (1957).
- [12] Laffitte, L.: C. R. Acad. Sci. 235, 36 (1952).
- C. R. Acad. Sci. 236, 680 (1953).

³ Die dazu gehörenden Werte von α_i (vgl. Gl. (2)) sind: $\alpha_1=19^\circ$, $\alpha_2=30^\circ$, $\alpha_3=76^\circ$, $\alpha_4=67^\circ$.