

## 228. Über den Photodichroismus fester Carotinoid-Lösungen II<sup>1)</sup>

von Werner Kuhn und Robert Landolt †.

(8. VIII. 51.)

Im voranstehenden ersten Teil dieser Arbeit wurde gezeigt, dass bei Bestrahlung von mit Carotinoiden angefärbten Polystyrolfolien mit polarisiertem Lichte ein Photodichroismus auftritt, welcher sich sowohl über das sichtbare Spektralgebiet (Hauptabsorptionsbande der Carotinoide), als auch über das nahe Ultraviolett (Gebiet des sogenannten „cis-peak“ und anschliessende dritte Absorptionsbande) erstreckt.

Auf Grund theoretischer Vorstellungen, welche im ersten Teil dieser Arbeit beschrieben sind, hätte man einen innerhalb der Hauptabsorptionsbande konstanten relativen Dichroismus und beim Übergang von der Hauptbande zu dem bei 3700 Å gelegenen sogenannten cis-peak eine Umkehr im Vorzeichen des Dichroismus erwartet. Im Gegensatz hierzu erwies sich erstens der beobachtete Photodichroismus im Gebiet der Hauptbande als nicht konstant. Er besitzt ein ausgesprochenes Maximum bei einer Wellenlänge, die ungefähr mit der des Erregungslichtes übereinstimmt, und sinkt bei Wellenlängen, die von der des Erregungslichtes verschieden sind, rasch auf Null ab. Zweitens wurde ein Vorzeichenwechsel des Dichroismus beim Übergang von der Hauptbande zum cis-peak nicht beobachtet. Übereinstimmung mit den in der Einleitung von Teil I entwickelten Vorstellungen ist nur insofern vorhanden, als der beobachtete Dichroismus bei der Wellenlänge des Erregungslichtes stets negativ war.

Es soll nun in diesem zweiten Teil unternommen werden, die Änderungen zu finden, welche wir an den in Teil I beschriebenen Vorstellungen über das Streumoment der Carotinoid-Absorptionsbanden vornehmen müssen, um eine Übereinstimmung mit den experimentellen Befunden zu erzielen. Zu diesem Zwecke sollen die in Teil I beschriebenen Ergebnisse der Reihe nach unter verschiedenen Gesichtspunkten besprochen werden.

### 1. Betrag des relativen Dichroismus.

Schon der Betrag des beobachteten relativen Dichroismus befindet sich in Widerspruch mit dem, was man erwarten müsste, wenn in

<sup>1)</sup> I. Teil: *R. Landolt & W. Kuhn, Helv. 34*, 1900 (1951).

der Hauptbande der Carotinoide, die keinen cis-peak aufweisen (Fig. 5, 6 und 9 von Teil I), ein linearer Resonator vorliegen würde. Der relative Dichroismus wäre, wenn der Absorptionsbande ein in bestimmter Richtung schwingendes Streumoment zuzuordnen wäre, in dem Zeitpunkt, in welchem der absolute Dichroismus sein Maximum erreicht, etwa gleich 1,2. Die grössten an den mit Carotinoiden gefärbten Folien in dem genannten Zeitpunkte gefundenen Werte des relativen Dichroismus sind ungefähr gleich 5 bis  $9 \cdot 10^{-2}$ , also wesentlich kleiner als der im Idealfalle zu erwartende Wert.

## 2. Der relative Dichroismus ist am grössten für Wellenlängen in der Nähe des Erregungslichtes.

Besonders auffallend sind die Abweichungen vom zunächst erwarteten Verhalten bei der Abhängigkeit des beobachteten Dichroismus von der Wellenlänge. Schon bei Figur 5 haben wir festgestellt, dass der relative Dichroismus nach Bestrahlung mit Licht einer bestimmten Wellenlänge ( $\lambda = 4340 \text{ \AA}$ ) innerhalb der Hauptbande durchaus nicht konstant ist, sondern dass er bei einer Wellenlänge, die etwas kürzer als die des Erregungslichtes ist (bei  $\lambda = 4200 \text{ \AA}$ ), ein Maximum hat. Ähnliches lässt sich bei allen weiteren Kurven feststellen, gleichgültig ob es sich um reine, kristallisierte Substanzen ohne cis-peak ( $\beta$ -Carotin Fig. 5, Lycopin Fig. 8) oder mit cis-peak (Neo- $\beta$ -Carotin U, Fig. 7) oder um Gemische von cis- und trans-Isomeren (Lycopin mit cis-peak, Fig. 9, 10, 11) handelt. Es muss daraus der Schluss gezogen werden, dass die Orientierung und Lokalisierung des Streumomentes relativ zum Molekelgerüst für die verschiedenen der Hauptbande der Carotinoide angehörenden Wellenlängen durchaus nicht konstant ist. Wäre der orientierende Vektor innerhalb der Hauptbande konstant, so müsste bei einer Gesamtheit von Molekeln, bei welchen die Richtungsverteilung der Molekelgerüste irgendwie festgelegt ist, ein innerhalb der Hauptbande konstanter relativer Dichroismus resultieren. Man könnte an die Erklärung denken, dass die Molekelachsen im festen Polystyrol nicht so gut ausgerichtet sind, indem sie beim Erstarren der Folie durch das Einbettungsmedium mehr oder weniger statistisch verbogen werden. Man erkennt aber, dass eine Verbiegung des Gerüstes wohl die (vorstehend unter Ziffer 1 erwähnte) Tatsache erklären könnte, dass der Wert des relativen Dichroismus niedriger ausfällt als bei streng linearem Streumoment erwartet würde, dass indessen die Verbiegung des Gerüstes die Veränderlichkeit des relativen Dichroismus innerhalb der Hauptbande nicht deutet. Auch bei verbogenem und festgehaltenem Gerüst müsste der relative Dichroismus für alle Wellenlängen, für welche der orientierende Vektor derselbe ist, genau übereinstimmen.

### 3. Die relative Ausbleichung ist in allen Teilen des Spektrums in grober Näherung dieselbe.

Während der absolute und relative Dichroismus rasch abnimmt, wenn wir zu Spektralbereichen übergehen, welche von der Wellenlänge des Erregungslights verschieden sind, ist die Ausbleichung nicht auf die Wellenlänge des Erregungslights beschränkt, sondern es ist das Verhältnis  $E_{\text{unbestr.}}/E_{\text{bestr.}}$  im Bereich der gesamten Hauptbande, sowie im Bereich des cis-peak (wenn ein solcher vorhanden ist) und in der UV.-Bande bei 2900 Å einigermassen konstant (Kurve 4 der Fig. 5 a, 6 a, 7 a, 8 a, 9 a, 10 a, 11 a). Änderungen im Quotienten  $E_{\text{unbestr.}}/E_{\text{bestr.}}$  mit der Wellenlänge bis zu 30 oder 50 % kommen zwar durchaus vor, doch sind sie im Vergleich zu den Veränderungen, welche der relative Dichroismus erfährt, geringfügig. Es bedeutet dies, dass eine mit Carotinoiden angefärbte Folie für Wellenlängen, welche von der Wellenlänge des Erregungslichtes weit entfernt liegen, undichroitisch ausgebleicht wird, während sie für die Wellenlängen des Erregungslichtes etwa im selben Masse, gleichzeitig aber dichroitisch ausgebleicht wird. Die Feststellung, dass durch Bestrahlung der Folie mit einer Wellenlänge  $\lambda_1$  (z.B.  $\lambda = 4340 \text{ Å}$  im Falle von Fig. 5) eine Ausbleichung nicht nur für  $\lambda_1$ , sondern in praktisch genommen demselben Ausmaße in der gesamten Hauptbande usw. stattfindet, zeigt, dass die Vernichtung des für die Wellenlänge  $\lambda = 4340 \text{ Å}$  verantwortlichen Absorptionsmechanismus zwangsläufig auch die Vernichtung der für die übrigen Teile der Absorptionskurve verantwortlichen Absorptionsmechanismen in sich schliesst. Es würde, um die Beschränkung des Dichroismus auf die nahe Umgebung der Wellenlänge des Erregungslichtes zu erklären, nicht angehen anzunehmen, dass gewisse vorgegebene Moleküle hauptsächlich die Wellenlänge  $\lambda_1$  absorbieren und dass für andere Teile des Carotinoid-Spektrums andere Molekellindividuen verantwortlich seien und dass bei Bestrahlung mit  $\lambda_1$  nur die im Gebiete  $\lambda_1$  absorbierenden Moleküle ausgebleicht werden. Wenn solches der Fall wäre, müsste sich bei Bestrahlung mit  $\lambda_1$  sowohl der Dichroismus als auch die Ausbleichung auf die Umgebung von  $\lambda_1$  beschränken. Das ist nicht der Fall. Die Moleküle, welche  $\lambda_1$  absorbieren, sprechen gleichzeitig auf alle übrigen Wellenlängen des Carotinoid-Spektrums an. Die Unversehrtheit der Molekelle bleibt bei Bestrahlung mit monochromatischem Licht entweder als Ganzes und für alle Absorptionsmechanismen erhalten, oder sie geht als Ganzes, ebenfalls für alle Absorptionsmechanismen, verloren.

### 4. Fehlen eines Vorzeichenwechsels im Dichroismus beim Übergang von der Hauptbande zum cis-peak.

Auf Grund der in der Einleitung besprochenen Überlegungen wäre zu erwarten gewesen, dass bei Substanzen, welche einen cis-peak zei-

gen, beim Übergang von der Hauptbande zum cis-peak ein Wechsel im Vorzeichen des Dichroismus auftreten würde und ein Verschwinden des Dichroismus in dem Gebiet, in welchem sich Hauptbande und cis-peak überlappen. Ein Vorzeichenwechsel beim Übergang von der Hauptbande zum cis-peak ist in Wirklichkeit in keinem Falle beobachtet worden. Im Falle von Neo- $\beta$ -Carotin U (Fig. 7) hat der relative Dichroismus sogar sein Maximum im Überlappungsgebiet von Hauptbande und cis-peak, also an der Stelle, wo er nach der Voraussage gleich Null werden sollte. Da es sich bei Neo- $\beta$ -Carotin U um eine einheitliche Substanz handelt, ist es nicht möglich, das unerwartete Verhalten etwa durch Annahme eines Gemisches, dessen Komponenten sich verschieden verhalten würden, zu deuten.

Bei dem Versuche „Lycopin mit cis-peak“ (Fig. 9–11) liegt in der Folie ein Gemisch von Substanzmolekülen ohne cis-peak (alltrans-Konfiguration, die wir als Substanz O bezeichnen können) neben Substanz mit cis-peak (Molekülen mit teilweise cis-Konfiguration, die wir als Substanz C bezeichnen wollen) vor. Hier könnte man versuchen, die experimentellen Ergebnisse dadurch zu deuten, dass man den Substanzen O und C geeignete optische und photochemische Eigenschaften zuschreibt. Wir würden etwa annehmen, dass O nur die Hauptbande absorbiert, wobei in der ganzen Hauptbande die Schwingung längs der Molekelachse erfolgt, während die Substanz C den cis-peak mit Schwingungsrichtung senkrecht zur Molekelachse und daneben die Hauptbande schwächer als die Substanz O, aber mit Schwingungsrichtung ebenfalls längs der Molekelachse absorbiert.

Bestrahlen wir nun die Polystyrolfolie, in welcher alle Moleküle festgefroren sind, mit linear polarisiertem Licht, so werden die beiden Molekelsorten (C und O) vielleicht ungleich rasch, aber gleichzeitig orientiert ausgebleicht. Die Orientierungsrichtung braucht für die C- und die O-Moleküle nicht dieselbe zu sein; sie wird aber im gegebenen Falle für die C-Moleküle für sich und für die O-Moleküle für sich je eine konstante sein. Infolgedessen müsste jetzt im Bereich der cis-Bande, wo ja nur die C-Moleküle absorbieren, ein unter allen Umständen konstanter relativer Dichroismus auftreten, was aber, beispielsweise nach einer Bestrahlung mit gelbem bis blaugrünem Licht (Kurve 3 in Fig. 11b) nicht der Fall ist.

Erfolgte die Ausbleichung durch polarisiertes Licht, dessen Wellenlänge der cis-Bande entspricht (Fig. 10), so müssten nur C-Moleküle, aber keine O-Moleküle ausgebleicht werden. Entsprechend müsste der Dichroismus ausschließlich von C-Molekülen herrühren und somit im Gebiete des cis-peak umgekehrtes Vorzeichen wie im Gebiet der Hauptbande besitzen, was aber (Kurve 2 in Fig. 10b) ebenfalls nicht zutrifft.

Es würde ein weiterer Erklärungsversuch naheliegen mit der Annahme, dass vielleicht nur die C-Substanz ausgebleicht wird und dass der Dichroismus, den wir im Gebiete der Hauptbande beobachten, in Wirklichkeit von dem in die Hauptbande hineinragenden langwelligen Ende der cis-Bande herrührt. Dem widerspricht die Beobachtung, dass bei gleicher Art der Bestrahlung etwa in derselben Zeit annähernd derselbe absolute und relative Dichroismus im kurzweligen Bereich der Hauptbande auch dann auftritt, wenn z.B.  $\beta$ -Carotin, das keinen cis-peak besitzt, oder Lycopin ohne cis-peak bestrahlt wird (Fig. 5 u. 8).

## 5. Lokal bedingte Festlegung des orientierenden Vektors und der Absorptionsfrequenz der Molekel.

Es ist wahrscheinlich, dass die in Abschnitt 4 besprochenen Abweichungen vom erwarteten Verhalten mit den unter Ziffer 1 bis 3 besprochenen Erscheinungen zusammenhängen und mit diesen zu-

sammen ihre Deutung finden müssen. Nach 3) absorbiert jede Molekel das ganze Spektrum; nach 2) ist der relative Dichroismus innerhalb der Hauptbande nicht konstant, woraus folgt, dass der orientierende Vektor keine relativ zu einem normalen oder verzerrten Molekelgerüst konstante Orientierung und Lokalisierung besitzen kann. Der orientierende Vektor muss, bereits für Wellenlängen, die innerhalb der Hauptbande liegen, sehr verschieden sein. Er kann nicht für die gesamte Hauptbande durch das Molekelgerüst eindeutig und einheitlich bestimmt sein. Er muss für eine Wellenlänge  $\lambda_1$  an einem im Verhältnis zur Gesamt molekel kleinen Bereich des Molekelgerüstes, etwa bei  $y_1$  lokalisiert und zu diesem Teil des Molekelgerüstes orientiert sein, während der orientierende Vektor für eine entfernte, derselben Bande angehörende Wellenlänge  $\lambda_2$  an einem andern, ebenfalls kleinen Bereich  $y_2$  des Molekelgerüstes lokalisiert und zu jenem Teil des Gerüstes orientiert ist. Dabei müssen die bei  $y_1$  und  $y_2$  liegenden orientierenden Vektoren, wenn sie in der Molekel genügend weit voneinander getrennt sind, statistisch zueinander orientiert sein<sup>1)</sup>. Anders kann die Tatsache, dass bei polarisierter Bestrahlung mit  $\lambda_1$  eine orientierte Ausbleichung von  $\lambda_1$ , jedoch eine unorientierte Ausbleichung von  $\lambda_2$  erfolgt, kaum gedeutet werden. So erhalten wir insgesamt die Aussage, dass der orientierende Vektor sowohl für  $\lambda = 5000 \text{ \AA}$  als auch für  $\lambda = 4340 \text{ \AA}$  an der individuellen Carotinmolekel je genau festliegt, dass aber diese orientierenden Vektoren an derselben Molekel an verschiedenen Stellen und statistisch gegeneinander orientiert sind.

Es liegt jetzt nahe, diese Aussage mit der schon in Teil I angedeuteten Feststellung in Zusammenhang zu bringen, wonach sich die verschiedenen Teile beispielsweise der Hauptbande der Carotinoide in den Valenzschwingungen, welche der Änderung des Elektronenbindungs zustandes überlagert sind, unterscheiden. Dass diese dem Elektronensprung überlagerten Valenzschwingungen eine wichtige Rolle spielen, äussert sich u. a. darin, dass die photochemische Empfindlichkeit der Moleküle im kurzwelligen Teil der Hauptbande,

<sup>1)</sup> Wir betonen, dass sich die Unabhängigkeit des beispielsweise für  $\lambda = 5000 \text{ \AA}$  vorhandenen Absorptionsmechanismus von dem für  $\lambda = 4340 \text{ \AA}$  an derselben Molekel vorhandenen Mechanismus nur auf die für diese beiden Mechanismen geltenden orientierenden Vektoren bezieht. Hinsichtlich der Existenz dieser Mechanismen selber sind sie nach dem unter 3) Gesagten mit der Unversehrtheit der Molekel und zufolgedessen auch miteinander unlösbar verbunden.

Es wäre auch verfehlt anzunehmen, dass das Ausbleiben eines merklichen Dichroismus für  $\lambda = 5000 \text{ \AA}$  an einer linear mit  $\lambda = 4340 \text{ \AA}$  bestrahlten Folie etwa bedeuten würde, dass der orientierende Vektor für  $\lambda = 5000 \text{ \AA}$  an den in Polystyrol eingebetteten Carotinoidmolekülen am sich weniger gut festgelegt wäre. In der Tat können wir es durch Bestrahlung der Folie mit Licht, dessen Wellenlänge grösser als  $4340 \text{ \AA}$  ist, erreichen, dass der Dichroismus in Spektralgebieten, wo er vorher klein war, besonders gross wird.

wo erhebliche Energiemengen auf die Valenzschwingungen übertragen werden, um viele Größenordnungen grösser ist als im langwelligen Teil der Hauptbande. (Siehe Teil I, § 6). In der isolierten Molekel wären diese Valenzschwingungen simultane, hinsichtlich Amplitude und Phase festgelegte Bewegungen der sämtlichen zur Kette gehörenden Atome, wobei die höchsten Frequenzen bei denjenigen Normalschwingungen auftreten würden, bei denen je zwei in der Kette benachbarte C-Atome gegeneinander schwingen. Es ist nun, wie schon bemerkt wurde (Teil I, § 5), vorauszusehen, dass bei der in einem Lösungsmittel, insbesondere bei der in festem Polystyrol eingebetteten Carotinoidmolekel, die Phasenbeziehungen zwischen den in entfernten Teilen der Molekel stattfindenden Valenzschwingungen verloren gehen. So haben wir das Verschwinden der Unterteilung der Hauptbande in Einzelbanden beim Übergang zum festen Polystyrol als Einbettungsmedium (Fig. 12) dahin gedeutet, dass sogar die Frequenz einzelner Valenzschwingungen unter dem Einfluss von Molekülen des Einbettungsmediums merklich geändert wird. Es ist klar, dass diese Beeinflussung an einzelnen Stellen der Kette gross, an andern Stellen klein sein wird. Es liegt also der Grund dafür, dass z. B. genau die Wellenlänge 4340 Å absorbiert wird, darin, dass eine bestimmte lokale Valenzschwingung der Carotinoidmolekel unter dem Einfluss des Einbettungsmediums eine solche Frequenz erhält, dass bei der Überlagerung derselben mit der Änderung des Elektronenbindungszustandes die Wellenlänge 4340 Å zustande kommt. Das Auftreten einer Absorption bei genau 4340 Å wäre somit durch lokale Einflüsse des Einbettungsmediums bedingt; nur in einem beschränkten Bereich der Molekel kommt durch Superposition der von den C-Atomen ausgeführten Valenzschwingungen mit der in der Gesamt molekel stattfindenden Elektronenbewegung die Frequenz 4340 Å zustande. Durch diese lokale Bedingtheit des frequenzbestimmenden Vorgangs wird aber plausibel, dass auch der orientierende Vektor von  $\lambda = 4340$  Å lokal bedingt ist und ganz anders liegen kann als der orientierende Vektor, welcher z. B. für  $\lambda = 5000$  Å massgebend ist. Wenn wir die Zickzackstruktur der Carotinoidkette und gegebenenfalls eine gewisse Torsion um die Kettenrichtung als Achse berücksichtigen, so ist tatsächlich einzusehen, dass die Valenzschwingung, welche unter dem lokalen Einfluss des Einbettungsmediums beim Zustandekommen von  $\lambda = 4340$  Å beteiligt ist, ganz anders, d. h. statistisch zur Valenzschwingung orientiert sein kann, welche am Zustandekommen von  $\lambda = 5000$  Å beteiligt ist.

Es ist nun sofort einzusehen, dass die Annahme einer solchen lokal bedingten Festlegung des orientierenden Vektors und der genauen Absorptionsfrequenzen der Molekel die an den Carotinoidfolien gemachten Feststellungen von Ausbleichung und Dichroismus restlos erklärt.

Bei Bestrahlung mit in der x-Richtung schwingendem linear polarisiertem Licht, beispielsweise der Wellenlänge 4340 Å, werden diejenigen Carotinoidmolekülen vorzugsweise ausgebleicht, bei denen der für den Absorptionsmechanismus  $\lambda = 4340$  Å geltende orientierende Vektor in der x-Richtung liegt. Diejenigen Molekülen, bei denen der für  $\lambda = 4340$  Å geltende orientierende Vektor in der z-Richtung liegt, bleiben erhalten. Die nachfolgende Untersuchung des Dichroismus ist eine Untersuchung der dichroitischen Eigenschaften derjenigen Molekülen, bei welchen der für  $\lambda = 4340$  Å geltende orientierende Vektor in der z-Richtung liegt. Ist der orientierende Vektor z. B. für  $\lambda = 5000$  Å statistisch zu dem für  $\lambda = 4340$  Å orientiert, so ist es verständlich, dass bei  $\lambda = 5000$  Å wohl eine Ausbleichung aber kein Dichroismus festgestellt wird, und entsprechendes gilt, wenn wir von der der Hauptbande angehörenden Wellenlänge 4300 Å zu der dem cis-peak entsprechenden Wellenlänge 3700 Å übergehen. Bei einer Molekül, bei welcher der orientierende Vektor für  $\lambda = 4340$  Å in der z-Richtung liegt, ist tatsächlich kein Grund vorhanden, dass der orientierende Vektor für  $\lambda = 3700$  Å in der x-Richtung liege, wenn in derselben Molekül der orientierende Vektor für  $\lambda = 5000$  Å statistisch orientiert ist. Die Zickzackstruktur und die Bedingtheit des orientierenden Vektors durch die lokalen Valenzschwingungen haben also zur Folge, sowohl dass der relative Dichroismus nach Bestrahlung mit  $\lambda = 4340$  Å gleich Null wird, wenn wir eine Messung bei  $\lambda = 5000$  Å durchführen, als auch, dass ein Wechsel des Vorzeichens ausbleibt, wenn wir die Messung bei  $\lambda = 3700$  Å ausführen.

Durch die vorstehenden Untersuchungen wird somit die Tatsache der lokalen Bedingtheit des orientierenden Vektors in den Absorptionsbanden von Carotinoiden als neuer Effekt sichergestellt.

### Zusammenfassung.

Es werden die in Teil I beschriebenen experimentellen Befunde diskutiert, d.h. der Photodichroismus, welcher an mit Carotinoiden angefärbten Polystyrolfolien nach Bestrahlung mit linear polarisiertem Lichte auftritt. Im Gegensatz zu gewissen, auf Grund theoretischer Vorstellungen gehegten Erwartungen hatten jene Versuche insbesondere ergeben, dass innerhalb der Hauptabsorptionsbande kein konstanter relativer Dichroismus und beim Übergang von der Hauptbande zum sogenannten cis-peak ( $\lambda = 3700$  Å) keine Umkehr im Vorzeichen des Dichroismus eintritt. Die Beobachtungen hatten ein ausgesprochenes Maximum des relativen Dichroismus bei einer Wellenlänge, die ungefähr mit der des Erregungslichtes übereinstimmte, ergeben, und ein rasches Absinken des relativen Dichroismus bei Wellenlängen, welche von der des Erregungslichtes entfernt liegen. Im Gegensatz zum Photodichroismus war dabei die Ausbleichung nicht

auf die Umgebung des Erregungslichtes beschränkt, sie war im ganzen Spektrum ungefähr dieselbe.

Aus diesen Tatsachen ergibt sich 1., dass jede Molekel Träger des gesamten Absorptionsspektrums ist, dass aber 2. der orientierende Vektor für zwei verschiedene, z.B. der Hauptabsorptionsbande der Carotinoide angehörige Wellenlängen  $\lambda_1$  und  $\lambda_2$  ganz andersartig mit dem Molekelgerüst verknüpft und zum Molekelgerüst orientiert ist. Es ergibt sich, dass jedem einzelnen Teil der Bande, etwa das den Wellenlängen  $\lambda_1$  und  $\lambda_2$  entsprechende Streumoment, sowohl was die genaue Wellenlänge als auch was die Orientierung betrifft, je einem räumlich beschränkten, verschieden orientierten Teil des Molekelgerüstes zugeordnet werden muss. Modellmäßig hängt dies damit zusammen, dass zwar der Elektronensprung für die gesamte Absorptionsbande gemeinsam ist, dass sich aber die verschiedenen Teile, beispielsweise der Hauptabsorptionsbande, in den dem Elektronensprung überlagerten Valenzschwingungen unterscheiden und dass diese Valenzschwingungen, was die genaue Festlegung der Frequenz und deren Orientierung betrifft, von der lokalen Wechselwirkung mit dem Einbettungsmedium und von der lokalen Orientierung des Kohlenstoffgerüstes abhängen. Dies hat tatsächlich zur Folge, dass bei der Überlagerung dieser Valenzschwingungen mit dem Elektronensprung eine Absorptionsbande entsteht, bei welcher der Schwingungsvorgang, welcher einem schmalen, etwa bei  $\lambda_1$  liegenden Wellenbereich entspricht, durch die Wechselwirkung eines räumlich beschränkten Bezirkes der Carotinoidmolekel mit dem Einbettungsmedium und durch die räumliche Orientierung des entsprechenden beschränkten Teils des Kohlenstoffgerüstes der Molekel bestimmt wird.

Es wird gezeigt, dass diese Änderung der Vorstellungen vom Schwingungsbild der Absorptionsbanden gelöster, räumlich ausgedehnter konjugierter Systeme genügt, um die in Teil I beschriebenen Effekte bei der Ausbleichung fester Carotinoid-Lösungen zu interpretieren.

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Basel.

---