

**17.2. Emisné a absorpčné spektrá.** Ako už vieme z obsahu čl. 12.4, v prípade žiarenia vlnivej povahy slovo spektrum značí súbor obrazov štrbiny spektroskopu alebo spektrografu, vytvorený pomocou vlnení s rôznymi vlnovými dĺžkami, ktorý sa v spektroskope pozoruje len subjektívne, v spektrografe však sa zaznačuje na fotografickú dosku, alebo sa sleduje pomocou iných vhodných zariadení. Tzv. *emisné spektrum* vznikne rozkladom žiarenia vydávaného určitým svetelným zdrojom, ktoré dopadá priamo na štrbinu spektroskopu alebo spektrografu. Keď však do cesty žiarenia, najčastejšie bieleho svetla, vložíme nejaké viac alebo menej priehľadné hmotné prostredie, v ktorom sa časť žiarenia pohltí (absorbuje), a to v závislosti od vlnovej dĺžky obyčajne nerovnako, vznikne *spektrum*, ktoré sa nazýva *absorpčné*.

Väčšina svetelných zdrojov vydáva žiarenie zložené, ktoré možno považovať za superpozíciu väčšieho alebo menšieho počtu žiarení *monochromatických*, t. j. žiarení s určitou vlnovou dĺžkou. Vlnové dĺžky zastúpené v žiarení (alebo im zodpovedajúce kmitočty) a príslušné intenzity sú charakteristické pre látku, ktorá žiarenie vydáva, a pre jej fyzikálny stav. S ohľadom na možnosť rozkladu zloženého žiarenia hovoríme preto, že každý svetelný zdroj sa vyznačuje určitým — tento zdroj a jeho stav charakterizujúcim — emisným spektrom. Podobne možno povedať, že každá priehľadná látka sa vyznačuje určitým absorpčným spektrom (po zvolení prvotného svetelného zdroja).

Podľa vzhľadu poznáme spektrá *spojité*, *pásové* a *čiarové*. Spojité emisné spektrum vzniká rozkladom žiarenia, v ktorom sú zastúpené žiarenia všetkých vlnových dĺžok (aspoň z určitého intervalu). Príkladom spojitého spektra je spektrum žiarenia absolútne čierneho telesa, v ktorom je intenzita žiarenia rozložená na vlnenia rôznych vlnových dĺžok podľa Planckovho zákona žiarenia. Spojité spektrum má aj žiarenie všetkých pevných a kvapalných telies, ktoré boli ohriate na dostatočne vysokú teplotu.

Pásové spektrá sa pri malej disperzii spektrografu skladajú z menšieho alebo väčšieho počtu svetelných pruhov, z ktorých každý je ostro ohraničený na jednej strane, kde je tzv. *hrana* alebo *hlava pásma*, a na druhej strane sa neurčite stráca. Použitím prístroja s dostatočne veľkou disperziou možno sa však presvedčiť, že každé pásmo pásového spektra sa skladá z veľkého počtu veľmi jemných čiar, pričom ich hustota smerom k hrane pásma sa zväčšuje. Pásové spektrum má žiarenie vydávané molekulami prvkov a zlúčenín v plynnom stave.

Zo všetkých troch druhov emisných spektier pomerne najjednoduchšiu stavbu má spektrum čiarové, ktoré vzniká rozkladom žiarenia vydávaného atómami pár alebo plynov. Čiarové spektrum sa skladá z jednotlivých čiar, ktorých podľa teórie môže byť nekonečne mnoho, v skutočnosti však ich počet

býva vždy pomerne malý. Spektrálne čiary čiarového spektra sú buď jednoduché (*singulety*), alebo vykazujú tzv. *jemnú štruktúru*, t. j. sú to vlastne dve (*dublety*), tri (*triplety*), alebo je to aj niekoľko čiar (*multiplety*) vo veľmi malej vzdialenosti od seba. V zhode s teóriou predpokladáme, že čiary v čiarových spektrách zodpovedajú vlneniam s celkom určitými, od stavu plynu nezávislými frekvenciami. Skutočnosť, že spektrálne čiary v čiarových spektrách plynov a pár majú konečnú šírku, vysvetľujeme si tepelným pohybom atómov, čo má za následok zmenu frekvencie vysielaného žiarenia podľa Dopplerovho princípu.

Žiarenie atómov plynu možno získať pri prvkoch, ktorých skupenstvo aj za obyčajných podmienok je plynné, najlepšie pomocou elektrického výboja v Geisslerových trubiciach, v ktorých je plyn pod tlakom 0,1 až 0,3 torr. Čiarové spektrum alkalických kovov a kovov alkalických zemín dostaneme, keď ich vhodnú soľ vložíme do nesvietivého plynového plameňa; jeho teplota postačuje na rozklad takejto zlúčeniny a na vznik pár kovu. Keď chceme získať čiarové spektrum ostatných kovov, vkladáme ich do oblúka uhlíkovej lampy, alebo zhotovíme z nich elektródy pre elektrický oblúk alebo iskrište. Oblúkové a iskrové spektrá kovov nemajú však rovnakú stavbu.

Čiary v spektre určitého prvku sú zdanlivo nepravidelne rozložené. Keď však čiarové spektrum plynu podrobíme skúmaniu pri rôznych podmienkach jeho vzniku, zistíme, že niektoré čiary patria v ňom k sebe v tom zmysle, že napríklad a) majú rovnaký charakter (sú to singulety, dublety a pod.), b) vznikajú za rovnakých podmienok, alebo c) možno ich vlnopočty vyjadriť pomocou spoločného vzorca. Takáto skupina spektrálnych čiar v čiarovom spektre sa nazýva *sériou*.

**17.3. Stavba vodíkového spektra.** Najjednoduchšie spektrum je čiarové spektrum vodíkových atómov. Vo viditeľnej časti má toto spektrum 4 čiary, ktoré sa označujú  $H\alpha$  (červená),  $H\beta$  (zelená),  $H\gamma$  (modrá) a  $H\delta$  (fialová). Ich vlnové dĺžky a vlnopočty sú:

$H\alpha$	$H\beta$	$H\gamma$	$H\delta$
$\lambda = 6\ 563$	4 861	4 340	$4\ 102 \cdot 10^{-8}$ cm
$\rho = 15\ 233$	20 565	23 032	24 373 cm <sup>-1</sup>

Balmer r. 1885 zistil, že vlnové dĺžky všetkých týchto spektrálnych čiar správne vyjadruje vzorec

$$\lambda = 3\ 647,2 \frac{n^2}{n^2 - 4} \cdot 10^{-8} \text{ cm} \quad (\text{a})$$

v ktorom písmeno  $n$  treba postupne nahradiť celými číslami  $n = 3, 4, 5$  a  $6$ .