INFORMATION TO USERS

This manuscript has been reproduced from the microfilm master. UMI films the text directly from the original or copy submitted. Thus, some thesis and dissertation copies are in typewriter face, while others may be from any type of computer printer.

The quality of this reproduction is dependent upon the quality of the copy submitted. Broken or indistinct print, colored or poor quality illustrations and photographs, print bleedthrough, substandard margins, and improper alignment can adversely affect reproduction.

In the unlikely event that the author did not send UMI a complete manuscript and there are missing pages, these will be noted. Also, if unauthorized copyright material had to be removed, a note will indicate the deletion.

Oversize materials (e.g., maps, drawings, charts) are reproduced by sectioning the original, beginning at the upper left-hand corner and continuing from left to right in equal sections with small overlaps. Each original is also photographed in one exposure and is included in reduced form at the back of the book.

Photographs included in the original manuscript have been reproduced xerographically in this copy. Higher quality 6" x 9" black and white photographic prints are available for any photographs or illustrations appearing in this copy for an additional charge. Contact UMI directly to order.

UMI®

Bell & Howell Information and Learning
300 North Zeeb Road, Ann Arbor, MI 48106-1346 USA
800-521-0600

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

SPECTROSCOPIE OPTOGALVANIQUE DE PHOTOIONISATION

SERGE LÉVESQUE

DÉPARTEMENT DE GÉNIE PHYSIQUE

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

THÈSE PRÉSENTÉE EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLÔME DE

PHILOSOPHIAE DOCTOR (Ph. D)

(GÉNIE PHYSIQUE)

AVRIL 1998

© Serge Lévesque, 1998.

National Library of Canada
Bibliothèque nationale du Canada

Acquisitions and Bibliographic Services
Acquisitions et services bibliographiques

395 Wellington Street
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

395, rue Wellington
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Your file Votre référence

Our file Notre référence

The author has granted a non-exclusive licence allowing the National Library of Canada to reproduce, loan, distribute or sell copies of this thesis in microform, paper or electronic formats.

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque nationale du Canada de reproduire, prêter, distribuer ou vendre des copies de cette thèse sous la forme de microfiche/film, de reproduction sur papier ou sur format électronique.

The author retains ownership of the copyright in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur qui protège cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

0-612-38724-0

Canada

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Cette thèse intitulée :

SPECTROSCOPIE OPTOGALVANIQUE DE PHOTOIONISATION

Présentée par : LÉVESQUE Serge

en vue de l'obtention du diplôme de : Philosophiae Doctor

a été dûment acceptée par le jury constitué de :

Mme LACROIX Suzanne, D. Sc., présidente
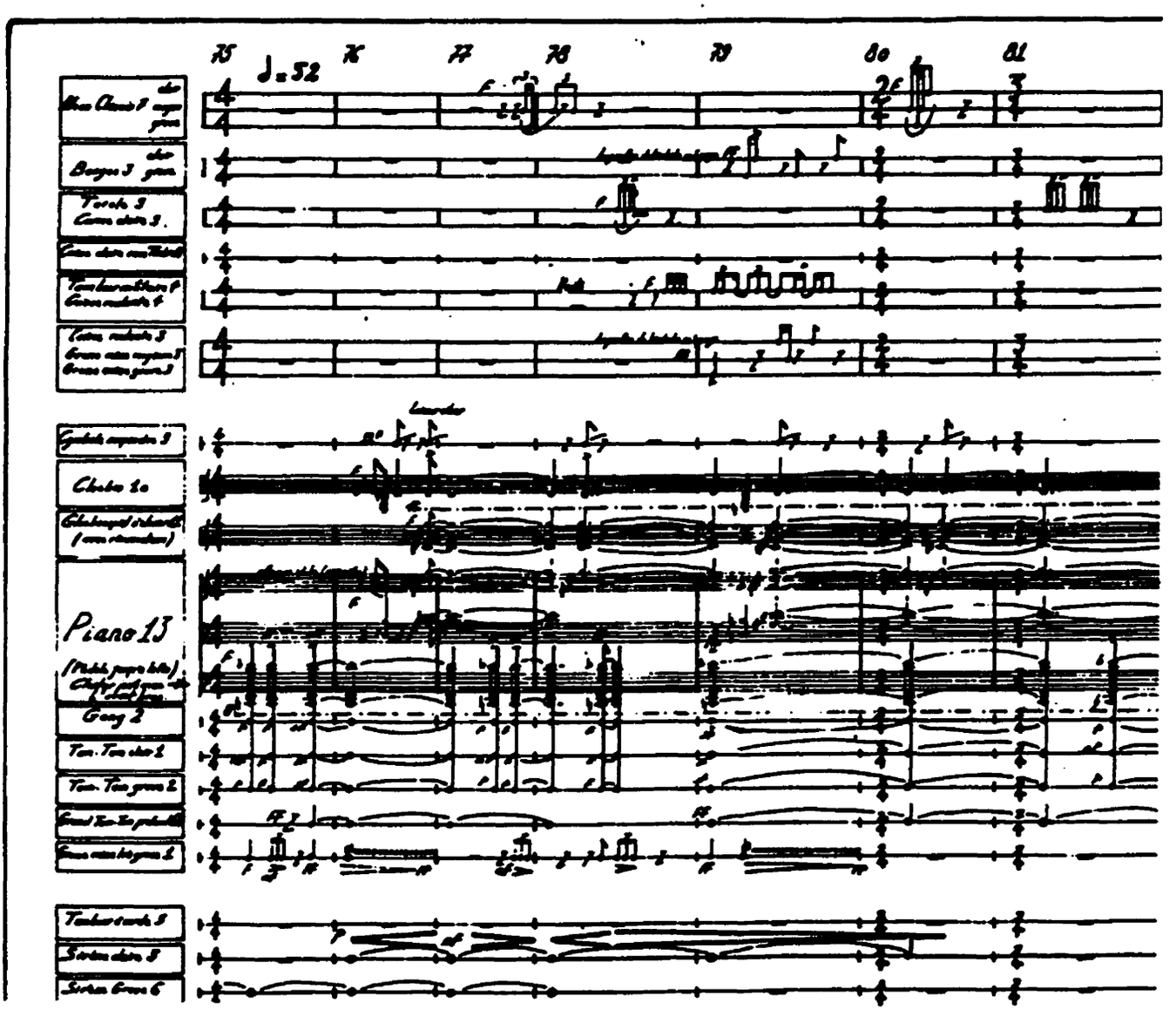
M. GAGNÉ Jean-Marie, D. Sc., membre et directeur de recherche

M. BABIN François, Ph.D., membre et co-directeur de recherche

M. CRAWFORD John E., Ph.D., membre

M. MACIEJKO Romain, Ph.D., membre

Extrait de « Ionisation », de Edgard Varèse



Remerciements

Ma gratitude s'exprime d'abord envers mon directeur de recherche, M. Jean-Marie Gagné, qui m'a invité à travailler dans son laboratoire. Son enthousiasme contagieux et sa culture du sujet ont été d'un grand secours tout au long de ce travail. J'ai aussi bien apprécié les longues discussions sur la nature fondamentale du photon et les pièges des théories optiques. Sa conception du rôle d'un directeur de recherches devrait servir d'exemple aux nouvelles générations de professeur.

Je tiens à remercier chaleureusement mon codirecteur de recherche, M. François Babin, qui a participé activement à toutes les étapes de ce travail. J'ai pu bénéficier de la présence de cet excellent expérimentateur dans le laboratoire, avec qui j'ai apprécié travailler.

Ma gratitude s'adresse également aux membres du jury, Mme Suzanne Lacroix, M. Romain Maciejko et M. John E. Crawford, qui ont accepté de lire et de critiquer cette thèse. Je sais que leur temps est précieux et je leur en suis d'autant plus reconnaissant.

Je ne saurais passer sous silence la contribution importante de Messieurs Pierre-André Dion et Yvon Lemire, les deux valeureux techniciens de la section optique du département de génie physique. J'ai pu bénéficier, sur une base quasi quotidienne, de leurs compétences et de leur disponibilité.

Il m'importe aussi de remercier Paul-François Paradis, avec qui j'ai partagé l'espace et le matériel du laboratoire. En plus de son vocabulaire très particulier, il m'a fait partager sa passion de tout ce qui vole...Et qui s'écrase ! Je salue également Constance, Antony, Gilles et tous les autres stagiaires qui sont passés par le laboratoire pendant ces années.

Mes remerciements s'adressent également à tous les étudiants et membres du personnel du département de génie physique. Une discussion franche (on a quand même eu quelques élections et référendums !), un conseil ou une bonne blague, sont autant d'éléments qui ont rendu mon séjour à Polytechnique très agréable et enrichissant.

Je tiens aussi à saluer toutes les personnes qui ont gravité autour de l'AÉCSP, où j'ai abondamment milité, discuté et divagué. Que j'ai aimé ça !

Travailler à temps plein tout en terminant la thèse n'est pas facile ni pour l'étudiant, ni pour son nouvel employeur. Je suis d'autant plus reconnaissant à mes compagnons de l'ICM, et en particulier à mon supérieur immédiat Mme Claude Barbeau, pour leur support, leurs encouragements et leur compréhension.

Enfin, un merci tout spécial à ma mère, ma soeur et toutes les personnes qui me sont chères. Leur présence vaut plus que n'importe quel diplôme.

Résumé

La spectroscopie d'ionisation résonante est un outil efficace pour l'étude et l'identification d'états atomiques et moléculaires fortement excités, mais elle nécessite généralement l'utilisation de montages expérimentaux complexes. Cette thèse s'intéresse à une nouvelle méthode de spectroscopie d'ionisation résonante qui s'appuie sur les travaux de Broglia *et al* et de Gagné et Babin concernant l'effet optogalvanique rapide. Cet effet n'est observé que lorsque l'impulsion laser traverse l'espace sombre d'une décharge électrique et qu'elle produit instantanément des paires électron-ion. La spectroscopie optogalvanique de photoionisation est une alternative particulièrement attrayante à la méthode du jet atomique pour l'étude d'éléments réfractaires. Pour illustrer la méthode, nous avons mesuré les spectres optogalvaniques rapides, dans des décharges de type cathode creuse, U-Ne et U-Xe, sur la plage spectrale 16500-20500 cm^{-1}, où nous avons identifié environ 900 raies.

L'étalonnage de la longueur d'onde du laser à impulsion par une méthode optogalvanique thermique a été étudié soigneusement. Nous avons montré que les paramètres temporels d'enregistrement du signal optogalvanique thermique pulsé influencent la longueur d'onde mesurée de la raie étalon, menant à des erreurs d'étalonnage potentiellement aussi grandes que la largeur à mi-hauteur de la raie laser. Nous indiquons les mesures à prendre afin de s'assurer d'un étalonnage de qualité. Tous les spectres présentés dans cette thèse ont été enregistrés avec un laser à impulsion de largeur spectrale de 0,5 cm^{-1}, et la précision de l'étalonnage primaire sur le spectre optogalvanique thermique est de ± 0,1 cm^{-1}.

Comme nous présentons ici une première étude systématique de l'utilisation de l'effet optogalvanique rapide à des fins de spectroscopie d'ionisation résonante, nous révisons

les propriétés des décharges de type cathode creuse. Celles-ci jouent à la fois les rôles de source de vapeur atomique d'éléments réfractaires et de détecteur de photoionisation.

Une attention particulière est accordée à la raie de photoionisation de l'uranium visible à 16900,6 cm^{-1}, puisque c'est la seule présentant un schéma de photoionisation résonant à chacune des étapes. En faisant l'hypothèse d'une saturation complète des transitions impliquées et en supposant qu'il n'y a pas de cascade d'ionisation dans l'espace sombre de la décharge, l'intensité mesurée de la raie à 16900,6 cm^{-1} permet d'évaluer la densité d'atomes d'uranium à l'état fondamental à 2×10^{11} cm^{-3}. On mesure des densités équivalentes pour les deux conditions de décharge étudiées, soit dans 150 mTorr de Xe ou dans 2 Torr de Ne, avec un courant de 40 mA. De plus, une étude détaillée du spectre optogalvanique de photoionisation autour de 16900 cm^{-1}, à basse et à haute résolution, a permis de valider notre méthode d'analyse et d'interprétation des raies observées.

La méthode de spectroscopie optogalvanique de photoionisation est particulièrement efficace pour l'observation de raies qui proviennent de niveaux très excités. Plusieurs d'entre elles ont été identifiées en modifiant l'équilibre des populations dans l'espace sombre de la décharge par un pompage optique continu sur une raie forte de l'uranium. L'objectif premier poursuivi, et atteint, par la mesure du spectre optogalvanique de photoionisation en présence d'un pompage optique est d'identifier sans ambiguïté les raies associées au niveau fondamental ou au niveau à 620,3 cm^{-1}. De plus, le pompage optique contribue à la population des niveaux métastables de plus haute énergie et aux niveaux radiatifs de faible énergie. Ce sont les raies de photoionisation associées à ces niveaux qui ressortent d'avantage en présence d'un pompage optique.

Bien qu'il ait une plus grande densité de raies spectrales, le spectre optogalvanique rapide de UI (uranium neutre) reproduit les principales caractéristiques du spectre d'ionisation résonante obtenu dans un jet atomique, c'est-à-dire à basse pression et en absence de champ électrique. Plus de 600 raies observées sont interprétées comme étant des

transitions multiphotoniques à deux ou trois photons. A partir de ces raies nous proposons près de 400 nouveaux niveaux fortement excités de UI. Nous considérons aussi l'ionisation d'états de Rydberg soit par champ électrique, soit par collisions, mais nous montrons que ces schémas d'ionisation ne sont pas dominants.

Abstract

Resonance ionization spectroscopy is a powerful tool used to study and identify highly excited states of atoms and molecules, but usually requires complex experimental setups. We have recently described a new method for this spectroscopy based on the work of Broglia *et al* and Gagné and Babin on the rapid optogalvanic effect. This effect is only observed when laser light impinges on the cathode dark space and when electron-ion pairs are instantly created. The optogalvanic photoionization spectroscopy method is particularly attractive as a replacement for the atomic beam when refractory elements are considered. As an illustration of the method, we measured the rapid optogalvanic spectra in U-Ne and U-Xe hollow cathode discharges over the 16500 - 20500 cm^{-1} range, where we have identified about 900 lines.

The pulsed laser wavelength calibration using an optogalvanic method was studied carefully. We showed that the recording parameters of the time dependent thermal optogalvanic signal affect the measured wavelength of the reference line. This may cause calibration errors as large as the half width of the laser line. We show how to insure a precise wavelength calibration. All the spectra presented in this thesis were recorded using a pulsed laser with a 0.5 cm^{-1} full width at half maximum, and the primary calibration on the thermal optogalvanic spectrum is $\pm$ 0.1 cm^{-1}.

Since we present for the first time a systematic study of the use of the rapid optogalvanic effect for resonance ionization spectroscopy, we revise the hollow cathode discharge properties. The HCDs are used both as an atomic source of refractory elements and as a photoionization detector. We also compare in great detail the optogalvanic photoionization spectrum of uranium with resonance ionization spectra measured by other authors in atomic beams.

We pay special attention to the uranium line observed at 16900.6 cm^{-1}, as it is the only one showing a resonance on every stage of the photoionization scheme. If saturation is complete, and further supposing that there are no ionization cascades in the dark space of the discharge, we can estimate the atomic uranium ground state density to be 2×10^{11} cm^{-3}. Furthermore, a detailed study of the optogalvanic spectrum around 16900 cm^{-1} at low and high resolution validates our analysis method of the observed lines.

The optogalvanic photoionization spectroscopy method is particularly efficient for the observation of lines arising from highly excited states. Many were identified by modifying the population equilibrium in the dark space of the discharge using an continuous wave optical pumping on a strong uranium line. The motivation for recording the optogalvanic photoionization spectrum with optical pumping is to unambiguously identify the lines associated with the ground or the 620.3 cm^{-1} states of uranium. Furthermore, optical pumping helps populate the high energy metastable states as well as low energy radiative states. The lines associated with these states are more apparent with optical pumping.

Although showing a larger density of lines, the rapid optogalvanic spectrum of UI reproduces the main characteristics of the resonant ionization spectra obtained in field free low pressure atomic uranium beams. Over 600 of the observed lines are interpreted as two or three photon photoionization transitions, from which we propose nearly 400 new highly excited levels of UI. Electric field and collision ionization of Rydberg states is also considered but is shown to play only a minor role.

Table des matières

REMERCIEMENTS V

RÉSUMÉ VII

ABSTRACT X

LISTE DES TABLEAUX XIV

LISTE DES FIGURES XVI

LISTE DES ANNEXES XXI

INTRODUCTION 1

REVUE DE LA LITTÉRATURE 6

INTRODUCTION 6

PHOTOIONISATION 7

a) Photoionisation non résonante à un seul photon 9

b) Photoionisation non résonante à plusieurs photons 14

c) Processus résonants 17

SPECTROSCOPIE REMPI 21

a) Solutions des équations d'évolution 22

b) Photoionisation via l'excitation d'états de Rydberg ou autoionisants 26

c) Généralisation des relations de Letokhov au cas de la photoionisation à 3 photons 27

DÉCHARGES ÉLECTRIQUES ET EFFETS OPTOGALVANIQUES 29

a) Décharge luminescente à cathode creuse 30

b)Effet optogalvanique thermique 35

c) Effet optogalvanique rapide.....*36*

DONNÉES SPECTROSCOPIQUES. 41

SYNTHÈSE DES TRAVAUX.....**44**

INTRODUCTION.....44

LAMPE À CATHODE CREUSE, ÉLECTRONIQUE DE MESURE ET ASSERVISSEMENT D'UN LASER ACCORDABLE.....45

ARTICLE I: ÉTALONNAGE DE LA LONGUEUR D'ONDE D'UN LASER ACCORDABLE PULSÉ PAR SPECTROSCOPIE OPTOGALVANIQUE EN CATHODE CREUSE.....50

ARTICLE II: MÉTHODE DE SPECTROSCOPIE OPTOGALVANIQUE.....54

ARTICLE III: SPECTRE OPTOGALVANIQUE DE PHOTOIONISATION À UNE COULEUR DANS DES DÉCHARGES CATHODE CREUSE U-XE ET U-NE. 58

CONCLUSION.....**93**

RÉFÉRENCES.....**97**

Liste des tableaux

Tableau 2.1: Liste des raies répertoriées dans les spectres optogalvaniques rapides U-Xe et U-Ne.....64

Annexe II

Table I: Sample of the resonances observed in the single colour optogalvanic photoionization spectrum of uranium. D: observed in beam experiments by Donohue *et al*, M: observed in beam experiments by Mago *et al*, *: even parity level. 146

Annexe III

Table 1: Photoionization lines ascribed to xenon. Δ is the observed shift to the resonant level.....198

Table 2A : Photoionization lines ascribed to neon which correspond to emission lines of neon. Δ is the observed shift to the resonant level.....199

Table 2B: Photoionization lines ascribed to neon wich correspond to two photon absorption transitions of neon. Except for the 16876.9 cm^{-1} line, the third stage of the process involves collision ionization rather than photoionization. Δ is the observed shift to the resonant level.....199

Table 3: Uranium photoinization lines for which we could find an ABC, AB or A*B photoionization scheme. The lines marked with a D or a M were observed in beam experiments by Donohue *et al* [22] or Mago *et al* [10] respectively. Δ is the observed

shift to the resonant level. Underlined J values are those supported by this work.....200

Table 4 : Uranium photoionization lines which correspond to two photon transitions with J mixing on real levels neighboring the virtual intermediate state. Δ is the observed shift to the resonant level. Underlined J values are those supported by this work.....208

Table 5A : Uranium photoionization lines which correspond to tabulated emission lines falling on an odd level. The proposed new level on the second stage of the multiphoton process is thus odd. The lines marked with a D or a M were observed in beam experiments by Donohue *et al* [22] or Mago *et al* [10] respectively. Δ is the observed shift to the resonant level.....211

Table 5B: Uranium photoionization lines which correspond to tabulated emission lines falling on an even level. The proposed new level on the second stage of the multiphoton process is thus even. Δ is the observed shift to the resonant level.....231

Table 6: Observed photoionization lines which we could not interpret according to the rules stated in this paper. The lines marked with a D or a M were observed in beam experiments by Donohue *et al* [22] or Mago *et al* [10] respectively.....232

Liste des figures

Figure 1.1: Schémas de photoionisation a) a un seul photon, b) multiphotonique, c) quasirésonante et d) résonante.....11

Figure 1.2: Schéma des niveaux et des couplages pour le modèle d'équations d'évolution des populations.....24

Figure 1.3: Exemple de schéma de photoionisation résonante à 3 photons et les sections efficaces pour le traitement en deux étapes.....28

Figure 1.4: Classification des décharges.....31

Figure 1.5: Les régions de la décharge luminescente et leur propriétés.....32

Figure 1.6: a) Schéma transversal des zonrs de la décharge cathode creuse ainsi que la position du faisceau laser pour la génération de l'effet optogalvanique rapide. b) variation du champ électrique dans l'espace sombre. Les ions créés par l'impulsion laser se dirigent vers la cathode alors que les électrons sont accélérés vers la lueur négative.....39

Figure 2.1: Vue latérale de la lampe à cathode creuse.....46

Figure 2.2: Circuits de mesure des effets optogalvaniques thermique (a) et rapide (b).....48

Figure 2.3: Circuit d'asservissement de la longueur d'onde du laser continu sur une raie d'absorption.....51

Annexe I

Figure 1: Experimental setup. 1- hollow cathode lamp, 2- commercial HCD lamp, 3- Fabry-Perot etalon, 4- boxcar averager and gated integrator, 5- data acquisition system, 6- monochromator, 7- photomultiplier, trigger, 9-photodiode.....117

Figure 2: Temporal evolution curves of the NeI 594.5 nm and UI 591.54 nm lines. Discharge conditions are; pressure: 133 Pa; current: 150 mA. The boxcar's aperture width is 0.5 μs.....118

Figure 3: OG spectra of the 588-592 nm region. The discharge conditions are the same as for figure 2. On the top spectrum, the boxcar's 0.5 μs aperture is set 6 μs after the laser pulse. On the bottom one, the delay time is 4 μs.....119

Figure 4: OG spectra (full lines) of the 594.5 nm neon transition along with the Fabry-Perot fringes (dotted lines) recorded simultaneously. The discharge conditions are; pressure: 80 Pa; current: 50 mA. The boxcar aperture width is 5 μs and the aperture delays are respectively 0 μs (a), 0.5 μs (b) and 3 μs (c).....120

Figure 5: OG spectra (full lines) of the 594.5 nm neon transition along with the Fabry-Perot fringes (dotted lines) recorded simultaneously. The discharge conditions are; pressure: 80 Pa; current: 50 mA. The boxcar aperture width is 5 μs and the aperture delays are respectively 3 μs (a), 6 μs (b) and 12 μs (c).....121

Figure 6: OG spectrum of the 588.7-591.7 nm region (c) along with the Fabry-Perot fringes (b) recorded simultaneously. The top spectrum (a) is the monochromator previously set to the 588.86 nm and 591.54 nm positions with the help of emission lines from a commercial HCD lamp. The discharge conditions for the OG spectrum are; pressure: 266.7 Pa; current: 100 mA. The boxcar aperture width is 0.5 μs and its delay is 4 μs.....122

Annexe II

Figure 1: Front (a) and side (b) views of the different zones of the hollow cathode discharge.....148

Figure 2: Experimental setup. M: mirror, b.s.: beam splitter.....149

Figure 3: Experimental setup for pump-probe measurements (a) and the pump-probe scheme used for the evaluation of the influence of c.w. laser pumping on the ground level (b).....150

Figure 4: C.W. 591.5 nm laser pumping of the population of the ground level in the dark space of a hollow cathode discharge filled with 150 mTorr of Xe.....151

Figure 5: C.W. 591.5 nm laser pumping of the population of the ground level in the dark space of a hollow cathode discharge filled with 500 mTorr of Xe.....152

Figure 6: Example of photoionization (PIOG) and thermal optogalvanic (TOG) spectra along with the Fabry-Pérot (F-P) fringe spectrum.....153

Figure 7: Example of photoionization (PIOG) and thermal optogalvanic (TOG) spectra in the vinicity of a strong emission line (502 nm).....154

Figure 8: Example of the photoionization (PIOG) spectrum with and without optical pumping on the 591.5 nm uranium line.....155

Figure 9: Part of the photoionization (PIOG) spectrum for three different discharge conditions:(a) the Xe discharge, (b) the Ne discharge and (c) the Ne discharge under optical pumping.....156

Figure 10: Part of the photoionization (PIOG) spectrum for three different discharge condition: (a) the Xe discharge, (b) the Ne discharge and (c) the Ne discharge under optical pumping.....157

Annexe III

Figure 1: a) Schematic view of the experimental setup. M: mirror, b.s. : Beam splitter. b) Electronic circuit for the rapid optogalvanic signal collection. The pair of diodes is used to prevent HF discharge instabillities damaging the boxcar and, therefore, must show fast response time, typically better than 1 ns.....243

Figure 2: U-Ne single color rapid optogalvanic spectrum.....244

Figure 3: Laser power vs wavenumber for the U-Ne spectrum.....245

Figure 4: The nine possible resonant schemes for three-photon photoionization. a)With one resonance. b) With two resonances. c) With three resonances. Dotted lines represent virtual levels.....246

Figure 5: Resonant and quasi-resonant photoionization schemes producing a better than 10^{-3} efficiency (N_i/N_0) according to the expressions of Letokhov *et al* [9] and the cross sections of Mago *et al* [10]. $\sigma^{(i)}$ is i^{th} order absorption cross section. The photoionization efficiencies are obtained for a photon flux (F) of 10^{25} cm^{-2} s^{-1}. Dotted lines represent virtual levels.....247

Figure 6. Possible photoionization schemes of UI starting from the fundamental and metastable levels and for wavenumbers around the 16900.4 cm^{-1} absorption line. All the levels are expressed in cm^{-1}. LR and HR stand for low and high resolution respectively. δ is the energy difference between the virtual relay level and the real level.....248

Figure 7: a) Low resolution (0.5 cm^{-1}) rapid and thermal optogalvanic spectra around 16900 cm^{-1}. The full scale of the rapid optogalvanic signal axis corresponds to 200 mV. b) High resolution (0.05 cm^{-1}) rapid and thermal optogalvanic spectra around 16900.5 cm^{-1}. The full scale of the rapid optogalvanic signal axis corresponds to 50 mV.....249

Figure 8: Examples of AB excitation schemes for which no line is observed in the rapid optogalvanic spectrum.....250

Figure 9: Proposed scheme for the 16876.9 cm^{-1} photoionizaton line of neon. Dotted lines represent virtual levels.....251

Liste des annexes

ANNEXE I : CALIBRATION OF PULSED LASER WAVELENGTH BY OPTOGALVANIC SPECTROSCOPY IN HOLLOW CATHODE DISCHARGES **106**

ABSTRACT- 107

I. INTRODUCTION 107

II. EXPERIMENT 108

III. RESULTS 109

(a) Temporal behavior *109*

(b) OG spectra *110*

(c) Wavelength shifts *110*

(d) Wavelength calibration *111*

IV. DISCUSSION 112

V. CONCLUSION 112

VI. ACKNOWLEDGEMENTS 113

REFERENCES 114

FIGURE CAPTIONS 116

ANNEXE II : OPTOGALVANIC PHOTOIONIZATION SPECTROSCOPY. 123

ABSTRACT- 124

1- INTRODUCTION 125

2-PRINCIPLE OF THE METHOD 127

2.1 The glow discharge. *127*

2.2 The hollow cathode discharge. *128*

2.3 Thermal optogalvanic effect. *130*

2.4 Rapid optogalvanic effect *131*
3- EXPERIMENTAL PROTOCOL FOR THE METHOD 133
3.1 Experimental setup *133*
3.2 Discharge parameters. *134*
3.3 Wavelength calibration of PIOG spectra. *135*
3.4 Optical pumping. *135*
4- RESULTS AND DISCUSSION 137
5- CONCLUSION 141
ACKNOWLEDGEMENTS 141
REFERENCES 142
FIGURE AND TABLE CAPTIONS 144

ANNEXE III : SINGLE COLOR PHOTOIONIZATION OPTOGALVANIC SPECTROSCOPY IN U-XE AND U-NE HOLLOW CATHODE DISCHARGES.158

ABSTRACT 160
RÉSUMÉ 161
INTRODUCTION 162
1- MEASUREMENT METHOD AND EXPERIMENTAL PROTOCOL 165
1.1. Measurement method. *165*
1.2 Experimental protocol. *166*
2- URANIUM OPTOGALVANIC PHOTOIONIZATION SPECTRUM 167
3- GUIDELINES FOR UNDERSTANDING THE RAPID SINGLE COLOR OPTOGALVANIC SPECTRUM 170
3.1 Resonant photoionization. *171*
3.2 Ionization of highly excited states. *179*
4- RESULTS 181
4.1 Xenon lines. *182*
4.2 Neon lines. *183*

4.3 Uranium lines. *185*

DISCUSSION AND CONCLUSION 189

ACKNOWLEDGEMENTS 191

REFERENCES 192

FIGURE CAPTIONS 195

TABLE CAPTIONS 196

ANNEXE IV : SPECTRES OPTOGALVANIQUES RAPIDES DE DÉCHARGES CATHODE CREUSE U-XE ET U-NE. 252

INTRODUCTION 253

A SPECTRES OPTOGALVANIQUES RAPIDES MESURÉS AVEC LE COUMARIN 500 255

B SPECTRES OPTOGALVANIQUES RAPIDES MESURÉS AVEC LE COUMARIN 540 263

C SPECTRES OPTOGALVANIQUES RAPIDES MESURÉS AVEC LA RHODAMINE 590

Introduction

Les lasers accordables monochromatiques ont bouleversé les méthodes expérimentales de spectroscopie atomique en remplaçant avantageusement la source et le spectromètre en spectroscopie d'absorption. De plus, le laser permet d'atteindre des niveaux d'intensité spectrique tels que les effets d'absorption non linéaire sont facilement visibles. Cependant, à ces niveaux de puissance laser, il arrive souvent que l'intensité lumineuse absorbée par le milieu sondé soit inférieure aux fluctuations d'intensité dans le faisceau. Il n'est alors pas possible de détecter cette absorption en mesurant simplement l'intensité transmise.

Pour contourner cette difficulté on mesure plutôt l'effet du faisceau laser sur une propriété du milieu absorbant. Citons par exemple sa luminescence (spectroscopie de fluorescence induite par laser), son comportement électrique (spectroscopie optogalvanique) ou ses propriétés thermo-mécaniques (spectroscopie photoacoustique). La spectroscopie optogalvanique s'applique particulièrement bien à l'étude des décharges électriques, puisque le signal utile se mesure directement sur le circuit d'alimentation de la décharge.

Plusieurs mécanismes peuvent être invoqués pour expliquer l'effet optogalvanique en fonction du type de décharge électrique, des paramètres de fonctionnement, des espèces chimiques présentes ou des paramètres du champ lumineux. La connaissance de ces mécanismes permet de développer des techniques de spectroscopie spécifiques à un processus ou une espèce chimique donné ou de développer des diagnostics de la décharge électrique.

Par exemple, l'effet optogalvanique rapide, initialement découvert par Broglia *et al* (1983), n'est observable que si le faisceau laser irradie une région spécifique de la décharge luminescente, l'espace sombre, et s'il crée instantanément des paires électron-ion. Cet effet a été décrit avec succès à l'aide du modèle de la chambre d'ionisation. Babin et Gagné (Babin, 1990; Babin et Gagné, 1992) ont utilisé cet effet pour caractériser la chute cathodique d'une décharge cathode creuse, puis ils ont démontré son potentiel en spectroscopie de photoionisation d'éléments réfractaires (Babin, 1990, Gagné et Babin, 1992). Plus récemment Widiger *et al* (1994) ont obtenu des spectres de photoionisation du cuivre en exploitant l'effet optogalvanique rapide. Stockhausen *et al* (1996) ont développé une méthode d'analyse numérique de l'évolution temporelle de l'effet optogalvanique rapide qui permet de mesurer la densité d'atomes dans le niveau d'énergie initial et la section efficace de photoionisation multiphotonique.

Ce travail vise à présenter une méthode de spectroscopie de photoionisation multiphotonique d'éléments réfractaires s'appuyant sur la mesure de l'effet optogalvanique rapide. La spectroscopie optogalvanique de photoionisation est particulièrement intéressante pour l'étude des éléments réfractaires puisqu'on utilise fréquemment une décharge électrique pour les atomiser. Nous allons en particulier nous intéresser à l'étalonnage en longueur d'onde d'un laser accordable pulsé, à la réalisation d'un montage bien adapté à la méthode, au choix des paramètres de la décharge électrique et à l'analyse des spectres enregistrés.

Nous avons choisi de mesurer le spectre optogalvanique rapide de l'uranium pour développer et illustrer cette méthode de spectroscopie. L'uranium est un bon représentant des éléments réfractaires, son spectre est riche et relativement bien connu par rapport à nos objectifs. De plus le Laboratoire d'Optique et de Spectroscopie possède le savoir faire nécessaire à la construction, l'entretien et le fonctionnement des lampes à cathode creuse d'uranium.

Les principaux résultats de ce travail sont présentés sous formes de trois articles que l'on retrouve aux annexes I, II et III. Le premier article s'intitule « Calibration of pulsed laser wavelength by optogalvanic spectroscopy in hollow cathode discharges ». On y démontre que l'échantillonnage temporel du signal optogalvanique thermique induit par un laser pulsé influence la forme et la position spectrale des raies enregistrées. Ceci peut engendrer des erreurs dans l'étalonnage de la longueur d'onde d'un laser pulsé. On indique aussi comment échantillonner correctement ce signal de manière à obtenir un étalonnage dont la précision, dans nos conditions, est meilleure que le quart de la largeur spectrale à mi-hauteur du laser pulsé, c'est-à-dire mieux que 0,15 cm^{-1}.

Le second article s'intitule : « Optogalvanic photoionization spectroscopy ». Cet article décrit la méthode de spectroscopie optogalvanique de photoionisation. On y trouve une description succincte de la décharge luminescente et de l'effet optogalvanique rapide. Le montage expérimental y est illustré et on discute du choix de tous les paramètres utilisés. On y décrit aussi une technique de pompage optique continu qui, couplée à la spectroscopie optogalvanique de photoionisation, permet d'obtenir plus d'information sur les niveaux impliqués dans certaines transitions multiphotoniques. Ceci est particulièrement utile lors de l'analyse de spectres complexes comme celui de l'uranium. Finalement, le spectre de photoionisation de l'uranium y est sommairement exposé et analysé. En particulier on retrouve bien les principales raies de photoionisation à une seule couleur de l'uranium observées en jet. Aussi, on estime la densité d'atomes d'uranium dans le niveau fondamental dans l'espace sombre de la décharge cathode creuse entretenue avec un courant de 40 mA et dans 150 mTorr de xénon ou 2 Torr de néon à $2 \times 10^{11}\ cm^{-3}$.

Le troisième article est intitulé : « Single color photoionization spectroscopy of U-Xe and U-Ne hollow cathode discharges ». Dans cet article on trouve une description plus détaillée des spectres de photoionisation que nous avons mesurés pour différentes conditions de décharge. Ces spectres sont aussi comparés à ceux obtenus en jet

atomique d'uranium pour la même plage de longueur d'onde et pour des paramètres lasers équivalents. Les principales raies de photoionisation de l'uranium observées en jet d'atomes, donc en absence de collisions et de champ électrique, sont reproduites dans le spectre optogalvanique rapide des décharges cathode creuse d'uranium, milieu très collisionnel et où il y a un champ électrique de quelques kV/cm. En plus, ce spectre compte plusieurs autres raies de photoionisation de l'uranium, prés de 900 au total, entre 16500 et 20500 cm^{-1}, qui sont observées pour la première fois.

Dans cet article nous adaptons aussi une méthode d'analyse des spectres optogalvaniques rapides d'éléments réfractaires. Cette méthode s'appuie sur un modèle d'équations d'évolution des populations pour décrire la dynamique de la photoionisation. Parmi tous les processus de photoionisation résonante ou quasi-résonante à trois photons, ce modèle très simple permet de n'en conserver que deux pour l'analyse du spectre. Ces deux processus sont les seuls dont la section efficace globale est suffisamment grande pour permettre d'observer des raies de photoionisation avec l'intensité laser disponible (≈200μJ/impulsions) et dont la probabilité d'être observé n'est pas trop faible pour la plage de longueur d'onde que nous avons étudiée.

Nous avons aussi évalué la possibilité d'observer des raies de photoionisation du gaz porteur de la décharge. Ceci nous a conduit à étudier les processus d'ionisation d'états de Rydberg par collisions avec les atomes de la décharge ou par champ électrique. On montre finalement que ces effets sont négligeables pour les gaz rares dans nos conditions, mais qu'ils peuvent expliquer certaines raies observées dans l'uranium. Nous observons tout de même des raies attribuables aux gaz rares, dont trois intenses dans le xénon correspondant à des raies d'émission de cet élément.

Nous avons appliqué notre méthode d'analyse à la raie de photoionisation de l'uranium visible à 16900,6 cm^{-1}. Cette raie est un cas particulier, puisque c'est la seule pour laquelle on trouve un niveau résonant pour les trois étapes du processus de photoionisation si la largeur spectrale du laser est de 0,5 cm^{-1}. À plus fine largeur de bande (0,05 cm^{-1}), une

plus grande diversité de processus de photoionisation est accessible. L'analyse du spectre de cette raie obtenu pour ces deux largeurs spectrales du laser de photoionisation a permis de valider nos schémas d'interprétation du spectre optogalvanique de photoionisation.

Quelques 600 des 900 raies répertoriées dans le spectre optogalvanique rapide des décharges U-Xe et U-Ne ont pu être interprétées selon notre schéma d'analyse. Ces interprétations nous conduisent à proposer près de 400 nouveaux niveaux excités de l'uranium, dont certains au-dessus de la première limite d'ionisation, et qui s'ajoutent aux quelques 3500 déjà connus.

Outre les articles scientifiques en annexe, cette thèse contient aussi une revue de la littérature couvrant les domaines de la photoionisation multiphotonique, de la spectroscopie de photoionisation résonante, des décharges électriques et de l'effet optogalvanique rapide. Un chapitre de synthèse résume les travaux ayant conduit aux trois articles. À quelques occasions on y trouvera des détails expérimentaux non mentionnés dans les articles. Enfin, une conclusion générale reprend l'ensemble des résultats et les replace dans le contexte des objectifs fixés au début des travaux. On y élabore aussi des voies intéressantes de poursuite des travaux grâce à cette nouvelle méthode.

CHAPITRE I

Revue de la littérature

Introduction.

On doit une bonne partie de nos connaissances actuelles en physique atomique à l'étude de l'interaction lumière-matière. Longtemps les physiciens furent limités au domaine linéaire d'interaction, mais depuis l'avènement du laser, et des grandes puissances qu'il permet, on a accès à des phénomènes non-linéaires; on a rapporté dans la littératures des processus d'interaction faisant intervenir des dizaines de photons simultanément.

Ce travail s'intéresse à ce qu'on appelle dans la littérature la spectroscopie d'ionisation résonante à une seule couleur (SCRIS pour Single Color Resonance Ionization Spectroscopy), ou spectroscopie d'ionisation multiphotonique intensifiée par résonances (REMPI spectroscopy, pour Resonantly Enhanced MultiPhoton Ionization). En particulier, nous mesurons et interprétons le spectre de photoionisation de l'uranium, et ceux du néon et du xénon accessibles.

Pour la première fois, notre approche consiste à réaliser la spectroscopie d'ionisation multiphotonique dans une décharge électrique en utilisant une détection galvanique. Nous avons choisi d'étudier le spectre de l'uranium atomique, pour illustrer et caractériser cette nouvelle méthode. Tout d'abord parce que le Laboratoire d'Optique et de Spectroscopie de l'École Polytechnique possède déjà une longue tradition et un savoir-faire reconnu en spectroscopie de l'uranium. Ensuite parce que cet élément est réfractaire et est un bon représentant des atomes au spectre complexe tels les actinides, les lanthanides et certains éléments de transition. On utilise aussi un gaz rare comme gaz

porteur de la décharge (le xénon et le néon dans notre cas). On étudiera donc par la même occasion le spectre de photoionisation du gaz porteur.

La première section de ce chapitre est une présentation de résultats théoriques et expérimentaux dans le domaine de la photoionisation multiphotonique. Nous y verrons que de nombreux processus différents apparaissent à mesure que l'on augmente le flux de photons. Nous nous concentrerons très vite sur les aspects les plus pertinents à ce travail, et qui font intervenir des intensités lasers intermédiaires ($\approx 10^6$ - 10^9 Watt/cm^2). Nous présentons en parallèle les principales expressions du taux de photoionisation dans le formalisme de la mécanique quantique et la dérivation, plus intuitive, des expressions de la section efficace de photoionisation.

Nous nous attardons plus particulièrement, à la seconde section, sur le modèle des équations d'évolution des populations appliqué à la spectroscopie REMPI. Nous discutons aussi brièvement de la photoionisation via les états de Rydberg ou autoionisants. Ces deux sujets seront abordés plus en détails dans le troisième article.

On trouve dans la troisième section un survol rapide des propriétés des décharges luminescentes, en particulier les décharges cathodes creuses, ainsi qu'une présentation de l'effet optogalvanique. On discute plus en détails de l'effet optogalvanique rapide, dont on se sert pour la détection de la photoionisation. Finalement, à la quatrième section nous passons en revue les données spectroscopiques connues de l'uranium, du xénon et du néon dont nous nous sommes servis dans ce travail.

Photoionisation.

Les résultats que nous présentons dans cette section résument des sections de quatre articles de revue traitant de divers aspects de la photoionisation multiphotonique. Dans *Topics on multiphoton processes in atoms*, Lambropoulos (1976), établit les expressions des éléments de matrice pour les transitions à plusieurs photons. Il décrit aussi les diverses méthodes d'approximation qui permettent de calculer ces éléments de matrices. La

deuxième partie de la revue traite de certains cas particuliers de configurations atomiques (résonances, transition quadripolaire, couplage spin-orbite) ou du champ lumineux (polarisation, nombre de modes). Ces résultats théoriques sont appuyés et illustrés par des données expérimentales présentées et citées dans le texte.

Letokhov *et al* (1977) ont publié l'année suivante une revue de la littérature traitant de la photoionisation sélective (*Selective photoionization of atoms by laser radiation and its applications*), travail qui fut utilisé pour la rédaction d'un livre (Letokhov 1987). L'auteur développe un modèle du taux de photoionisation résonante basé sur les équations d'évolution. Bien que moins rigoureuse que le traitement tout quantique ou semi-classique, cette approche ne requiert pas de connaître exhaustivement les coefficients de couplage entre les niveaux de l'atome ; les ordres de grandeurs des sections efficaces d'excitation et d'ionisation suffisent. Le modèle présenté par Letokhov *et al* (1977) décrit la photoionisation à deux photons, mais peut être généralisé, comme nous le verrons, à des processus d'ordre supérieur. En fait, les auteurs montrent à l'aide d'exemples que la spectroscopie de photoionisation résonante peut être utilisée pour mesurer des sections efficaces de transition, ou pour identifier de nouveaux niveaux excités. Les auteurs présentent aussi de nombreux schémas de photoionisation, dont quelques uns font intervenir des champs électriques ou des champ lumineux à large bande (rayonnement IR thermique par exemple). Enfin, l'article de revue traite de l'application de la photoionisation multiphotonique à la séparation isotopique par laser.

Hurst *et al* (1979) ont aussi présenté une revue de la spectroscopie d'ionisation résonante, mais ont mis l'accent sur la possibilité de la détection d'un seul atome (*Resonance ionization spectroscopy and one-atom detection).* La description du phénomène de photoionisation à deux étapes est ici aussi basée sur les équations d'évolution, dont les solutions sont essentiellement les mêmes que chez Letokhov *et al* (1977), mais on met davantage l'accent sur la saturation du processus. Les auteurs proposent aussi cinq schémas de photoionisation qui permettent en principe de photoioniser, avec une probabilité voisine de 1, n'importe quel élément du tableau périodique, à l'exception du fluor, de l'hélium, du

néon et de l'argon, et ce, avec des lasers commerciaux de 1979. On présente aussi le modèle semi-classique (équations de Bloch optiques) de la photoionisation. Les résultats expérimentaux démontrent la faisabilité de la détection d'un seul atome. Les auteurs décrivent avec détails les montages expérimentaux utilisés pour détecter la photoionisation avec une précision suffisante pour réaliser cet objectif. On présente aussi des applications de la technique, allant de la spectroscopie atomique à la détection de neutrinos solaires.

Enfin la revue de Bruzzese *et al* (1989), *Multiphoton excitation and ionization of atoms and molecules*, propose une approche en trois parties. Les auteurs commencent par une description phénoménologique de la photoionisation, où ils présentent les différentes classes de processus (non-résonant, résonant, ionisation au dessus du seuil), les sections efficaces qui leur sont associées et une brève description des méthodes de détection. On présente à la deuxième partie des formalismes permettant d'obtenir des solutions pour les sections efficaces de photoionisation dans le cadre de la théorie quantique. Enfin, la troisième partie traite de la spectroscopie REMPI appliquée principalement aux molécules. Les auteurs soulignent, entre autres utilités de cette technique, qu'elle permet de « voir » des niveaux excités moléculaires autrement inaccessibles. Mentionnons finalement que dans leur présentation de la spectroscopie REMPI, les auteurs utilisent le même formalisme que Letokhov *et al* (1977) et que Hurst *et al* (1979) pour calculer le taux de photoionisation. La description utilisant les équations d'évolution semble donc adéquate pour décrire le phénomène de photoionisation dans le cadre de la spectroscopie REMPI.

Les prochains paragraphes contiennent un résumé des principaux résultats concernant la spectroscopie de photoionisation multiphotonique qui sont pertinents à ce travail.

a) Photoionisation non résonante à un seul photon.

L'étude théorique de la photoionisation d'un atome hydrogénoïde par un faisceau lumineux monochromatique est un problème classique de la mécanique quantique et a été

traité entre autre par Loudon (1973) et Sobelman (1979). La figure 1.1a présente une schéma simplifié de la situation: l'atome ne compte qu'un niveau fondamental et un continuum d'états libres accessibles à l'électron au delà de l'énergie ω_Γ. Il s'agit en fait de calculer le taux de transition entre deux états du système atome-champ lumineux à l'aide de ce qu'on appelle la règle d'or de Fermi, et qui s'écrit:

$$W = \frac{2\pi}{\hbar^2} \sum_f |\langle f | \mathrm{H} | g \rangle|^2 \, \delta(\omega_g - \omega_f) . \qquad 1$$

On utilisera dans ce travail les lettres g et f pour désigner respectivement les niveaux initial et final d'une transition. Le symbole W désigne le taux de transition (en 1/s.), $\hbar$ est la constante de Planck divisée par 2π, et H est l'hamiltonien du système atome + champ. L'expression $\langle a | \mathrm{H} | b \rangle$ représente l'élément de matrice de l'opérateur H entre les vecteurs d'états du système $| a \rangle$ et $| b \rangle$. À moins d'indications contraires, on utilisera dans ce chapitre des unités de fréquence pour décrire les énergies. Les symboles ω_i et ω_f représentent donc respectivement l'énergie du système atome + champ lumineux lorsque celui-ci est dans l'état g et dans l'état f. La fonction $\delta(\omega_i - \omega_f)$ assure la conservation d'énergie totale du système.

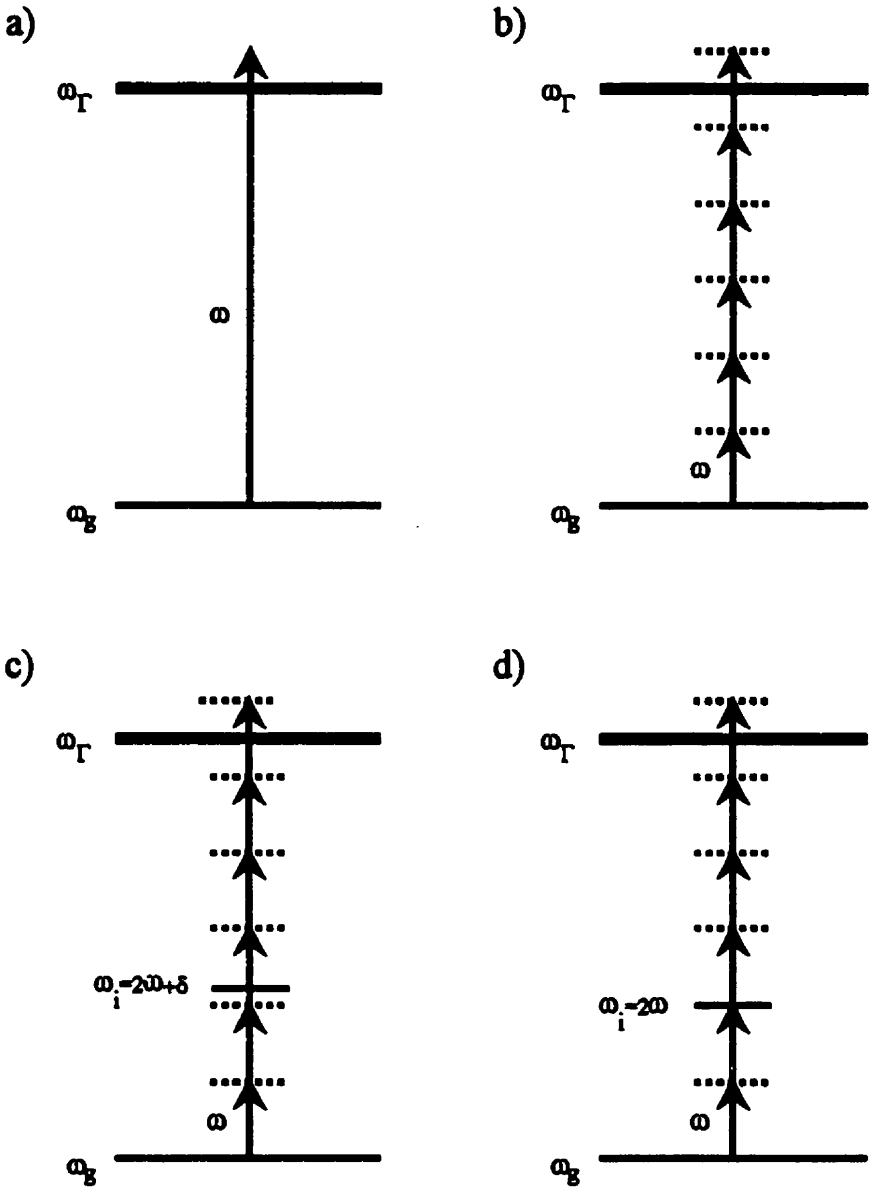


Figure 1.1. Schémas de photoionisation: a) un seul photon, b) multiphotonique, c) quasi-résonante et d) résonante

L'hamiltonien peut être séparé en trois parties; champ, atome et perturbation, notées respectivement H_c, H_0 et V. Comme l'hamiltonien de l'atome non perturbé ne couple pas deux états atomiques différents, et que la valeur moyenne de la partie champ correspond à l'intensité dans le mode lorsque le nombre de photons qui l'occupe est grand (cas d'un laser) et que le milieu est optiquement mince (peu de variation du nombre de photons dans le mode), on peut finalement écrire, pour un atome à un seul électron optique (hydrogénoïde):

$$W = I \sum_{f_a} |\langle f_a | er | g_a \rangle|^2 , \qquad 2$$

où I est l'intensité du laser, r est l'opérateur position de l'électron et e la charge de l'électron, f_a et g_a sont les fonctions d'onde de l'électron dans les états final et initial. Lorsqu'on traite de la photoionisation, l'état f_a décrit un électron dans le continuum d'états libres dans le champ de l'ion créé. La sommation sur ces états accessibles doit toujours tenir compte des lois de conservation de l'énergie, de l'impulsion et du moment cinétique. En particulier, la différence d'énergie entre l'état f_a et l'état g_a doit correspondre à l'énergie du photon absorbé. On peut simplifier cette équation en introduisant le concept de section efficace:

$$W = \sigma_I F , \qquad 3$$

où σ_I est la section efficace de photoionisation et a des unités de surface, et F est le flux de photons, en nombre de photons par unité de surface par unité de temps. Sobelman calcule la section efficace de photoionisation des atomes hydrogénoïdes en tenant compte, dans la sommation, des éléments de matrice de transition vers les fonctions d'ondes planes pour représenter l'électron libre (approximation de Born). Le calcul donne:

$$\sigma_I = 2\left(\frac{4}{2.72}\right)^4 \frac{\pi^2}{3}\frac{\alpha}{Z^2}\left(\frac{\omega_\Gamma}{\omega}\right)^{8/3} a_0^2 \quad si\ \omega \approx \omega_\Gamma$$

et 4

$$\sigma_I = \frac{2^8\pi}{3}\frac{\alpha}{Z^2}\left(\frac{\omega_\Gamma}{\omega}\right)^{7/2} a_0^2 \quad si\ \omega >> \omega_\Gamma$$

où α est la constante de structure fine, ω_Γ est l'énergie d'ionisation de l'atome et ω l'énergie des photons, exprimées en unités de fréquence, a_0 est le rayon Bohr et Z représente le degré d'ionisation de l'ion résultant.

D'après cette formule, la section efficace de photoionisation au seuil ($\omega/\omega_\Gamma = 1$) de l'atome d'hydrogène à l'état fondamental vaut environ $5{,}5 \times 10^{-18}$ cm^2. Pour la photoionisation à partir des états excités on utilise plutôt un calcul de section efficace basé sur l'approximation de Kramers ($\omega \leq \omega_\Gamma$) où on obtient:

$$\sigma_I = \frac{64\pi}{3\sqrt{3}}\frac{\alpha}{Z^2}\left(\frac{\omega_\Gamma}{\omega}\right)^3 \frac{a_0^2}{n^5}, \qquad 5$$

où n est le nombre quantique principal du niveau de départ de la transition. Par exemple pour calculer la section efficace de photoionisation au seuil à partir du niveau n=2 de l'hydrogène, on devra prendre $\omega=\omega_\Gamma/4$ (puisque $\omega_2=3\omega_\Gamma/4$). On obtient donc une section efficace de photoionisation de $1{,}7 \times 10^{-17}$ cm^2.

Les calculs de sections efficaces prédisent donc que celles-ci sont maximales au seuil de photoionisation et qu'elles décroissent très rapidement lorsque l'énergie des photons augmente. La section efficace au seuil de photoionisation à partir d'états excités est plus élevée qu'à partir du niveau fondamental.

Les résultats expérimentaux de sections efficaces rapportés dans la revue de Letokhov *et al* (1977) pour le rubidium et le césium vérifient bien ces expressions autant du point de

vue de la valeur au seuil que de la décroissance rapide lorsqu'on s'en éloigne. La section efficace de photoionisation de l'uranium à partir d'un état excité vaut elle aussi environ 10^{-17} cm^2 au seuil. Plutôt que d'observer la décroissance rapide typique des atomes hydrogénoïdes, la section efficace de photoionisation de l'uranium mesurée avec un laser dont la largeur spectrale est de 0,2 nm montre des pics et des creux d'amplitude supérieure à un ordre de grandeur supperposés à un fond pratiquement constant (Letokhov *et al*, 1977). Lorsque le laser ionisant est plus fin (0,06 nm), ces structures ressemblent d'avantage à des raies spectrales et ont des amplitudes plus fortes encore. À l'exception des pics (niveaux autoionisants), la valeur de la section efficace de photoionisation de l'uranium reste comprise entre 10^{-18} et 10^{-17} cm^2 jusqu'à 1300 cm^{-1} au-dessus du seuil.

b) Photoionisation non résonante à plusieurs photons.

Les premières sources lasers disponibles émettaient dans le rouge et le proche infrarouge, alors que les énergies d'ionisation des atomes correspondent à des photons de l'ultraviolet, ce qui constitue un obstacle majeur à la réalisation de la photoionisation induite par laser à partir de l'état fondamental. Les travaux théoriques de Maria Goepert-Mayer (1931) mentionnaient déjà en 1931 la possibilité de processus d'absorption à deux photons. Cependant, les sections efficaces de ces processus nécessitent des niveaux de puissance accessibles seulement avec des sources lasers. Voronov et Delone (1966) furent donc les premiers à observer la photoionisation multiphotonique dans les gaz rares. Les développements de la discipline furent ensuite très rapides, autant du point de vue théorique que du point de vue expérimental, notamment à cause du développement de nouveaux types de lasers.

Dans le cadre d'un formalisme tout quantique, on peut écrire le taux de transition multiphotonique à N photons entre les états g et f, tel que schématisé à la figure 1.1b, comme (Lambropoulos, 1976):

$$W_{gf}^{(N)} = 2\pi(2\pi)^N I^N \omega^N \left| \sum_{\varphi_{N-1}-\varphi_1} \frac{\langle f|r\varepsilon_k|\varphi_{N-1}\rangle \ldots \langle \varphi_1|r\varepsilon_k|g\rangle}{(\omega_{\varphi_{N-1}} - \omega_g - (N-1)\omega \ldots (\omega_{\varphi_1} - \omega_g - \omega)} \right|^2 \qquad 6$$

où les φ_i représentent tous les états excités de l'atome non perturbé qui sont accessibles à la $i^{ième}$ étape du processus multiphotonique. Les symboles ω_{φ_i} et ε_k représentent respectivement l'énergie du niveau φ_i et le vecteur polarisation du mode laser. Le calcul du taux de photoionisation à N photons nécessite donc d'écrire N-1 sommations sur tous les niveaux de l'atome. On doit en plus connaître les fonctions d'ondes des niveaux excités ou du moins les éléments de matrices pour chaque paire! Pour les atomes les plus simples il existe des approximations qui permettent de calculer $W^{(N)}$, que l'état final soit un état lié de l'atome ou un état du continuum d'ionisation. Ces méthodes de calculs sont présentées, entre autres, dans les revues de Lambropoulos (1976) et de Bruzzesse *et al* (1989). Cependant, on ne connaît pas suffisamment les niveaux d'énergie et les éléments de matrice de transition des atomes complexes, tels l'uranium, pour entreprendre ce genre de calcul. De plus, ces atomes comptent en général plus d'un électron optique (6 pour l'uranium); à chaque photon absorbé ce n'est pas nécessairement le même électron qui change de configuration. L'équation 6 est écrite pour un atome hydrogénoïde, où cette question ne se pose pas.

On peut cependant estimer la section efficace de photoionisation multiphotonique à l'aide d'arguments fort simples. Considérons l'absorption d'un photon qui fait passer l'atome à un niveau virtuel à partir d'un niveau réel. La durée de vie de ce niveau virtuel est donnée par la relation d'incertitude de Heisenberg:

$$\tau \approx \frac{h}{\Delta E}, \qquad 7$$

où ΔE est l'écart en énergie au plus proche état réel, et correspond donc, au maximum, à l'énergie du photon. La durée de vie du niveau virtuel est de l'ordre de la période

d'oscillation du champ électrique du photon absorbé, et vaut environ 10^{-15} seconde pour les longueurs d'onde optiques. C'est le temps dont dispose l'atome pour absorber un second photon à partir de ce niveau relais. Si σ_{nr} est la section efficace d'absorption non résonante, supposée identique pour tous les photons, le taux de transition multiphotonique à une seule couleur peut s'écrire:

$$W^{(N)} \approx \sigma_{nr} F \; \tau\sigma_{nr} F \; \ldots \; \tau\sigma_{nr} F = \sigma^{(N)} F^N$$

et

$$\sigma^{(N)} = \sigma_{nr}^N \tau^{N-1} \quad \mathrm{cm}^{2N}\,\mathrm{s}^{N-1} \qquad (8)$$

La section efficace d'absorption non résonante vaut typiquement 10^{-17} cm^2 (Bruzzesse *et al*, 1989). On calcule alors une section efficace de photoionisation à deux photons de 10^{-49} cm^4 s^{-1}. Cette valeur correspond bien à la section efficace de photoionisation à deux photons du césium à 528 nm mesurée par Norman et Morellec (Letokhov *et al*, 1977) à $6{,}6 \times 10^{-50}$ cm^4 s.

On se doute bien cependant que les sections efficaces de photoionisation d'ordre N ne sont pas identiques pour tous les atomes et toutes les configurations du champ lumineux. Jusqu'ici nous avons implicitement considéré le champ lumineux comme une perturbation de l'atome, d'où une dépendance en I^N du taux de transition pour un processus à N photons. Ceci n'est plus valide à très haute puissance laser, autour de 10^{16} W/cm^2, où le champ électrique associé au champ optique devient du même ordre que celui qui règne dans l'atome non perturbé. Dans ces conditions on ne peut plus utiliser un traitement perturbatif. Le traitement théorique de ces conditions expérimentales dépasse le cadre de ce travail et ne sera pas traité ici.

Nous avons aussi implicitement supposé une excitation laser monomode. Par contre la majorité des lasers à impulsions fonctionnent sur plusieurs modes longitudinaux simultanément. Lors d'une absorption multiphotonique, l'atome pourra donc absorber indépendamment chacun des photons de l'un ou l'autre des modes présents dans

l'impulsion. On peut montrer (Bruzzesse *et* al, 1989; Lambropoulos 1976) que cette multiplication des voies de photoionisation augmente la valeur de la section efficace multiphotonique d'ordre N d'un facteur $f(N)$, appelé fonction d'autocorrélation d'ordre N. Lorsque le nombre de mode dans l'impulsion laser tend vers l'infini, $f(N)$ tend vers $N!$.

Une fois le type d'excitation laser fixé, ce sont les propriétés de l'atome qui influencent la valeur de la section efficace de photoionisation. Ce sera le sujet de la prochaine section.

c) Processus résonants.

Bien que l'ordre de grandeur de la section efficace de photoionisation $\sigma^{(N)}$ calculé avec l'équation 8 soit correcte, sa valeur exacte devrait être obtenue à l'aide de l'équation 6. Lorsqu'un niveau excité de l'atome a une énergie voisine de celle de m photons absorbés, tel qu'illustré à la figure 1.1c, le terme $(\omega_{ig} - \omega_g - m\omega)$ tend vers zéro. En première approximation on peut ne considérer que ce niveau dans la $m^{ième}$ sommation de l'équation 6, réduisant leur nombre à N-2. Par exemple, pour un processus à deux photons avec une quasi-résonance l'équation 6 devient:

$$W_{gf}^{(2)} = (2\pi)^3 \alpha^2 I^2 \omega^2 \left| \frac{\langle f|r\varepsilon_k|i\rangle\langle i|r\varepsilon_k|g\rangle}{\omega_i - \omega} \right|^2 , \qquad 9$$

où on a pris ω_g=0, g étant le niveau fondamental. La quasi-résonance à permis d'enlever la sommation sur tout les niveaux de l'atome. Pour un processus à trois photons avec une seule quasi-résonance, il reste cependant encore une sommation sur l'ensemble des niveaux de l'atome. Malgré la simplification de l'expression de $W^{(N)}$ que les quasi-résonances peuvent apporter, il reste toujours que cette approche suppose une connaissance des éléments de matrice entre les niveaux de l'atome.

On peut utiliser le modèle phénoménologique pour estimer l'accroissement de la section efficace d'ionisation multiphotonique en présence de quasi-résonances. On garde la

même valeur de section efficace d'absorption non résonante pour chaque photon, mais le temps de vie du niveau relais virtuel, à l'étape quasi-résonante, est obtenu en utilisant dans la relation d'incertitude de Heinsenberg (équation 7) l'écart d'énergie qui sépare le niveau virtuel du niveau réel quasi-résonant. Par exemple pour un écart à la résonance de 10 cm^{-1} ($\approx 1.25 \times 10^{-3}$ eV), le temps de vie du niveau relais virtuel, et par conséquent le délai admissible avant l'absorption du prochain photon, est d'environ 3×10^{-12} s. On peut donc s'attendre à une augmentation de la section efficace d'ionisation multiphotonique de près de trois ordres de grandeurs dans de telles conditions.

On trouve assez peu de données expérimentales quantitatives concernant l'accroissement de la section efficace de photoionisation en présence de quasi-résonances. On peut le faire en comparant la section efficace au voisinage d'une résonance à celle mesurée loin de toute résonance. On doit donc balayer la longueur d'onde du laser sur une grande plage, pour s'éloigner le plus possible de la résonance, et pouvoir mesurer précisément des flux de photoions très petits. Lambropoulos (1976) rapporte une expérience qui remplit presque toutes ces conditions. Il s'agit de la mesure de la section efficace de photoionisation à 13 photons du Ne au voisinage d'une résonance sur l'absorption du 12ième photon. La section efficace d'un processus à 13 photons estimée avec l'équation 8 donne $\log(\sigma^{(13)}) = -401$. Les auteurs ont mesuré la section efficace jusqu'à une valeur minimale de $\log(\sigma^{(13)}) = -400$, mais sans atteindre la région où celle-ci ne varie plus en fonction de la longueur d'onde. Une augmentation de trois ordres de grandeurs (donc $\log(\sigma^{(13)}) = -398$) est observée pour des écarts à résonance de 1,2 et 2 cm^{-1} du côté des basses et des hautes énergies respectivement. Compte tenu de l'incertitude de la valeur hors résonance de la section efficace, on peut considérer que l'accord avec ce modèle très simple de traitement des quasi-résonances est satisfaisant en première approximation.

Maintenant, qu'arrive-t-il lorsque la longueur d'onde du laser correspond à une résonance? On ne peut plus dans ces conditions utiliser l'équation 6 pour le calcul du taux de transition multiphotonique puisqu'un des dénominateurs devient identiquement

nul. Cette situation est illustrée à la figure 1.1d. On doit alors tenir compte dans l'expression du taux de transition de l'effet Stark dynamique sur le niveau résonant, introduisant un élargissement et un déplacement de ce niveau. Le traitement théorique de l'ionisation multiphotonique ne peut alors plus être dissociée de l'étude des transitions multiphotoniques entre états liés.

On peut aussi intégrer les résonances à l'approche intuitive des sections efficaces. La section efficace d'absorption à un photon ($\sigma_a^{(1)}$) entre deux états liés 1 et 2, au centre de la raie, s'exprime uniquement en fonction de la longueur d'onde de la transition (Shore, 1990):

$$\sigma_a^{(1)}(\lambda_0) = \frac{1}{4\pi}(\lambda_0)^2 \tau_{coh} \frac{\varpi_2}{\varpi_1} A_{21}, \qquad 10$$

où λ_0 est la longueur d'onde de la transition, τ_{coh} est le temps de cohérence de la transition, c'est-à-dire l'inverse de sa largeur spectrale, et est fonction de l'environnement de l'atome. A_{21} est le coefficient d'Einstein d'émission spontanée et ϖ_i est le poids statistique du niveau i. Dans le cas limite d'un élargissement naturel de la raie et où le niveau 2 ne peut se désexciter radiativement que sur le niveau 1, $\tau_{coh} \times A_{21} = 2$. Si de plus on considère une transition entre deux niveaux de mêmes poids statistiques, on obtient que la section efficace d'une raie à 550 nm vaut environ 5×10^{-10} cm^2.

En général, la largeur spectrale d'une impulsion laser est supérieure à celle de la raie d'absorption, la section efficace de la transition dépend dans ce cas du temps de cohérece du champ optique. Par exemple le coefficient d'Einstein (A_{ij}) de la raie de l'uranium à 591.5 nm vaut approximativement 6×10^5 s^{-1} (Bieniewski, 1978). Considérant une impulsion laser de 0,5 cm^{-1} ($\tau_{coh} \approx 7 \times 10^{-11}$ s), on obtient une section efficace d'absorption résonante d'environ 10^{-14} cm^2. On peut estimer la section efficace de photoionisation à

deux photons près du seuil avec une résonance sur le niveau intermédiaire à l'aide de la relation 8:

$$\sigma_I^{(2)} \approx \sigma_a^{(1)} \gamma^{-1} \sigma_{ion}^{(1)} = 10^{-14}\ \mathrm{cm}^2\, 10^{-7}\, \mathrm{s} 10^{-17}\ \mathrm{cm}^2 = 10^{-38}\ \mathrm{cm}^4\, \mathrm{s},$$

où γ' est le temps de vie du niveau relais réel. La section efficace de ce processus à deux photons avec une résonance est donc de 11 ordres de grandeurs supérieure à celle du processus non résonant calculée à la section b. Cette valeur n'est correcte qu'à la condition que la durée de l'impulsion laser, ou le temps de séjour de l'atome dans le champ optique, soit supérieur à 10^{-7} s. Dans le cas contraire, la section efficace de photoionisation à deux photons dépend de la durée de l'excitation optique.

En présence de résonances, la section efficace de photoionisation dépend des propriétés de la largeur spectrale et de la durée de l'impulsion. En plus, malgré des écarts de plusieurs ordres de grandeur des sections efficaces de photoionisation entre les différents types de processus, les effets dûs à la saturation de la photoionisation peuvent conduire à des taux de production d'ions comparables. À la section suivante, on présente un modèle d'équations d'évolution pour décrire la photoionisation à deux photons. Cette description simple, bien que peu satisfaisante du point de vue de la théorie quantique, tient compte des effets de saturation de l'excitation et de la photoionisation et évite d'utiliser des sections efficaces globales dont la valeur dépend de la durée de vie d'un niveau réel.

Avant de terminer cette section, nous allons revenir brièvement sur le déplacement du niveau résonant causé par l'effet Stark induit par l'impulsion laser. L'effet Stark dynamique étant linéaire par rapport à l'intensité laser, on peut écrire (Bruzzesse, 1989):

$$\delta E = \Delta E + \beta I, \qquad 11$$

où δE est le déplacement Stark, ΔE est l'écart entre l'énergie moyenne des photons du laser et le niveau non perturbé et β est une constante.

Bruzzese *et al* (1989) rapportent une mesure du déplacement de la résonance à trois photons (6S-6F) du césium, visible à faible intensité à 9443,2 cm^{-1}. L'enregistrement du signal de photoionisation à quatre photons en fonction de la longueur d'onde du laser et de son intensité on permis d'établir la valeur de β à 2 $cm^{-1}/GW/cm^2$. Pour des valeurs typiques des paramètres lasers, c'est-à-dire une intensité de l'ordre ou inférieure à 10^8 $Watt/cm^2$ et une largeur spectrale d'environ 0,5 cm^{-1}, cet effet devrait être peu perceptible.

Spectroscopie REMPI.

Nous avons vu à la section précédente que la section efficace d'ionisation multiphotonique augmente de plusieurs ordres de grandeur lorsque l'absorption d'un photon est résonante. De plus, si on limite l'intensité laser à 10^8 $Watts/cm^2$, le déplacement du niveau résonant dû à l'effet Stark est minime. L'enregistrement du taux de photoionisation en fonction de la longueur d'onde constitue un spectre d'ionisation résonante, et a habituellement l'allure d'un spectre de raies.

On peut distinguer deux approches complémentaires en spectroscopie d'ionisation. La première consiste à utiliser plus d'un faisceau laser. On balaie la longueur d'onde d'un d'entre eux (laser sonde) pour constituer le spectre, tandis que les autres lasers servent à préparer l'atome dans un niveau excité prédéterminé, ou à photoioniser les niveaux peuplés par la sonde. Ces techniques sont très utiles à l'étude des niveaux très excités et autoionisants (Letokhov *et al*, 1977).

La seconde approche consiste à n'utiliser qu'un seul laser. Elle n'est pas très différente de celle présentée plus haut pour la photoionisation à deux photons. Pour les processus de photoionisation d'ordre supérieur les raies observées sont associées à des résonances et des quasi-résonances en cascade, d'où l'appellation REMPI (Resonantly Enhanced

MultiPhoton Ionization). La spectroscopie REMPI, aussi connue sous SCRIS (Single Color resonance Ionisation Spectroscopy), est utilisée le plus souvent avec des espèces moléculaires ou atomiques qui ont de fortes densités de niveaux excités, rendant plus probable les cascades de transitions à la même énergie. C'est cette dernière approche que nous avons utilisé et ce dont on discutera dorénavant, à moins d'indication contraire.

Dans la plage de longueurs d'onde correspondant au visible, il faut de deux (atomes alcalins) à six (gaz rares) photons pour ioniser la plupart des atomes. Il est par conséquent possible de choisir une plage de longueur d'onde permettant une résonance sur des niveaux fortement excités, et donc leur étude ou leur détection, pour pratiquement n'importe quelle espèce atomique. Les règles de transitions multiphotoniques étant différentes des règles de transitions dipolaires électriques à un photon, cette technique permet d'atteindre des niveaux atomiques ou moléculaires difficiles ou impossibles à observer en spectroscopie linéaire.

a) Solutions des équations d'évolution.

À la section précédente nous avons estimé les sections efficaces de photoionisations en fonction de l'ordre (N) et du caractère résonant ou non des étapes du processus multiphotonique. Comme les valeurs obtenues varient beaucoup en fonction de ces paramètres, l'ordre de grandeur du taux de photoionisation indique sans ambiguïté la nature du processus lorsque le flux de photon est suffisamment faible, c'est-à-dire lorsqu'on peut négliger les effets de saturation de la photoionisation. Par contre, comme les sections efficaces sont petites, le taux de production de photoions reste souvent négligeable pour la plupart des processus. Lorsqu'on augmente le flux de photons, certaines étapes du processus multiphotonique saturent, c'est-à-dire que leur probabilité de transition s'approche de 1. Dans ces conditions le taux de production de photoions n'évolue plus selon F^N.

Letokhov *et al* (1977) et Hurst *et al* (1979) ont décrit le cas simple de la photoionisation résonante à deux photons à une seule couleur, tel que présentée à la figure 1.2, avec un

modèle d'équations d'évolution. Sur la figure 1.2, W_a et W_s désignent respectivement les taux d'absorption et d'émission stimulée entre le niveau fondamental et le niveau résonant, W_I est le taux de photoionisation à partir du niveau excité, γ est le taux d'émission spontanée vers le fondamental et β représente toutes les autres pertes collisionnelles ou radiatives du niveau résonant vers les autres niveaux excités de l'atome.

Un premier résultat du modèle des équations d'évolution concerne la saturation du processus de photoionisation. Pour atteindre une probabilité de photoionisation près de l'unité, le flux de photon doit satisfaire les deux conditions suivantes:

$$\sigma_I F >> \beta$$
et
$$\sigma_I F \tau_L \frac{\varpi}{\varpi + \varpi_g} >> 1 \qquad 12$$

où τ_L représente la durée de l'impulsion laser, ou le temps de résidence de l'atome dans le faisceau laser dans le cas d'une excitation continue. La première condition est satisfaite si le taux de photoionisation est très supérieur au taux de fuite vers des niveaux non-considérés dans le schéma à la suite de processus collisionnels ou par fluorescence. La seconde condition indique le nombre nécessaire de photons dans l'impulsion laser, c'est-à-dire la fluence, pour photoioniser complètement le niveau excité. Compte tenu du niveau d'intensité laser nécessaire pour vérifier les conditions 12, l'émission spontannée vers le niveau de départ (γ) est négligeable devant l'absorption et l'émission stimulée (W_a et W_s). De plus, ce résultat n'est valable que pour un milieu optiquement mince. On peut trouver un traitement pour les milieux épais dans Letokhov *et al* (1977). Considérant les valeurs de sections efficaces obtenues à la section précédente, il est facile de trouver des lasers commerciaux permettant de remplir ces deux conditions pour la quasi totalité des éléments du tableau périodique. La spectroscopie de photoionisation résonante permet donc en principe la détection d'un seul atome, et de là s'avère être un

outil intéressant d'analyse d'éléments en très faible concentration. La revue de Hurst *et al* (1979) développe particulièrement ce sujet.

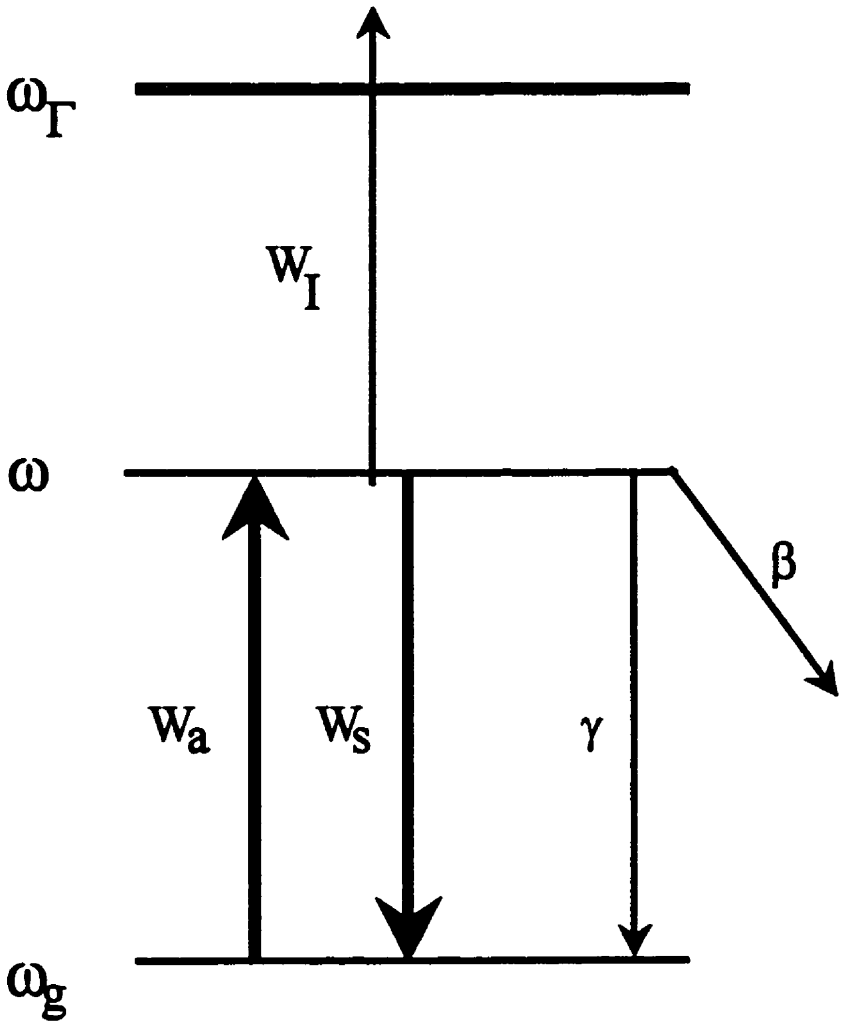


Figure 1.2. Schéma des niveaux et des couplages pour le modèle d'équations d'évolution des populations

Letokhov *et al* (1977) obtiennent des relations qui découlent de ce système d'équations d'évolution pour trois cas limites lorsque le milieu est optiquement mince. Premièrement, lorsque le flux de photons F est très inférieur à la valeur de saturation pour les deux étapes du processus de photoionisation ($\sigma_a F \tau_L << 1$ et $\sigma_I F \tau_L << 1$). L'efficacité d'ionisation (N_I/N_0 , où N_I est le nombre de photoions créés et N_0 est le nombre d'atome dans le niveau initial au temps t=0) vaut alors:

$$\frac{N_I}{N_0} \approx \frac{1}{2}\sigma_a \sigma_I F^2 \tau_L^2 , \qquad 13$$

où on retrouve bien la dépendance en F^2, et l'efficacité de photoionisation est alors nécessairement très faible. Le deuxième cas limite survient lorsque l'excitation n'est pas saturée mais que la photoionisation l'est ($\sigma_a F \tau_L << 1$ et $\sigma_I F \tau_L >> 1$). Tous les atomes excités sont photoionisés et c'est l'étape d'excitation qui limite le processus. On obtient l'expression suivante pour l'efficacité de photoionisation:

$$\frac{N_I}{N_0} = \sigma_a F \tau_L . \qquad 14$$

L'efficacité de photoionisation est linéaire en F. Enfin, dans le cas contraire ($\sigma_a F \tau_L >> 1$ et $\sigma_I F \tau_L << 1$) l'efficacité de photoionisation devient:

$$\frac{N_I}{N_0} = \frac{1}{2}\sigma_I F \tau_L . \qquad 15$$

Le cas où les deux étapes du processus sont saturées correspond à la saturation de la photoionisation, c'est-à-dire que l'efficacité de photoionisation s'approche de 1, et survient lorsque les conditions 12 sont remplies.

On trouve dans les revues de Hurst *et al* (1979) et de Letokhov *et al* (1977) de nombreuses réalisations expérimentales de ce schéma de base de la spectroscopie multiphotonique. Nous avons tiré de ces articles de revues la plupart des valeurs de sections efficaces expérimentales. En principe on peut réaliser ce type de spectroscopie avec un seul laser ou avec deux lasers de longueurs d'onde et d'intenstés différentes. Dans ce dernier cas on fixe la longueur d'onde du premier (pompe) alors que la longueur d'onde du second est balayée (sonde). Les expressions de l'efficacité de photoionisation de Letokhov (équations 13, 14 et 15) sont facilement modifiables pour tenir compte du cas où on a deux lasers.

b) Photoionisation via l'excitation d'états de Rydberg ou autoionisants.

Bien que ce ne soit pas de la photoionisation au sens strict, l'ionisation d'états de Rydberg ou autoionisants excités par un faisceau laser peut être beaucoup plus efficace que la photoionisation dans le continuum, qui est de l'ordre de 10^{-17} cm^2 pour la plupart des atomes.

En comparaison, la section efficace d'excitation sur le niveau de Rydberg $n^* = 15$ est d'environ 10^{-14} cm^2 pour les atomes alcalins (Letokhov *et al*, 1977), et diminue ensuite comme $1/n^{*3}$, où n^* est le nombre quantique principal effectif. Les atomes de Rydberg se caractérisent entre autres par une longue durée de vie radiative ($\propto n^{*3}$ pour les états de moment angulaire faible et $\propto n^{*5}$ pour les états de moment angulaire élevé), une grande section efficace de collision ($\propto n^{*4}$), de forts coefficients d'effet Stark linéaire ($\propto n^{*2}$) et une faible énergie de liaison ($\propto 1/n^{*2}$). Plusieurs effets permettent d'ioniser les atomes de Rydberg avec une probabilité de 100% : un champ électrique ambiant (Kleppner *et al*, 1983; Letokhov *et al*, 1977), une impulsion de champ électrique après l'excitation laser (Gallagher, 1994), des collisions (Letokhov *et al*, 1977) ou le rayonnement d'un corps noir (Gagné *et al*, 1990; Letokhov *et al*, 1977). L'ionisation par impulsion de champ électrique

est une des principales méthodes d'études expérimentales des atomes de Rydberg (Gallagher, 1994).

L'ionisation d'états de Rydberg dans un champ électrique peut être très rapide (Kleppner *et al*, 1983; Letokhov *et al*, 1977). Pour un champ électrique de quelques kV/cm et $n^* \geq 15$, l'ionisation se produit en un temps inférieur à la nanoseconde. Pour les séries de Rydberg au dessus du premier seuil d'ionisation, le champ électrique déplace et mélange les états au point de produire un continuum de photoionisation (Delsart et Keller, 1983).

L'excitation de niveaux autoionisants peut aussi être très efficace. Ces niveaux réels de l'atome sont situés au dessus du premier seuil d'ionisation. Leurs sections efficaces d'excitation peuvent être comparables à celles des états liés de forte énergie, mais comme leur nom l'indique, ces niveaux s'ionisent sans qu'il ne soit nécessaire d'appliquer un champ électrique ou un autre type de perturbation. On retrouve sous cette appellation aussi bien des niveaux ce Rydberg qui convergent vers un seuil d'ionisation au dessus du premier, ainsi que des niveaux de configurations où deux électrons ont changé d'orbitales.

Le couplage au continuum des états autoionisants peut aussi être très rapide. Letokhov *et al* (1977) rapportent des temps d'ionisation d'environ 5×10^{-11} s pour des niveaux autoionisants de l'uranium. Cependant, la section efficace d'excitation sur ces niveaux n'est pas aussi élevée que sur les niveaux de Rydberg. Dans l'uranium la valeur maximale de section efficace de photoionisation via un niveau autoionisant est de 10^{-16} cm^2 (Letokhov *et al*, 1977).

c) Généralisation des relations de Letokhov au cas de la photoionisation à 3 photons.

Mago *et al* (1987a) ont généralisé le traitement de Letokhov *et al* (1977) pour la photoionisation à trois photons. En général, il est possible d'interpréter ces processus de photoioniation à trois photons en deux étapes. Par exemple, le schéma illustré à la figure 1.3 compte une excitation à deux photons sur un niveau résonant suivie d'une photoionisation sur un niveau autoionisant. Afin de pouvoir utiliser les équations de

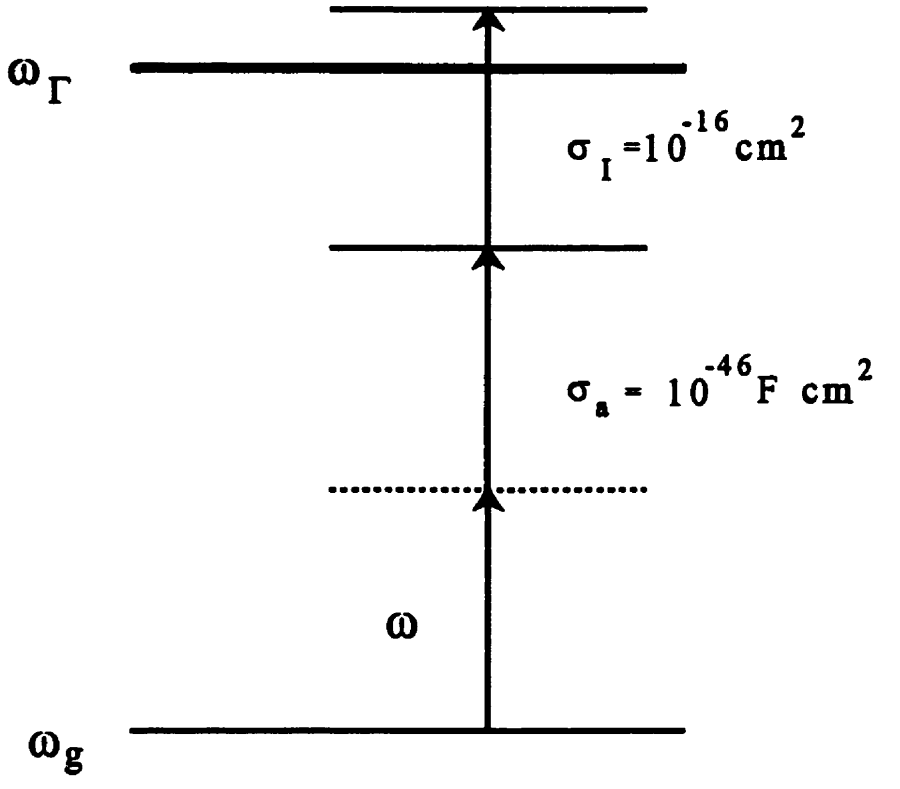


Figure 1.3. Exemple de schéma de photoionisation résonante à 3 photons et les sections efficaces utilisées pour le traitement en deux étape.

Letokhov, pour des processus en deux étapes, les auteurs attribuent à la partie en aval de l'absorption résonante une section efficace unique qui dépend de *F*, le flux de photons. Mago *et al* (1987a) concluent après examen de tous les schémas possibles de photoionisation à trois photons que seuls ceux où les deux premières étapes du processus multiphotonique font intervenir des transitions résonantes ou quasi-résonantes conduisent à des efficacités de photoionisation non négligeables pour un flux de photon de 10^{23} cm^{-2} s^{-1}.

Le spectre REMPI obtenu par ces auteurs dans un jet d'atomes d'uranium entre 17220 cm^{-1} et 18025 cm^{-1} contient 72 raies. Ils ont pu déduire le niveau de départ associé à une

raie de photoionisation lorsque celle-ci correspond à une raie d'absorption connue de l'uranium. Compte tenu de l'analyse décrite plus haut, l'identification du niveau de départ d'une transition de photoionisation résonante permet de déduire l'existence d'un niveau excité à la seconde étape du processus multiphotonique. Mago *et al* (1987a) ont ainsi proposé 42 nouveaux niveaux de l'uranium à partir de leur spectre REMPI.

Nous avons utilisé essentiellement le même type de schéma de photoionisation de l'uranium dans notre étude. Cependant, et contrairement à presque toutes les études de photoionisation précédentes, notre spectre est obtenu dans une décharge électrique. La détection de la photoionisation est assurée par un effet optogalvanique, c'est-à-dire à même le circuit d'alimentation électrique de la décharge. La prochaine section de la revue de la littérature décrit donc brièvement la décharge luminescente et présente une rapide revue des effets optogalvaniques. On s'attardera un peu plus sur la décharge cathode creuse et sur l'effet optogalvanique rapide, qui sont les éléments essentiels de notre technique expérimentale de photoionisation résonante. On y discute des avantages et inconvénients de la technique optogalvanique de spectroscopie de photoionisation en comparaison avec celles utilisant un jet ou une vapeur atomique.

Décharges électriques et effets optogalvaniques.

La plus grande partie de la matière qui compose l'univers est sous forme de plasma, c'est-à-dire un ensemble d'électrons, d'ions, d'atomes ou de molécules neutres et de photons, le tout macroscopiquement neutre. Les plasmas dans la nature sont le plus souvent d'origine thermique et en équilibre thermodynamique local, ce qui signifie que les différentes propriétés du milieu peuvent être décrites par une seule température. Les distributions d'états excités et d'états d'ionisation dans ces plasmas obéissent respectivement aux lois de Boltzmann et de Saha.

Les plasmas de laboratoires sont le plus souvent produits par des décharges électriques dans les gaz. Ces décharges ont des propriétés thermiques diverses, approchant tantôt la température au cœur des étoiles, comme dans les réacteurs Tokamak, tantôt la

température normale de la pièce, comme dans les tubes fluorescents. Pour des valeurs typiques de la pression de 50 mTorr à 10 Torr, et de courant de l'ordre de quelque dizaines à quelques centaines de mA, la décharge est dans le régime dit de la décharge luminescente (Von Engel, 1983) (voir figure 1.4).

La décharge luminescente trouve des applications dans plusieurs sphères d'activités dont l'éclairage et les traitements de surfaces. Elle a aussi été utilisée depuis fort longtemps en spectroscopie d'émission et d'absorption, notamment sous la forme de lampes à cathode creuse. C'est ce type de décharge que nous utilisons et que nous allons décrire un peu plus dans le prochain paragraphe.

a) Décharge luminescente à cathode creuse.

La structure des décharges en courant continu est bien connue, de la cathode vers l'anode on compte trois zones principales: la chute cathodique, la lueur négative et la colonne positive, comme montré à la figure 1.5 (Von Engel, 1983). La chute cathodique, ou espace sombre, est caractérisée par un fort champ électrique qui décroît linéairement jusqu'à la lueur négative. Les électrons y sont accélérés jusqu'à une énergie cinétique qui assure une forte probabilité d'ionisation. En fait, dans les décharges luminescentes dites normales la valeur du rapport V/dp, où V est le potentiel de la cathode, d l'épaisseur de la chute cathodique et p la pression du gaz, s'ajuste de manière à ce que l'énergie des électrons qui sortent de l'espace sombre maximise la probabilité d'ionisation du gaz porteur (Willett, 1974). Dans une décharge anormale, c'est-à-dire lorsque la décharge recouvre toute la surface de la cathode, la valeur de ce rapport est de 3 à 10 fois plus élevée. À ces fortes énergies, il est peu probable que les électrons subissent des collisions menant à l'excitation du gaz porteur, c'est pourquoi on n'observe que très peu d'émission lumineuse dans cette zone.

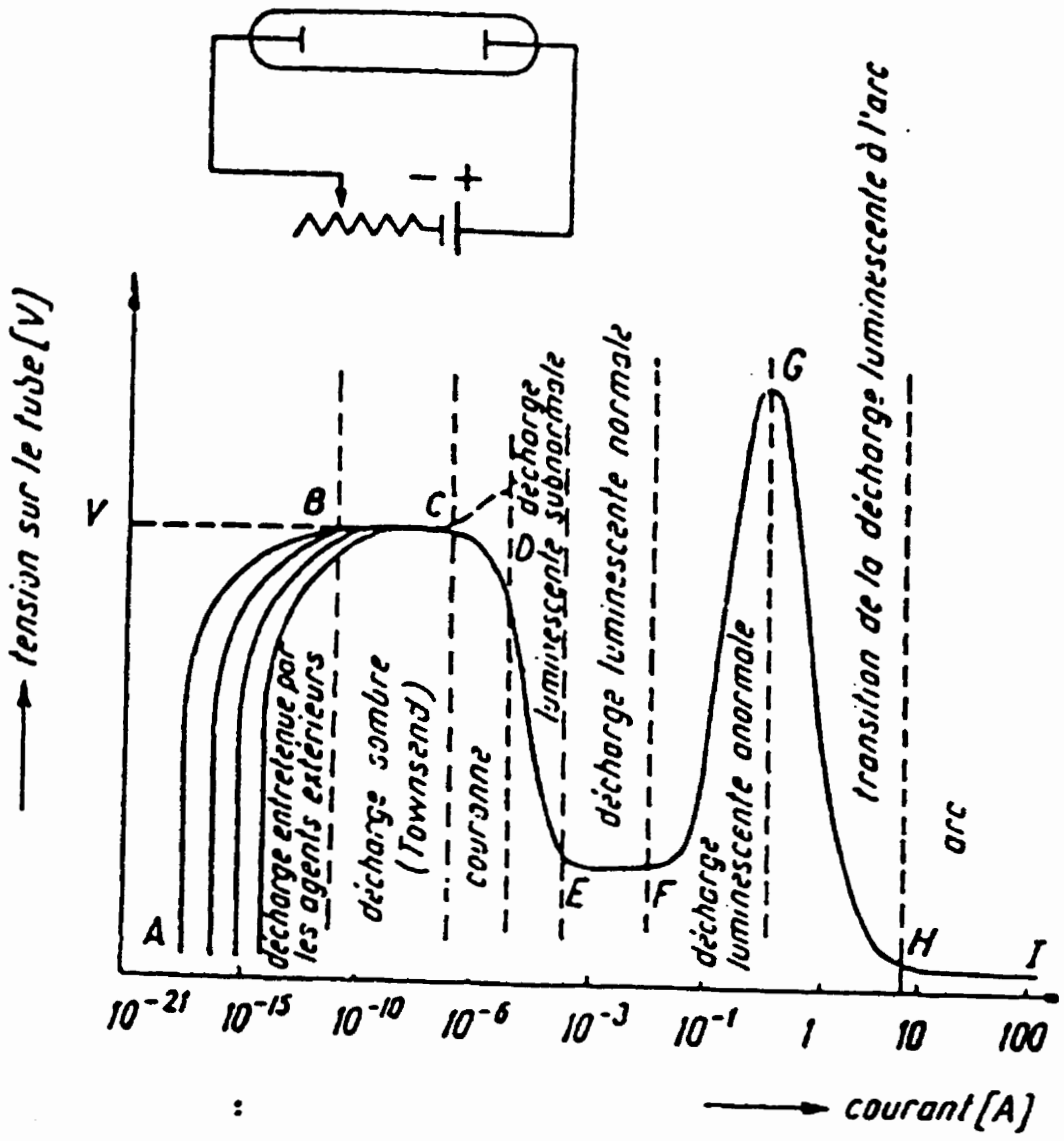
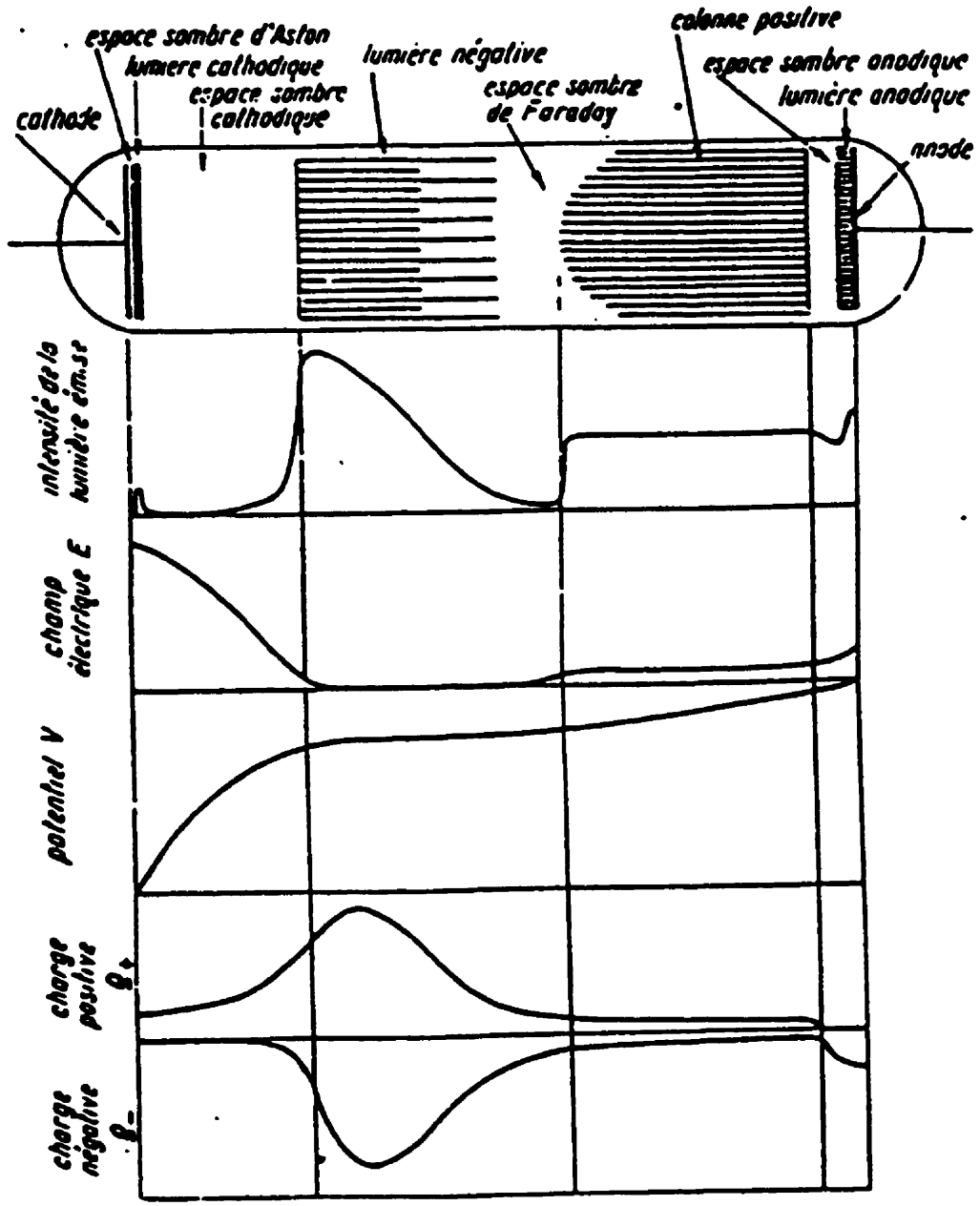


Figure 1.4 Classification des décharges.



Figures 1.5 Les régions de la décharge luminescente et leurs propriétés.

Dans la lueur négative d'une décharge anormale, zone très brillante et où le champ électrique est pratiquement nul, l'ionisation est assurée par le faisceau d'électrons énergétiques accélérés dans l'espace sombre et les pertes de particules chargées sont dominées par la recombinaison en volume. Par contre, l'équilibre de la colonne positive est assurée grâce à l'ionisation par les électrons thermiques et les pertes par diffusion vers les parois (Willett,1974). On pourrait alors croire que la lueur négative est un milieu beaucoup plus énergétique que la colonne positive, toutefois la population des électrons y est beaucoup plus "froide" avec un surplus d'électrons de très forte énergie. C'est d'ailleurs ce flux d'électrons rapides qui explique la grande densité électronique et la forte intensité lumineuse qui caractérise la lueur négative. L'épaisseur de la lueur négative est fonction de la longueur de pénétration avant collision ionisante des électrons rapides, c'est-à-dire ceux qui n'ont subi aucune collision dans la chute cathodique et dont l'énergie cinétique correspond au potentiel de la décharge. Cette dimension dépend donc du potentiel de la décharge et de la nature et de la pression du gaz porteur. À pression plus élevée la lueur négative est plus courte, il en est de même pour un gaz porteur dont le seuil d'ionisation est faible.

Si on place face à face deux cathodes à une distance n'excédant pas deux fois la longueur de la lueur négative, la décharge entre dans le régime dit de la cathode creuse: à courant constant la tension diminue, la densité électronique et l'intensité lumineuse de la lueur négative augmentent et la colonne positive disparaît (Marcus, 1993; Willett, 1974). Il existe plusieurs configurations de lampe cathode creuse mais la plus courante consiste à simplement utiliser un cylindre creux comme cathode en face duquel on place une anode. Les lampes à cathodes creuses sont utilisées depuis très longtemps en spectroscopie et en chimie analytique; elles produisent des raies intenses et fines et sont d'excellentes sources de pulvérisation (Marcus, 1993). Dans la plupart des cas, on utilise un gaz inerte pour produire la décharge: ces éléments sont naturellement gazeux à la température de la pièce, même à haute pression, chimiquement inertes et n'engendrent que peu d'interférences spectroscopiques. On tire aussi profit de la structure atomique particulière des gaz rares,

caractérisée par la présence de niveaux métastables de forte énergie qui favorisent la population des niveaux excités de l'analyte.

Pour certaines conditions de fonctionnement de la décharge, les ions accélérés par le champ électrique intense de l'espace sombre bombardent la cathode et produisent, par pulvérisation, une vapeur atomique de forte densité du matériel cathodique. L'efficacité de pulvérisation, c'est-à-dire le nombre moyen d'atomes pulvérisés par ions incidents, dépend de manière complexe du rapport des masses de l'ion et de l'atome cible et de l'énergie cinétique de l'ion (Marcus, 1993). Cependant, on a vu que les caractéristiques de la décharge, dont le champ électrique dans l'espace sombre, dépendent fortement de paramètres de fonctionnement, et en particulier de la pression. En fonction de la pression donc, et en gardant les autres paramètres inchangés, on obtient la relation phénoménologique suivante pour le flux d'atomes pulvérisés S (Willet, 1974):

$$S \propto p^{-5/2}.$$

Une étude antérieure menée dans des décharges identiques à celles que nous utilisons (Gagné *et al*, 1979) montre que la densité de vapeur d'uranium dans le niveau fondamental dans la lueur négative augmente lorsque la pression diminue et que le courant de décharge augmente. Pour la décharge de Xe cependant, on observe un maximum de densité de vapeur d'uranium au niveau fondamental pour un pression de fonctionnement d'environ 200 mTorr. Pour maximiser la production de vapeur on aura donc tout avantage, peu importe le gaz porteur utilisé, à faire fonctionner la décharge à basse pression.

Rappelons que la géométrie de la décharge et les conditions de fonctionnement doivent permettre le recouvrement des lueurs négatives, sans que les électrons énergétiques qui traversent cette zone ne viennent trop perturber la chute cathodique en face. Pour une

décharge de néon de diamètre interne de la cathode *a*, la plage de pression accessible est donnée par (Willet, 1974):

$$1 \text{ Torr cm} \leq ap \leq 10 \text{ Torr cm}.$$

Pour nos cathodes de 6,35 mm de diamètre cela s'accorde bien à la pression minimale de 1,5 Torr de Ne nécessaire à un fonctionnement stable de la décharge. Lorsque la décharge est entretenue sous atmosphère de Xe, du fait de son potentiel d'ionisation plus faible, on arrive facilement à un fonctionnement stable de la décharge pour des pression aussi basse que 100 mTorr.

b)Effet optogalvanique thermique.

On connaît l'effet optogalvanique (OG) depuis les travaux de Penning; cet effet peut être décrit en termes simples comme une perturbation de la caractéristique courant-voltage de la décharge lorsqu'on l'éclaire. On trouve chez Barbieri *et al* (1990) une excellente revue de la littérature à propos de la spectroscopie optogalvanique.

Les mécanismes responsables de l'effet optogalvanique sont nombreux et varient selon l'atome ou la molécule excité et le type de décharge (Barbieri *et al*, 1990). Les deux principaux mécanismes utilisés pour expliquer l'effet OG en régime continu ou en impulsion sont: la perturbation du taux d'ionisation suite à une répartition différente des populations des états excités dans le plasma, et une variation de la température du gaz d'électrons suite à des collisions super-élastiques avec les atomes excités (Barbieri *et al*, 1990).

Drèze *et al.* (1982) et Gagné *et al* (1983) ont montré que l'effet optogalvanique associé à une transition de la vapeur métallique pulvérisée dans une décharge cathode creuse était dû au second mécanisme, d'où l'adjectif thermique. Les auteurs ont mesuré une

augmentation de 10K de la température d'excitation, sur une valeur stationnaire de 3500K, dans une décharge cathode creuse de xénon à 300 mTorr. Cette faible augmentation de la température de la décharge est suffisante pour faire varier la tension de la décharge de quelques dixièmes de volts (sur quelques centaines), mais ne modifie pas substantiellement les propriétés du plasma dans la lueur négative.

Par contre, l'effet responsable de la réponse optogalvanique lorsque la laser est synthonisé sur une raie de gaz rare est mieux interprété par les modèles d'ionisation par collisions (Barbieri *et al*, 1990). Fait à remarquer, l'excitation d'un niveau près du seuil ne conduit pas nécessairement à une augmentation de la production de paires électron-ion. L'intensité de la réponse optogalvanique dépend des temps de vie radiatifs des niveaux impliqués dans la transition et de leurs probabilités respectives de subir une ionisation par collision, y compris les ionisations associatives. En particulier la réponse optogalvanique dépend assez peu ici de l'énergie du photon absorbé.

Entre autres applications, le spectre optogalvanique, de l'uranium notamment, a souvent été utilisé comme référence absolue des longueurs d'onde pour l'étalonnage des lasers accordables (Babin *et al*, 1987; Dovichi *et al*, 1982; Duckworth *et al*, 1992; Keller *et al*, 1980; King *et al*, 1977; Su et al, 1987). Une lampe spectrale commerciale et une électronique simple suffisent le plus souvent à enregistrer un spectre de référence, ce qui explique la popularité de la méthode. Nous avons aussi utilisé le spectre optogalvanique de l'uranium pour étalonner notre spectre REMPI. Certaines particularités de l'effet optogalvanique en régime d'impulsion doivent cependant être prises en compte, ce qui constitue le sujet de notre premier article.

c) Effet optogalvanique rapide.

Broglia *et al.* (1983) ont rapporté un effet optogalvanique rapide sur certaines raies de l'uranium, simultané à l'impulsion laser qui éclaire l'espace sombre. Dès cette première observation, l'effet rapide a été interprété comme une signature de la création de charges

par photoionisation dans l'espace sombre de la décharge. Broglia *et al* (1987), puis Babin et Gagné (1992), ont ensuite proposé des modèles de cet effet rapide. L'espace sombre y est traité comme une chambre d'ionisation dont le champ électrique varie entre les deux électrodes. Broglia *et al* (1987) ont validé cette interprétation à l'aide d'une résolution numérique du modèle. Babin et Gagné (1992) ont proposé un traitement analytique du modèle et se sont servi de l'effet rapide comme outil diagnostique de l'espace sombre de la décharge. Dernièrement, Stockhausen *et al* (1996) ont proposé une résolution numérique du modèle original qui tient compte du mouvement des ions et de la décroissance de la densité d'atomes dans le niveau de départ de la transition à mesure qu'ils sont photoionisés. Ils ont ainsi exprimé l'évolution temporelle de l'effet optogalvanique rapide uniquement en fonction du nombre d'atomes initialement dans le niveau de départ et de la section efficace de photoionisation. La comparaison entre la courbe expérimentale et les courbes du modèle numérique permet de mesurer ces deux paramètres à partir de la seule mesure de l'évolution temporelle de l'effet optogalvanique rapide.

Babin (1990), puis Gagné et Babin (1992) ont été les premiers à utiliser l'effet optogalvanique rapide comme outil de spectroscopie de photoionisation. Leur spectre de l'uranium compte 74 raies dans le domaine spectral de la rhodamine 590. Ce spectre a été obtenu avec deux gaz porteurs différents, le néon et le xénon, et très peu de raies peuvent leur être attribuées. Cette étude a cependant démontré la difficulté d'interpréter le spectre de photoionisation de l'uranium dans un décharge électrique puisque seules treize raies de photoionisation ont pu être interprétées. Widigier et al (1994) ont étudié le spectre optogalvanique rapide d'excitation à un photon sur les états autoionisants du cuivre à partir d'états excités présents dans l'espace sombre. Leurs mesures des largeurs de raies enregistrées (32 entre 415 et 530 nm) leur ont permis d'évaluer les temps de vie des niveaux autoionisants dans la décharge.

La figure 1.6a montre les deux zones de la décharge cathode creuse ainsi que la position de la région d'interaction du laser. Pour comprendre l'effet optogalvanique rapide il suffit

d'associer l'espace sombre à une chambre d'ionisation idéale (Broglia *et al*, 1987; Babin et Gagné, 1992; Stockhausen *et al*, 1996) (figure 1.6b). Les photoélectrons engendrés par l'impulsion laser sont fortement accélérés par le champ électrique vers la lueur négative, qui tient lieu d'anode, et qu'ils atteignent quasi instantanément (100 ps). L'énergie cinétique acquise par ces particules doit être fournie par le circuit d'alimentation de la décharge. Si celle-ci est stabilisée en tension, on observe un accroissement du courant de décharge qui accompagne l'accélération des photoélectrons dans l'espace sombre. Il en résulte une impulsion de courant électrique dans le circuit de décharge que l'on peut assez facilement enregistrer à l'aide d'un boxcar ou de tout autre dispositif électronique rapide. Les photoions sont, quant à eux, accélérés vers la cathode, mais du fait de leur forte masse, et donc de leur vitesse réduite, l'impulsion de courant qui leur est associée s'étale sur une plus longue période et est moins intense.

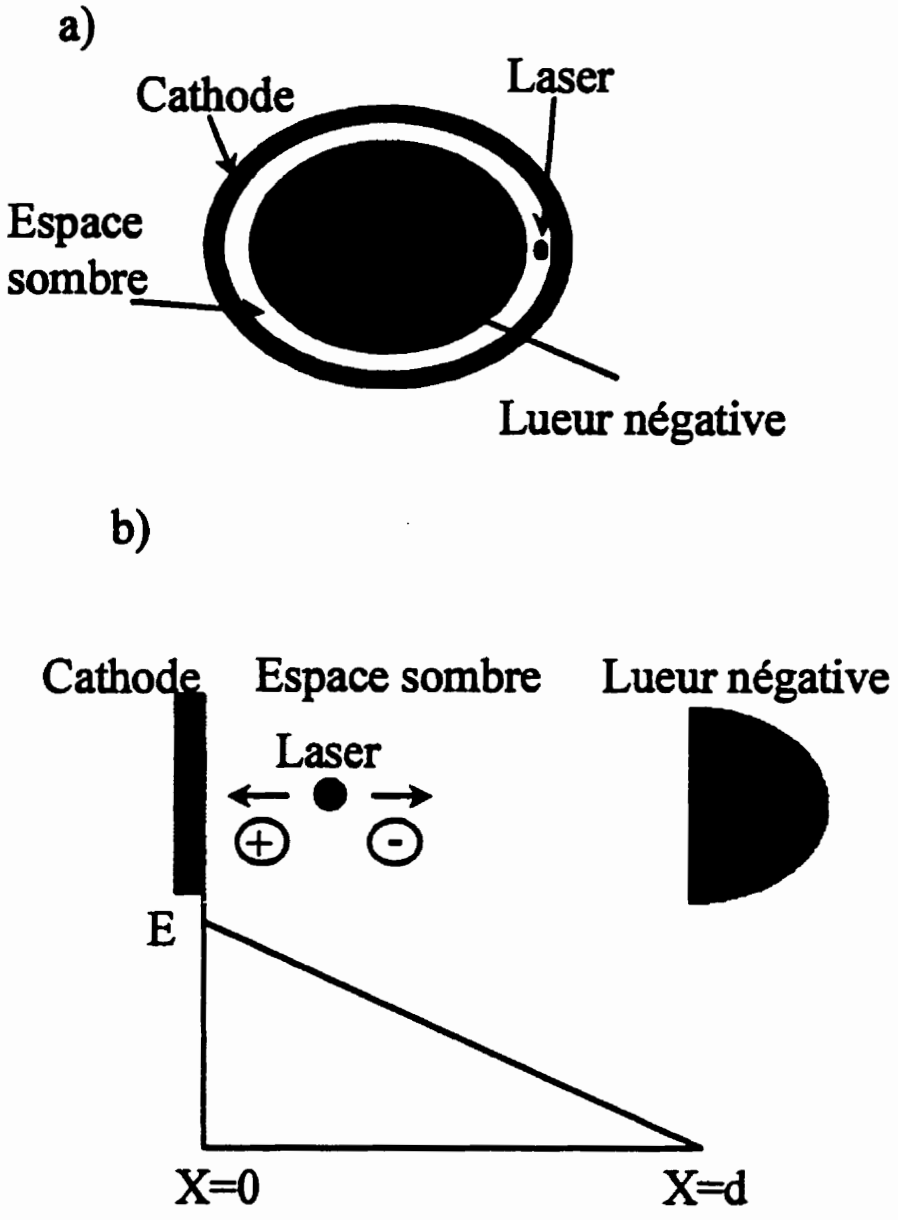


Figure 1.6
a) Schéma transversal des zones de la décharge cathode creuse ainsi que la position du faisceau laser pour la génération de l'effet optogalvanique rapide.
b) Variation du champ électrique dans l'espace sombre. Les ions créés par l'impulsion laser se dirigent vers la cathode alors que les électrons sont accélérés vers la lueur négative.

Contrairement à l'effet OG thermique, le signal rapide n'apparaît que lorsque le laser éclaire la chute cathodique. De plus, comme chaque photoélectron ne participe à ce signal que pendant un temps très court, ils doivent tous être créés pratiquement simultanément afin d'obtenir un signal mesurable par rapport au courant continu de la décharge. C'est pourquoi jusqu'ici les auteurs n'ont considéré que la possibilité d'une photoionisation directe comme mécanisme responsable de cet effet rapide.

Si on suppose que le champ électrique dans l'espace sombre décroît linéairement pour atteindre une valeur nulle à la lueur négative et si on utilise l'équation de Langevin pour décrire le mouvement des électrons dans la décharge, on peut montrer (Babin et Gagné, 1992) que l'évolution temporelle du courant électronique d'ionisation s'écrit:

$$i_e(t) = -\frac{e}{d} \int_{vol} \int_{t_0} g(x_0, t_0)\, v_e(x_0, t - t_0)\, dt_0\, d^3x,$$

où x_0 et t_0 sont les coordonnées spatiales et temporelle de l'impulsion laser dans la décharge, d est l'épaisseur de l'espace sombre, $g(x_0, t_0)\, dt_0\, d^3x$ est le nombre d'électrons produits par photoionisation dans un volume élémentaire dans l'intervalle de temps entre t_0 et $t_0 + dt_0$ et $v_e(x_0, t\text{-}t_0)$ est la vitesse de l'électron créé en x_0 au temps $t\text{-}t_0$. Remarquons ici que le temps mis par un électron pour quitter l'espace sombre est indépendant de la position x_0 où il a été créé et vaut environ 100 ps dans nos conditions (Babin et Gagné, 1992). Comme un électron ne participe au courant de photoionisation que lorsqu'il est toujours dans l'espace sombre (la lueur négative représente l'anode effective de la chambre d'ionisation), on doit porter une attention particulière aux bornes de l'intégrale de manière à ne tenir compte que de ceux qui s'y trouvent encore. Si on suppose aussi une impulsion laser de forme gaussienne dans le temps et dans l'espace située près de la surface de la cathode ($x_0 \approx 0$) et dont les dimensions sont beaucoup plus petites que l'épaisseur de l'espace sombre, on obtient pour le courant de photoionisation (Babin et Gagné, 1992):

$$i_e(x_0 = 0) \approx e\varphi\sigma_I(\varphi,\lambda)n_k L / t_L ,$$

où φ est le nombre de photons dans l'impulsion, $\sigma_i(\varphi,\lambda)$ est la section efficace spectrique non-linéaire de photoionisation, n_k la densité linéaire d'atomes dans la zone d'interaction avec le laser et dans l'état initial approprié, L la longueur du pot cathodique et t_L la durée de l'impulsion laser. Mentionnons ici que ce modèle prévoit que le courant de photoionisation décroît lorsque la zone d'interaction du laser s'éloigne de la surface de la cathode mais ne dépend pas de la valeur absolue du champ électrique sur cette surface (Babin et Gagné, 1992). On aura donc tout avantage, pour les applications spectroscopiques, à ce que le faisceau laser rase le plus près possible la surface de la cathode. Même si le signal de photoionisation ne dépend pas explicitement de la tension aux bornes de la décharge, l'efficacité de pulvérisation cathodique est très sensible à ce paramètre. Lors de l'étude d'éléments réfractaires, on a tout avantage à faire fonctionner la décharge à pression réduite.

L'effet optogalvanique rapide est maintenant bien compris et a prouvé son utilité comme outil de diagnostic de l'espace sombre et pour obtenir de nouvelles données spectroscopiques. Ce travail constitue la première étude systématique de l'utilisation de l'effet optogalvanique rapide pour la spectroscopie à large bande. Pour la première fois, aussi, on considère la possibilité d'ionisation par collision ou par champ électrique comme source du signal optogalvanique rapide, et on met en évidence des raies de photoionisation du gaz porteur de la décharge. Cette étude du spectre optogalvanique rapide de l'uranium permet aussi de proposer près de 400 nouveaux niveaux excités de l'atome d'uranium. Avant de passer à la synthèse de nos travaux, nous allons présenter brièvement les données spectroscopiques relatives à l'uranium, au néon et au xénon que nous avons utilisées pour interpréter nos spectres.

Données spectroscopiques.

Les données spectroscopiques dont nous aurons besoin pour cette étude sont les énergies, les parités et les valeurs du moment cinétique total (J) des niveaux excités des

atomes présents dans la décharge. Nous avons bâti une table contenant plus de 3500 niveaux excités de l'uranium neutre regroupant ceux publiés par Blaise et Wyart (1992), auxquels on a ajouté les nouveaux niveaux identifiés par différentes techniques par Solarz *et al* (1976), Carlson *et al* (1976), Miron *et al* (1979), Coste *et al* (1982), Mago *et al* (1987a; 1987b; 1988), Suri *et al* (1987), Bajaj *et al* (1988), Manohar *et al* (1989) et Ray *et al* (1990; 1992).

Les tables de Blaise et Wyart sont construites en majeure partie à partir de spectres d'émission et d'absorption « classiques », mais on y retrouve aussi quelques niveaux obtenus par spectroscopie laser. Les niveaux de Carlson *et al*, Coste *et al*, Solarz *et al*, Mago *et al*, Suri *et al*, Bajaj *et al*, Manohar *et al* et de Ray *et al* ont été obtenus par spectroscopie de photoionisation résonante. Ceux publiés par Miron *et al* ont été déduits de spectres de fluorescence induite par laser. Les niveaux publiés par Mago *et al* (1987a) ont été obtenus à partir d'un spectre d'ionisation résonante à une seule couleur sur la plage de nombres d'onde s'étalant de 17200 à 18000 cm^{-1}. Donohue *et al* (1985) ont aussi observé la photoionisation à une seule couleur de l'uranium entre 16500 et 17250 cm^{-1}, mais n'en ont pas déduit de nouveaux niveaux excités.

Le spectre d'émission est aussi d'une grande utilité pour le dépouillement et l'interprétation des spectres optogalvaniques rapides. Nous utilisons le spectre d'émisson d'une décharge à cathode creuse d'uranium de fabrication commerciale entretenue dans 5 Torr de néon et avec un courant de 75 mA (Palmer *et al*, 1980).

Pour les atomes de gaz rares, nous disposons des tables de niveaux du NBS (Kaufman et Minnhagen, 1972; National Bureau of Standards, 1958) et des tables de raies d'émission du CRC handbook of chemistry and physics (CRC Press, 1982). Nous utilisons le plus souvent la notation de Racah pour désigner les niveaux de gaz rares. Dans cette notation, les niveaux s et d sont impairs tandis que les niveaux p sont pairs. Nous avons aussi, pour le néon, les tables de transitions résonantes à deux photons vers les niveaux de

Rydberg observées par Bickel et Innes (1985), Piracha *et al* (1995) et Thakur et Narayanan (1992).

Les seuils d'ionisation des ions UII, XeII et NeII étant très élevés, nous ne considérerons pas systématiquement la possibilité d'ioniser ces ions.

CHAPITRE 2

Synthèse des travaux

Introduction

Un travail de spectroscopie compte plusieurs étapes. Qu'on pense à l'élaboration du montage expérimental, à l'étalonnage en longueur d'onde, à l'enregistrement et au dépouillement des spectres. Toutes ces étapes, ainsi que celle de l'analyse des résultats, doivent s'appuyer sur un modèle théorique de l'effet que l'on souhaite mesurer.

Les différentes étapes de notre travail de spectroscopie optogalvanique de photoionisation font l'objet de trois articles scientifiques. Le premier article traite uniquement de l'étalonnage en longueur d'onde d'un laser pulsé à l'aide de l'effet optogalvanique thermique. Le deuxième rappelle les travaux antérieurs sur l'effet optogalvanique rapide, et sur les aspects de sa modélisation qui sont les plus pertinents à sont utilisation en spectroscopie laser à large bande. Il décrit aussi le montage expérimental mis au point ainsi que les procédures expérimentales établies. Enfin, il contient les premières analyses des spectres optogalvaniques de photoionisation enregistrés. Finalement, le troisième article traite de la comparaison systématique entre le spectre optogalvanique de photoionisation de l'uranium et ceux obtenus dans des jets d'atomes. Une méthode d'analyse de nos spectres y est développée grâce à laquelle environ les 2/3 des quelques 900 raies répertoriées ont pu être interprétées. Ce faisant, près de 400 nouveaux niveaux excités de l'uranium d'énergie comprise entre 34000 et 54000 cm^{-1} ont été proposés.

Il n'est pas question dans ce chapitre de reprendre tous les résultats et développements retrouvés dans les articles. Il s'agit plutôt d'un guide de lecture de ces articles, soulignant

au passage notre contribution aux connaissances dans le domaine et spécifiant au besoin certains détails dont il n'est pas ou peu fait mention dans les articles.

Avant de passer en revue chacun de ces articles, consacrons quelques pages à une description plus détaillée des lampes à cathode creuse ainsi que des circuits électroniques de collection des signaux optogalvaniques rapides et thermiques. Comme il s'agit des composantes principales des différents dispositifs expérimentaux décrits dans les articles et comme ces appareils sont de fabrication maison et ne sont pas d'usage courant, il nous apparaît opportun de les décrire d'entrée de jeu. La procédure expérimentale utilisée pour asservir la longueur d'onde du laser à colorant continu sur la raie à 16900,4 cm^{-1} est aussi décrite dans cette partie, puisqu'il n'en a pas été question dans les articles en annexe.

Lampe à cathode creuse, électronique de mesure et asservissement d'un laser accordable

La figure 2.1 montre une vue latérale de la lampe à cathode creuse développée et fabriquée au Laboratoire d'Optique et de Spectroscopie (LOS) de l'École Polytechnique de Montréal. Elle consiste en une pièce métallique creuse coincée entre deux manchons de verre. La partie centrale est constituée d'un anneau de laiton où circule un liquide refroidissant. La cathode creuse cylindrique est pressée dans ce bloc. Elle mesure typiquement 3 cm de long, et est percée sur toute sa longueur d'un trou de 6.3 mm de diamètre. Des isolants, habituellement du Téflon, viennent masquer les faces de laiton ainsi que la face du pot cathodique afin de s'assurer que la décharge se fasse bien à l'intérieur de celui-ci. Nos cathodes creuses sont usinées à même un cylindre métallique d'uranium naturel pur. L'isotope dominant est le U^{238} à plus de 99%.

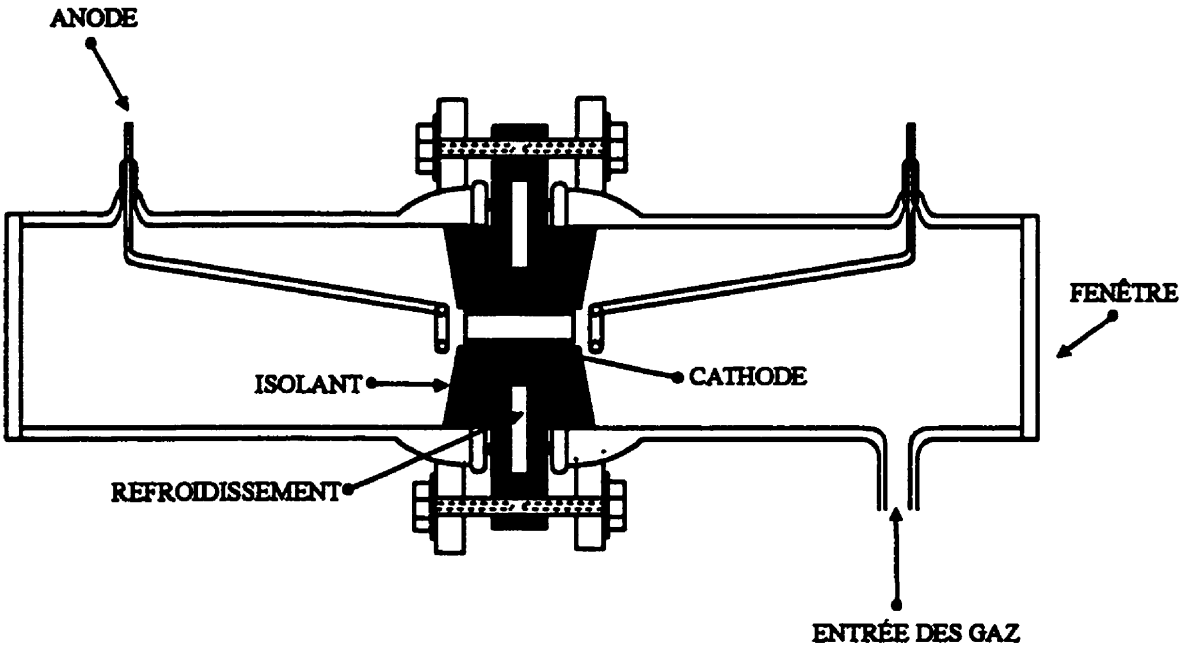


Figure 2.1. Vue latérale de la lampe à cathode creuse.

L'étanchéité de la lampe est assurée par deux joints toriques placés entre les manchons de verre et la partie métallique de la lampe. Les deux fenêtres, de bonne qualité optique, qui peuvent être de verre ou de quartz, sont rattachées aux manchons. Les deux anodes sont des fils de cuivre pliés à une extrémité en forme de tore dont le diamètre est légèrement supérieur à celui du pot cathodique. Elles sont placées le plus près possible en face de ce dernier. Cette configuration assure que les anodes ne sont pas dans le chemin optique

des lasers qui interrogent la décharge. Enfin, un des manchons est muni d'une entrée de gaz, reliée à une station de pompage.

La lampe peut fonctionner sur une grande plage de paramètres de décharge. Pour les fins de notre étude cependant, nous faisons fonctionner la lampe près des limites inférieures de pression du gaz porteur. Dans ces conditions la pulvérisation cathodique est très efficace. L'érosion du pot cathodique arrondi les bords et modifie les surfaces au point où il est difficile de viser l'espace sombre sur toute la longueur de la décharge. Aussi, à basse pression, les atomes d'uranium voyagent sur de plus grandes distances et viennent se déposer sur l'isolant électrique, créant ainsi une grande cathode planaire en face des anodes. Cette géométrie finit par nuire à la stabilité de la décharge. Ces deux effets obligent à démonter régulièrement la lampe et à procéder au nettoyage des isolants et au réusinage, voire au remplacement, du pot cathodique. Grâce à la conception modulaire de la lampe, ces opérations sont rendues relativement rapides.

Le bloc d'alimentation est une source de courant stabilisée, auquel nous avons ajouté une résistance en série de 500 Ω. Les spectres obtenus dans cette étude ont été enregistrés avec un courant de décharge de 40 mA et 150 mTorr de xénon ou 2 Torr de néon. Ces combinaisons permettent à la fois une bonne efficacité de pulvérisation de l'uranium et une stabilité à long terme de la décharge. Les tensions lues aux bornes du bloc d'alimentation sont d'environ 350 volts pour la décharge xénon et de 250 volts pour la décharge de néon.

La figure 2.2a montre le circuit de mesure utilisé pour enregistrer l'effet optogalvanique thermique. Il consiste tout simplement en un circuit RC qui coupe la composante dc de la tension aux bornes de la décharge. Nous utilisons une capacité de 1 nF et y branchons une sonde d'oscilloscope dont l'impédance peut être réglée à 1M Ω ou 10 M Ω.

Nous présentons à la figure 2.2b le circuit de mesure utilisé pour enregistrer le signal optogalvanique rapide. Comme ce signal consiste en une impulsion de courant d'une

durée d'environ 10 ns, le circuit de mesure doit être rapide et de faible inductance, pour éviter de modifier la forme de l'impulsion. Toutes les composantes utilisées sont donc faiblement inductives et notre ligne de délai, nécessaire pour permettre à l'électronique du boxcar de réagir à l'arrivée de l'impulsion, est composée d'un long câble coaxial ne faisant qu'un tour du laboratoire.

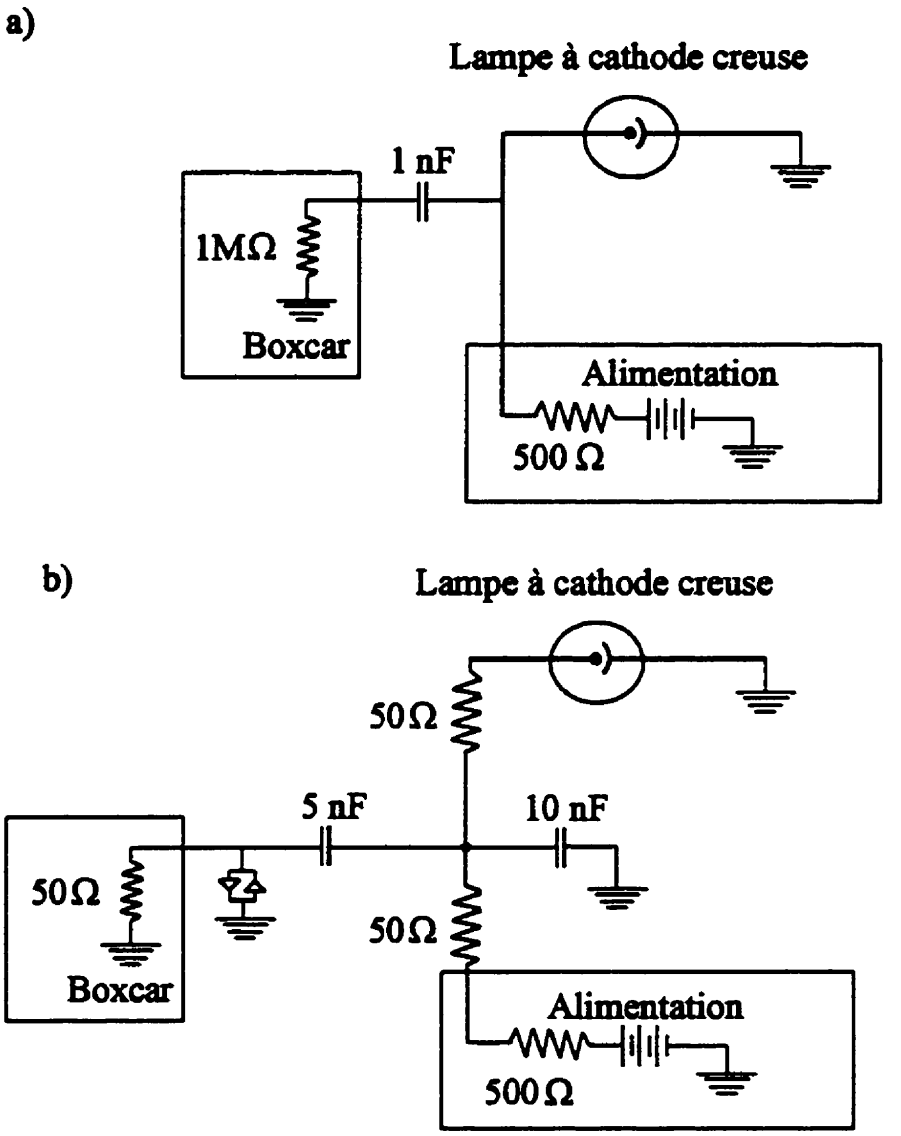


Figure2.2 Circuits de mesure des effets optogalvaniques thermique (a) et rapide (b).

L'impulsion de courant associée à la photoionisation est lue aux bornes de la résistance de 50 Ω à l'entrée du Boxcar. Les deux autres résistances de 50 Ω servent de diviseur de courant, de sorte que le boxcar ne «voit» que la moitié de l'impulsion.

Une chambre d'ionisation idéale, ce que nous tentons de reproduire avec l'espace sombre de la décharge, doit être alimentée par une source de tension constante. Le circuit d'asservissement du courant du bloc d'alimentation ne réagit pas suffisamment rapidement pour s'ajuster à l'impulsion de courant qui accompagne la photoionisation. La capacité de 10 nF introduite aux bornes du bloc d'alimentation garantit la stabilité de la tension pendant le passage de l'impulsion laser. L'autre capacité découple la haute tension du circuit du boxcar, mais laisse passer d'éventuelles instabilités de décharge à haute fréquence. Celles-ci sont d'ailleurs amplifiées par la capacité introduite entre les bornes du bloc de tension. C'est pourquoi le circuit compte deux diodes en parallèle qui protègent l'entrée du boxcar d'impulsions à haute tension et radiofréquence qui pourraient être fort dommageables.

Enfin, décrivons brièvement le montage expérimental utilisé pour asservir le laser accordable continu sur la transition à 16900,4 cm^{-1} de l'uranium, tel que présenté à la figure 2.3. Le signal de rétroaction est fourni par l'effet optogalvanique généré dans la lueur négative d'une cathode creuse d'uranium (la même que celle utilisée pour générer le spectre thermique d'étalonnage). Comme il est essentiel que le laser continu perturbe l'espace sombre de la décharge pendant le passage de l'impulsion laser ionisante, nous avons opté pour une technique de modulation de la fréquence plutôt que de l'intensité du laser continu. Avec cette approche, on obtient à la sortie du détecteur synchrone un signal proportionnel à la dérivée de la raie d'absorption. Il contient donc l'information sur le signe de la correction à apporter à la longueur d'onde du laser.

Notre circuit d'asservissement ne contient cependant pas d'intégrateur pour s'assurer de l'asservissement à très long terme. Cette fonction est faite à la main par l'expérimentateur

qui corrige périodiquement le niveau dc du signal fourni au laser de manière à recentrer la longueur d'onde du laser sur la raie d'absorption.

Article I: Étalonnage de la longueur d'onde d'un laser accordable pulsé par spectroscopie optogalvanique en cathode creuse.

L'effet optogalvanique est utilisé depuis longtemps pour étalonner la longueur d'onde d'un laser accordable pulsé ou continu. Parmi les principaux avantages de la méthode vient au premier rang la simplicité de mise en œuvre. Le plus souvent on utilise une lampe à décharge commerciale comme source d'atomes et un très simple circuit de mesure suffit à enregistrer le spectre optogalvanique. Même avec un laser pulsé, la durée de l'effet optogalvanique, d'environ quelques dizaines de microsecondes, ne pose pas de défi majeur pour son acquisition.

Comme nous utilisons déjà une décharge cathode creuse pour mesurer le spectre de photoionisation de l'uranium, le choix de la technique optogalvanique pour l'étalonnage en longueur d'onde du laser pulsé était évident. De plus le spectre de l'uranium réunit plusieurs caractéristiques intéressantes pour l'étalonnage: il contient plusieurs raies sur tout le spectre de l'ultra-violet à l'infrarouge et il est bien documenté. En outre, l'uranium naturel est composé d'un isotope pair à plus de 99%, ce qui élimine les ambiguïtés liées aux structures hyperfines et aux déplacements isotopiques. Enfin, à cause de sa grande masse, les raies du spectre de l'uranium sont moins élargies par effet Doppler que celles d'éléments légers.

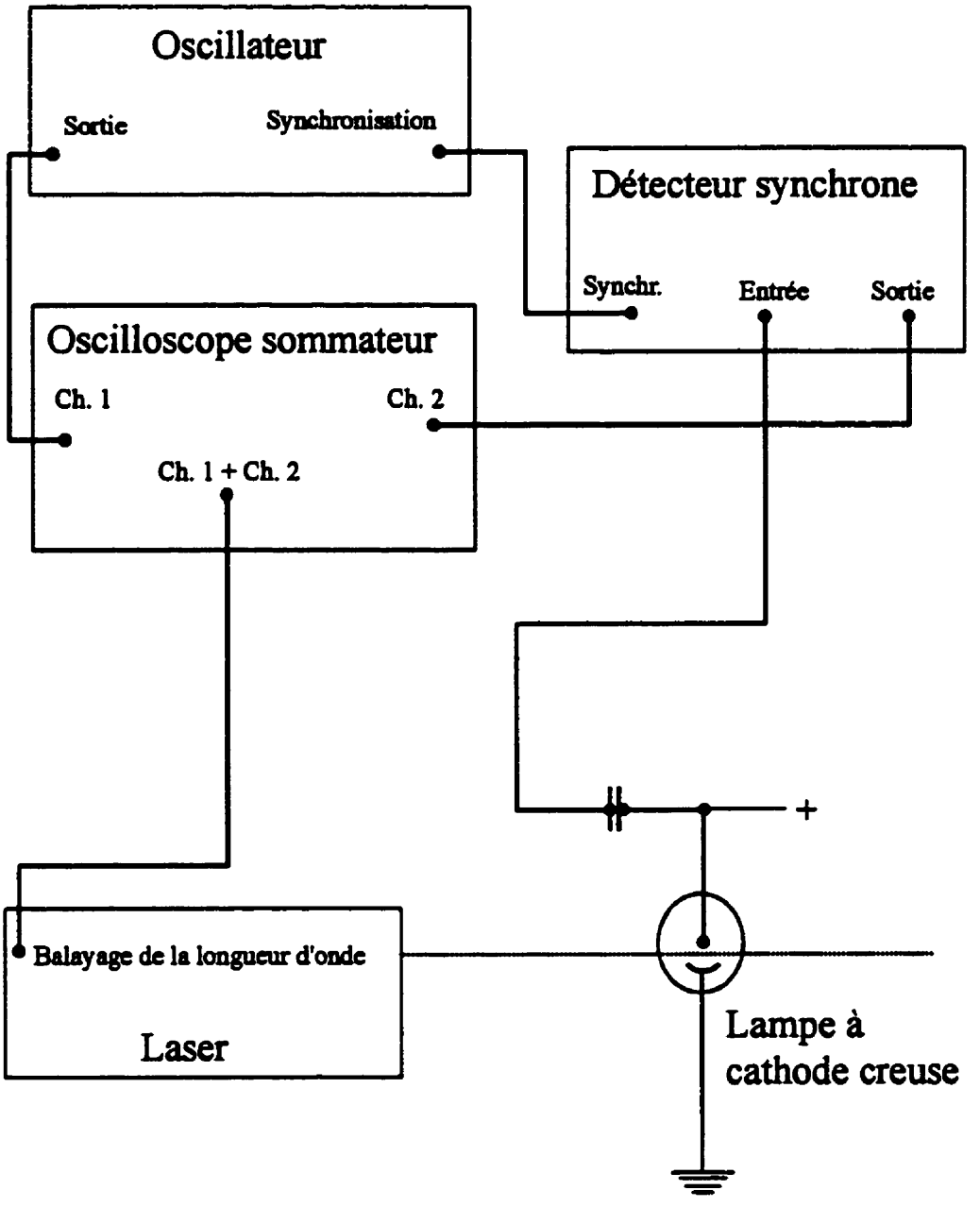


Figure 2.3. Schéma du circuit d'asservissement de la longueur d'onde du laser continu sur une raie d'absorption.

Cependant, il est aussi reconnu que l'intensité des raies optogalvaniques peut varier en fonction des paramètres de la décharge (Duckworth *et al*, 1992; Reddy *et a*, 1989). De même, l'évolution temporelle de l'effet optogalvanique varie aussi selon la raie observée (Ben Amar *et al*, 1983; Burov et Kureichik, 1988; Erez *et al*, 1979; Shuker *et al*, 1982) et selon la zone de la décharge qui est éclairée par le laser (Yu *et al*, 1989). Ce dernier point est clairement illustré sur la figure 2 de l'annexe I.

Comme l'évolution temporelle du signal optogalvanique pulsé compte une composante de tension positive et une autre négative, on prélève habituellement une petite portion de ce signal plutôt que de l'intégrer sur toute sa durée. On obtient ainsi un spectre avec un bien meilleur rapport signal sur bruit. L'allure du spectre optogalvanique dépend donc du choix des paramètres de collection du signal, c'est-à-dire la durée et le décalage de la fenêtre temporelle d'intégration. Cet article a pour but premier de vérifier l'effet du choix de ces paramètres sur la précision de l'étalonnage en longueur d'onde d'un laser pulsé.

Nos résultats expérimentaux montrent que, dans les situations extrêmes, on peut enregistrer un écart aussi grand que la largeur spectrale de la raie laser entre la longueur d'onde de la raie enregistrée et celle lue dans les tables de raies d'émission. Dans notre cas, cela représente des décalages de 0,5 cm^{-1}. Par contre, si on choisit correctement les paramètres de l'acquisition du signal, on peut atteindre une précision de l'ordre du quart de la largeur de la raie laser.

Pour l'étalonnage on a besoin que de quelques raies bien identifiées qui serviront de références absolues de longueur d'onde. Le signal d'un étalon Fabry-Pérot sert de référence relative. La longueur d'onde d'une raie observée est donnée par la distance, en nombre d'interfranges de l'étalon, qui la sépare d'une raie utilisée comme référence absolue. Il est donc important de choisir des raies dont les évolutions temporelles et les

intensités sont comparables. On peut ainsi bien ajuster les paramètres d'intégration du signal optogalvanique pour toutes les raies et s'assurer d'un étalonnage adéquat.

Comme le décalage en longueur d'onde observé pour les raies optogalvaniques est causé par un échantillonnage inadéquat du signal, on peut contourner la difficulté en prélevant ce signal sur toute sa durée. Pour éviter que l'intégration du signal sur les deux polarités ne réduise trop l'intensité mesurée, nous proposons de rendre toute l'évolution temporelle de l'effet optogalvanique positive, grâce par exemple à un dispositif électronique.

Pour tester cette approche, nous avons construit au laboratoire un circuit qui permet de prendre la valeur absolue d'un signal électronique. Malheureusement, à cause de contraintes sur la vitesse de réponse des composantes, ce circuit est très sensible aux instabilités de décharge. De plus, le signal de sortie d'un boxcar étant proportionnel à l'intégrale du signal divisé par la durée de la fenêtre d'intégration, seules les raies fortes sont encore visibles dans cette configuration. Par contre, cette procédure semble être la seule qui permettent d'observer sur un même spectre et avec un échantillonnage équivalent des raies associées à des éléments différents.

Nous n'avons pas observé de différence dans la précision de l'étalonnage de nos spectres de photoionisation selon que nous ayons utilisé l'une ou l'autre des méthodes mentionnées. Nous avons cependant abandonné la méthode utilisant la valeur absolue du signal optogalvanique parce que les composantes électroniques additionnelles étaient trop souvent endommagées.

Mentionnons finalement que lors de la mesure de l'un de nos spectres de photoionisation, nous n'avons pas enregistré de spectre optogalvanique d'étalonnage à cause d'un mauvais fonctionnement d'un boxcar. Nous nous sommes servis des raies caractéristiques du spectre optogalvanique de photoionisation, puisque nous le

connaissions déjà bien, comme référence absolue des longueurs d'onde. Encore ici, la précision de l'étalonnage est comparable à celle obtenue sur les autres spectres.

Article II: Méthode de spectroscopie optogalvanique.

Outre ce travail, il n'existe à ce jour que deux articles publiés qui traitent de l'utilisation de l'effet optogalvanique rapide à des fins de spectroscopie quantitative. Gagné et Babin (1992) l'ont appliqué les premiers à l'uranium puis Widiger *et al* (1994) l'ont utilisé pour l'étude du spectre de photoionisation du cuivre. L'article de Widigier *et al* étant très peu loquace sur la méthodologie expérimentale, et comme les techniques de spectroscopie optogalvanique rapide en vigueur au LOS ont considérablement évolué au cours des dernières années, il nous est apparu opportun de publier un article portant essentiellement sur ce sujet.

L'article vise à présenter la spectroscopie optogalvanique de photoionisation comme une alternative au jet d'atomes. Le public visé n'étant pas nécessairement très versé dans les domaines des décharges électriques et de l'effet optogalvanique, l'article comporte une section pédagogique sur ces sujets.

Nous présentons ensuite notre méthode expérimentale. Les principaux ajouts au montage expérimental depuis les premiers spectres de Gagné et Babin sont une deuxième cathode creuse, un étalon Fabry-Pérot et un laser continu.

Les franges de l'étalon servent de référence relative des longueurs d'onde et permet de s'affranchir en partie de la non-linéarité du défilement du laser accordable. L'utilisation d'une seconde cathode creuse sépare complètement les milieux de production des effets optogalvaniques rapide, signature de la photoionisation, et thermique, utilisé pour l'étalonnage absolu en longueur d'onde. Ainsi on génère l'effet optogalvanique thermique

dans la lueur négative, là où on sait qu'il peut être utilisé pour des fins d'étalonnage (Lévesque *et al*, 1993). De plus, dans la seconde cathode, la densité d'énergie laser est considérablement plus faible à cause de la défocalisation du faisceau, minimisant ainsi la superposition de la photoionisation sur l'effet optogalvanique thermique.

Dans le montage de Gagné et Babin, le spectre thermique servant à l'étalonnage en longueur d'onde était généré dans la décharge de photoionisation, et donc dans l'espace sombre. Les électrons rapides qui frappent la lueur négative à la suite d'une photoionisation vont produire un effet optogalvanique thermique (ils apportent de l'énergie supplémentaire à la décharge). Dans ces conditions chaque raie de photoionisation engendre une raie dans le spectre thermique. Cela rend l'attribution précise de la longueur d'onde des raies de photoionisation plus difficile.

Ces deux ajouts à notre montage expérimental ont permis un meilleur accord avec les spectres de photoionisation de l'uranium obtenu en jet atomique (Donohue *et al*, 1985; Mago *et al*, 1987a).

L'autre ajout, un laser continu accordable, est utilisé pour modifier les populations des états excités dans la décharge (Babin, 1990). Un problème fréquemment rencontré lorsque vient le temps d'interpréter un spectre de photoionisation multiphotonique d'un atome complexe est d'identifier correctement les niveaux impliqués, puisque pour certaines raies on trouve plusieurs combinaisons possibles. Grâce à la grande densité de puissance spectrique accessible avec les lasers, il est possible de vider, ou même de remplir, un niveau d'énergie atomique sélectionné, ce qu'on appelle le pompage optique.

Deux approches sont possibles pour réaliser ce pompage optique. On peut utiliser un autre laser pulsé ou un laser continu. La largeur spectrale des lasers pulsés est généralement supérieure ou de l'ordre de la largeur d'une raie atomique dans une décharge ou une vapeur, ce qui permet de pomper efficacement sur toute la raie. Cependant cette approche souffre de plusieurs désavantages. Il est difficile d'asservir un

laser pulsé sur une transition pour de longues durées. Ensuite, pour le type d'applications qui nous intéresse, il faut synchroniser très précisément les deux faisceaux lasers pulsés. On peut soit choisir de les superposer dans le temps, auquel cas on ne sait plus à quel faisceau attribuer l'effet observé. On peut aussi introduire un décalage temporel, en s'assurant toutefois que l'effet du passage de la première impulsion est encore significatif lorsque la seconde impulsion arrive dans la zone d'interaction.

Au contraire, il est relativement facile d'asservir un laser continu sur une raie atomique d'absorption pour de longues périodes et les problèmes de synchronisation ne s'appliquent pas à leur utilisation. Par contre ces lasers sont habituellement de largeurs spectrales très inférieures aux largeurs de raies atomiques élargies par effet Doppler. On tire cependant avantage des collisions nécessairement présentent dans une décharge électrique. En effet, les collisions atome-atome thermalisent la distribution des vitesses atomiques dans la décharge. Le laser continu peut donc pomper, avec une efficacité différente toutefois, toutes les classes de vitesses de translation des atomes. L'efficacité de pompage dépend de la vitesse de thermalisation, elle même fonction de la fréquence de collisions et de l'efficacité de transfert de quantité de mouvement à chaque collision.

L'atome de néon étant plus léger que l'atome de xénon, le transfert de quantité de mouvement avec un atome d'uranium est moins efficace. Par contre, la fréquence de ces collisions est directement fonction de la pression de fonctionnement de la décharge, celle-ci étant 10 fois plus élevée dans la décharge de néon que dans celle de xénon. C'est pourquoi on observe un bien meilleur pompage optique avec le néon.

Ce résultat, couplé aux considérations portant sur la physique des décharges et sur l'effet optogalvanique rapide, justifie l'utilisation de trois conditions de décharge pour l'étude systématique de la méthode de spectroscopie optogalvanique de photoionisation; on peut ainsi comparer les spectres obtenus dans le néon et dans le xénon, puis étudier l'effet du pompage optique. C'est ce que nous présentons brièvement dans le reste de l'article.

Cette comparaison permet de constater que ce qui apparaît comme du bruit à l'observation d'un seul spectre, n'est que l'expression de plusieurs raies faibles que le pompage optique permet de révéler. En effet, en diminuant la population du niveau fondamental et du niveau à 620 cm^{-1}, comme nous l'avons observé, la population de certains niveaux, notamment des métastables, est suffisamment augmentée pour permettre l'observation de nouvelles raies. Il s'agit là d'un avantage supplémentaire du pompage optique à l'aide d'un laser continu (voir figure 8, annexe II).

Enfin, nous avons estimé la densité d'atomes d'uranium neutre à l'état fondamental à l'aide de l'intensité de l'effet optogalvanique rapide au centre de la raie de photoionisation à 16900,6 cm^{-1}, supposée complètement saturée. La densité que nous mesurons, 2×10^{11} atomes/cm^3, est environ cinq fois plus faible que celle mesuré par Gagné *et al* (1979) pour des décharges identiques, mais dans la lueur négative. Compte tenu des nombreuses approximations inhérentes aux mesures de densité par absorption, notamment en ce qui concerne la géométrie de la zone d'interaction, et des différences fondamentales des conditions prévalant dans ces deux régions de la décharge, l'accord est jugé satisfaisant.

Les deux premiers articles que nous avons présentés contiennent la description de notre méthode expérimentale. Nous y avons introduit les éléments théoriques qui soutiennent l'hypothèse fondamentale à ce travail, soit que l'effet optogalvanique rapide est la signature de la photoionisation se produisant dans l'espace sombre de la décharge. Nous avons aussi présenté les éléments expérimentaux qui nous assurent que nos spectres optogalvaniques de photoionisation sont correctement étalonnés et qu'ils sont reproductibles. L'enregistrement des spectres et leur dépouillement n'a pas donné lieu à un article spécifique. Il reste à traiter de la comparaison systématique des spectres optogalvaniques de photoionisation avec les spectres de photoionisation de l'uranium obtenu par d'autres méthodes, et de l'interprétation des raies que nous avons répertoriées. Ces sujets seront abordés dans le troisième et dernier article.

Article III: Spectre optogalvanique de photoionisation à une couleur dans des décharges cathode creuse U-Xe et U-Ne.

Dans ce dernier article on retrouve la majorité de nos résultats expérimentaux, sous la forme de tableaux de raies et de niveaux excités. Bien que la première section comporte un bref retour sur la méthode expérimentale, les travaux qui y sont exposés commencent lorsque les spectres sont enregistrés et dépouillés.

Les résultats bruts des expérimentations sont les spectres de photoionisation obtenus pour trois conditions de décharge étudiées, c'est-à-dire une décharge à 150 mTorr de xénon, une décharge à 2 Torr de néon et une décharge à 2 Torr de néon avec un pompage optique sur la raie 16900,4 cm^{-1} de l'uranium. Ces spectres sont reproduits à l'annexe IV. Le dépouillement de ces spectres a permis de répertorier près de 900 raies entre 16550 et 20500 cm^{-1}. Ces raies sont regroupées selon leur interprétation dans les différents tableaux de l'article en annexe III et sont présentées en ordre croissant du nombre d'onde au tableau I, à la fin de ce chapitre.

Une comparaison détaillée des spectres optogalvaniques de photoionisation de l'uranium avec ceux obtenus en jet d'atomes confirme la précision de notre étalonnage. Elle permet aussi d'affirmer que les niveaux excités de l'uranium, jusqu'à plus de 40 000 cm^{-1}, ne sont pas ou très peu affectés par le champ électrique de quelques kVolts/cm qui règne dans l'espace sombre. Ces deux points sont déduits du très bon accord entre les longueurs d'onde attribuées aux raies les plus intenses observées sur les spectres de photoionisation de l'uranium en jet d'atomes et en décharge électrique. Par contre, le spectre optogalvanique de photoionisation compte beaucoup plus de raies. En développant notre méthode d'interprétation du spectre, nous avons donc cherché en plus des schémas de photoionisation propres à l'uranium, des schémas associés aux gaz porteurs de la décharge. Nous avons aussi exploré la possibilité de photoionisation

assistée par champ électrique ou par collision, puisque c'est ce qui distinguent le plus l'environnement d'un atome dans une décharge électrique par rapport au jet d'atomes.

Notre méthode d'analyse des raies de photoionisation de l'uranium est fortement inspirée des travaux de Mago *et al* (1987a). Ces auteurs ont adapté la description de la photoionisation à deux photons présentée par Letokov *et al* (1977) et Hurst *et al* (1979) au cas à trois photons et une seule couleur. Mentionnons que le seuil d'ionisation de l'uranium est à 49958,4 cm^{-1}, et qu'il faut au moins trois photons pour l'atteindre avec la bande d'énergie couverte par notre spectre (16500 - 20500 cm^{-1}).

Nous avons adapté les résultats des équations d'évolution à nos conditions expérimentales, qui diffèrent de celles de Mago *et al* par la présence d'un champ électrique et de collisions dans la zone d'interaction laser-atomes et par l'intensité du laser de photoionisation. Nous concluons que les raies de photoionisation de l'uranium observées sur le spectre optogalvanique rapide s'interprètent par des schémas où les deux premiers photons absorbés passent par des niveaux relais résonants ou quasi-résonants.

Nous avons aussi intégré à notre méthode d'analyse l'effet du pompage optique. Le pompage a été effectué que sur la raie à 16900,4 cm^{-1} de l'uranium, dans l'espoir de réduire significativement la population du niveau fondamental et l'intensité des raies de photoionisation qui y sont associées. Le dépouillement des spectres montre aussi une diminution de l'intensité des raies attribuées au niveau métastable à 620 cm^{-1}. Les populations des deux niveaux, le fondamental et le 620 cm^{-1}, diminuent en présence d'un pompage optique sur la raie à 16900,4 cm^{-1}.

L'effet du pompage optique s'observe aisément sur les raies les plus fortes du spectre de photoionisation, toutes attribuées au niveau fondamental ou au niveau 620 cm^{-1}. Nous avons pu, grâce au pompage optique, attribuer à ces niveaux des raies de plus faible intensité dont l'interprétation était compliquée par la surabondance de schémas d'ionisation possibles. La raie forte observée à 17360,9 cm^{-1}, attribuée au niveau

fondamental par Mago *et al* (1987a), est mieux interprétée à partir du niveau métastable 4275 cm^{-1} lorsque l'on observe l'effet du pompage optique (voir tableau 3, annexe III). Plusieurs raies sont encore non-interprétées à cause des interférences spectroscopiques. Il serait en principe possible d'améliorer la compréhension du spectre optogalvanique de photoionisation en effectuant le pompage optique sur d'autres niveaux métastables de l'uranium.

Nous avons utilisé notre méthode pour analyser le spectre de l'uranium au voisinage de la raie à 16900,6 cm^{-1}. Cette raie est la plus intense du spectre de photoionisation et la seule pour laquelle on connaît un niveau résonant pour chaque photon absorbé. Nous avons enregistré les spectres optogalvaniques thermique et de photoionisation avec deux largeurs de bande du laser accordable, soit 0,5 et 0,05 cm^{-1}. Grâce à ces deux résolutions, on couvre pratiquement toute les possibilités de schéma de photoionisation en considérant les niveaux accessibles à partir du fondamental ou des métastables de faible énergie (figure 6, annexe III). On remarque d'ailleurs des différences notables entre les spectres obtenus pour ces deux résolutions (figure 7, annexe III). En tenant compte de ce qui précède nous avons interprété les caractéristiques observées sur ces spectres, ce qui a constitué une première validation de notre méthode d'analyse des raies de l'uranium. L'interprétation de la raie faible à 16900,8 cm^{-1} comme un processus comportant une quasi-résonance, avec un écart à résonance de 10 cm^{-1}, a guidé la calibration de notre programme d'analyse automatisée. En effet, nous avons fixé un maximum de 10 cm^{-1} pour l'écart à résonance pour les processus de photoionisation de type A*B (la nomenclature des processus de photoionisation est présentée à la section 3.1.1 de l'annexe III).

Contrairement à tous les travaux précédents sur l'effet optogalvanique rapide, nous avons considéré la possibilité que l'ionisation ne soit pas uniquement le fait de l'absorption des photons de l'impulsion laser. A cause de la nature de la détection de l'effet optogalvanique rapide, cette ionisation doit se produire simultanément au passage de l'impulsion laser. Les processus les plus susceptibles de remplir ces conditions sont

l'ionisation par champ électrique ou par collisions d'atomes portés dans des états de Rydberg.

Les propriétés des atomes de Rydberg, pour les atomes simples, s'expriment en termes du nombre quantique principal effectif n* ($n^*=n-\delta$, où n est le nombre quantique principal et δ le défaut quantique), peu importe l'élément chimique considéré. La valeur du défaut quantique δ dépend de l'élément considéré et du nombre quantique orbital L.

Considérant les conditions de pression et de champ électrique dans l'espace sombre de nos décharges à cathode creuse, nous avons déterminé que les atomes de Rydberg avec $n^* \geq 6$ peuvent être efficacement ionisés par collisions avec les atomes du gaz porteur ou par le champ électrique de l'espace sombre. Cependant ce champ électrique peut aussi mélanger et déplacer les niveaux de Rydberg et rendre le spectre de photoionisation difficilement interprétable si son intensité et les valeurs de δ ne sont pas parfaitement connues. Par exemple, les niveaux du néon au-dessus de n=12 pour les séries s et s', et au-dessus de n=7 pour les séries d et d', seront déplacés de plus de 1 cm^{-1} par un champ électrique de 3,5 kV/cm, soit environ l'intensité du champ près de la cathode d'une décharge de 2 Torr de néon. Ne connaissant pas la valeur exacte du champ électrique dans la zone, nous renonçons à tenter une interprétation faisant intervenir des niveaux au-dessus de cette limite dans le néon. Les valeurs de δ du xénon étant plus faibles que celles du néon, cette limite ne s'applique pas pour les longueurs d'onde que nous avons étudiée. Enfin, on ne connaît pas les valeurs du défaut quantique des séries de l'uranium. Cependant, on sait que près ou au-dessus du premier seuil d'ionisation de l'uranium coexistent des niveaux de Rydberg et des niveaux de valence qui n'ont pas les mêmes propriétés en présence de collisions et de champ électrique (Ray *et al*, 1989).

À partir de ces considérations nous avons interprété nos spectres optogalvaniques de photoionisation, en commençant par les raies susceptibles d'être attribuées aux gaz rares. Les raies associées au néon ne devant pas apparaître sur le spectre U-Xe, et vice versa, il

est facile d'identifier celles qui pourraient être associées au gaz porteur. Seules 10 raies ont pu être attribuées au néon ou au xénon (tableau 1 et 2 de l'annexe III). Toutes les autres ont été automatiquement associées à l'uranium.

Une raie de photoionisation du néon, observée à 16876,9 cm^{-1}, attire plus particulièrement notre attention. Cette raie est la plus forte parmi celles attribuées au néon, et est observée grâce au mélange de configurations des niveaux $3p[1/2]_0$ et $3p[3/2]_{1,2}$ dans le champ électrique de l'espace sombre de la décharge (voir figure 9, annexe III). On se servira du même mécanisme pour interpréter certaines raies de l'uranium.

On pourrait penser que les nombreuses raies qui ne sont observées que sur les spectres enregistrés avec une décharge de néon doivent être attribuées à cet élément. Elles pourraient provenir de l'ionisation d'états de Rydberg excités par des transitions à deux photons à partir des états métastables du néon. Ce spectre d'excitation à deux photons est d'ailleurs très bien connu (Bickel *et al*, 1985; Piracha *et al*, 1995; Thakur et Narayanan, 1992). Nous manquons toutefois de données fiables sur la valeur exacte du champ dans l'espace sombre pour tenter une interprétation au-delà de n=12. Cependant, vu la faible intensité observée pour les raies associées à ce mécanisme pour n<12, et comme la section efficace d'excitation des niveaux de Rydberg diminue comme $1/n^{*3}$, il est peu probable que l'on puisse observer ces raies dans nos conditions.

Confiant que les raies observées sur le spectre optogalvanique rapide, à l'exception des 10 attribuées au xénon ou au néon, sont dues à la photoionisation de l'uranium, nous leur avons appliqué notre méthode d'analyse. Le tableau 3 de l'annexe III contient les raies dont on a pu identifier deux niveaux résonants consécutifs parmi la liste des niveaux déjà connus de l'uranium. Cette approche permettant d'interpréter plus de 15% des raies de l'uranium, et comme la structure de l'uranium au-dessus de 30000 cm^{-1} n'est pas très bien connue, ce premier résultat constitue une validation supplémentaire de notre approche.

Le tableau 4 de l'annexe III contient les raies de photoionisation de l'uranium qui s'interprètent en admettant un mélange de configurations de niveaux voisins du premier niveau relais du processus multiphotonique. Une seule de ces raies, relativement forte, est aussi observée par Mago *et al* (1987a) sans champ électrique.

Le tableau 5 de l'annexe III contient toutes les raies encore non-interprétées et dont on connaît une raie d'émission à $\pm$ 2 cm^{-1}. Nous faisons l'hypothèse que le niveau de départ de ces raies est le niveau inférieur de la raie d'émission correspondante. Compte tenu des résultats de notre analyse des schémas de photoionisation possibles dans nos conditions expérimentales, on doit considérer qu'il existe un niveau réel distant de deux fois l'énergie photonique de la raie par rapport au niveau de départ. L'analyse de nos spectres optogalvaniques de photoionisation conduit à l'identification de 390 nouveaux niveaux de l'uranium.

Enfin le tableau 6 de l'annexe III contient toutes les autres raies qui, bien qu'attribuées à l'uranium, n'ont pu être associées à un processus et à un niveau de départ particulier. Dans plusieurs cas, on trouve plus d'un schéma possible pour ces raies. En vidant la population d'un niveau métastable spécifique, par pompage optique par exemple, on pourrait interpréter plusieurs autres raies, et identifier d'autres niveaux excités de l'uranium.

Tableau 2.1

Liste des raies répertoriées dans les spectres optogalvaniques rapides U-Xe et U-Ne.

Nombre d'onde	Intensités			Tableau
cm^{-1}	U-Xe	U-Ne	U-Ne +cw	
16580.3	0.00	0.10	0.00	3
16597.6	0	0.05	0.1	6
16604.0	0.20	0.10	0.20	3
16607.8	0.00	0.00	0.05	5A
16607.8	0.00	0.00	0.05	5A
16608.6	0.00	0.05	0.00	3
16613.5^{D}	0.00	0.00	0.05	5A
16616.3	0.00	0.00	0.20	5A
16619.5	0	0	0.05	6
16642.6^{D}	0.00	0.05	0.00	5A
16643.3	0.00	0.10	0.20	5B
16648.9	0	0	0.1	6
16667.4	0.40	0.30	0.40	3
16669.2	0.00	0.05	0.05	3

Nombre d'onde	Intensités			Tableau
cm^{-1}	U-Xe	U-Ne	U-Ne +cw	
16672.6	0.00	0.00	0.10	3
16677.4	0	0	0.1	6
16681.9	0	0	0.15	6
16682.8	0	0.02	0.2	6
16687.8	0	0.05	0	6
16698.4	0.00	0.05	0.00	3
16699.8	0.00	05	0.02	3
16706.6	0.00	0.05	0.05	3
16717.8	0	0.02	0.1	6
16721.0	0.00	0.02	0.10	5A
16723.8	0	0.05	0.3	6
16727.8^{D}	0	0.1	0.1	6
16730	0	0.05	0.02	2A
16731.8	0.00	0.10	0.10	5B

Tableau 2.1

Liste des raies répertoriées dans les spectres optogalvaniques rapides U-Xe et U-Ne.(suite)

Nombre d'onde	Intensités			Tableau
cm^{-1}	U-Xe	U-Ne	U-Ne +cw	
16733.0	0.40	0.30	0.15	3
16741.3	0.40	0.20	0.10	5A
16744.8[D]	0.00	0.00	0.10	3
16746.3	0	0.02	0.1	6
16749.2	0	0.1	0.1	6
16750.3	0	0	0.05	6
16756.2	0	0.1	0.02	6
16772.2	0	0.02	0.1	6
16778.3	0	0	0.1	6
16780.9[D]	0.00	0.00	0.10	3
16783.5	0.30	0.25	0.30	5A
16792.1	0	0	0	6
16795.7	0	0	0.1	6
16802.4[D]	0.20	0.25	0.30	3
16804.5	0.10	0.00	0.20	3
16811.2	0.1	0.1	0.05	6
16823.5	0.00	0.10	0.15	5A

Nombre d'onde	Intensités			Tableau
cm^{-1}	U-Xe	U-Ne	U-Ne +cw	
16828.1	0	0.02	0.2	4
16828.1	0	0.02	0.2	4
16860.3	0.00	0.10	0.10	5A
16873.0	0.00	0.00	0.10	5A
16873.0	0.00	0.00	0.10	5A
16874.9	0.00	0.00	0.10	5A
16875.9	0.20	0.02	0.00	5A
16876.9	0	0.25	0.15	2B
16883.6[D]	0.00	0.10	0.10	3
16887.3	0.00	0.10	0.10	5B
16900.6[D]	20.0	20.0	8.00	3
16905.2	0.00	0.02	0 .10	3
16921.7	0	0.1	0	4
16923.3	0	0	0.1	4
16925.6	0.00	0.05	0.10	5A
16925.6	0.00	0.05	0.10	5A
16927.1	0.20	0.20	0.40	3

Tableau 2.1

Liste des raies répertoriées dans les spectres optogalvaniques rapides U-Xe et U-Ne.(suite)

Nombre d'onde	Intensités			Tableau
cm^{-1}	U-Xe	U-Ne	U-Ne +cw	
16932.4[D]	0.00	0.02	0.10	3
16933.2	0	0.05	0.05	6
16936.5	0.00	0.05	0.10	5A
16938.5	0.00	0.00	0.10	3
16945.1	0.00	0.00	0.05	3
16946.6	0	0.05	0.1	4
16947.8[D]	0.20	0.30	0.40	3
16950.4	0	0	0.15	6
16953.3	0.20	0.15	0.15	5B
16954.6[D]	0.00	0.00	0.10	5A
16957.2	0	0.02	0.1	6
16965.2[D]	0.00	0.00	0.10	3
16978.5	0	0.1	0.1	6
16985.7	0.00	0.00	0.10	3
16987.1	0.00	0.00	0.10	3
16992.2[D]	0.00	0.02	0.10	3
16996.5	0	0	0.1	2A
17006.4	0.00	0.00	0.15	5A
17012.5	0	0.05	0.2	6
17017.2	0.00	0.05	0.15	3
17038.6	0	0	0.15	6
17045.2	0.00	0.00	0.15	3
17050.0	0.00	0.02	0.05	5A
17050.0	0.00	0.02	0.05	5B
17052.6[D]	0. 00	0.00	0.20	3
17055.1[D]	0.00	0.05	0.20	5A
17059.3	0	0.1	0.1	4
17061.9	0	0	0.5	6
17063.7	0	0	0.3	6
17070	0	0.2	0.1	6
17075.1[D]	0.00	0.15	0.15	3
17079.9	0	0	0.1	6
17081.8[D]	0.30	0.20	0.20	3
17081.8[D]	0.30	0.20	0.20	3

Tableau 2.1

Liste des raies répertoriées dans les spectres optogalvaniques rapides U-Xe et U-Ne.(suite)

Nombre d'onde	Intensités			Tableau
cm^{-1}	U-Xe	U-Ne	U-Ne +cw	
17081.8[D]	0.30	0.20	0.20	3
17084.6	0.00	0.00	0.20	5A
17089	0.1	0.02	0.02	6
17091.9	0.10	0.05	0.05	5A
17093.3[D]	0.10	0.20	0.30	5A
17098.1	0	0	0.1	6
17101.2	0.00	0.10	0.15	3
17106.5	0.00	0.05	0.10	3
17108.2	0.00	0.00	0.10	5A
17118.2	0.00	0.05	0.02	5A
17123	0	0.05	0.05	6
17126.8	0.00	0.05	0.30	3
17130.3	0	0.1	0.05	6
17132.5	0	0.1	0.02	6
17143.0[D]	0.10	0.20	0.25	3
17144.7	0.00	0.00	0.10	5A
17146.5	0.1	0.02	0.05	6

Nombre d'onde	Intensités			Tableau
cm^{-1}	U-Xe	U-Ne	U-Ne +cw	
17150.7	0.00	0.02	0.10	5A
17153.5	0	0	0.2	6
17171.7[D]	0	0.05	0.1	6
17179.7	0.10	0.10	0.00	5A
17181.8	0	0.05	0.10	4
17187.7	0.00	0.00	0.10	3
17190.2	0	0	0.1	6
17195.5	0.10	0.00	0.10	5A
17195.5	0.10	0.00	0.10	5A
17196.4	0.10	0.15	0.10	5A
17201.3	0.00	0.05	0.10	5A
17215.0	0.10	0.05	0.30	3
17218.7	0.20	0.10	0.30	3
17221.2[D,M]	0.30	0.50	0.50	3
17224.9	0	0	0.1	6
17228.1	0.00	0.00	0.20	5A
17230.8	0.00	0.00	0.10	5A

Tableau 2.1

Liste des raies répertoriées dans les spectres optogalvaniques rapides U-Xe et U-Ne.(suite)

Nombre d'onde	Intensités			Tableau
cm^{-1}	U-Xe	U-Ne	U-Ne +cw	
17235.6	0.00	0.02	0.10	5A
17248.5	0.00	0.00	0.10	5B
17250.2	0	0.05	0.1	6
17253	0	0.05	0.02	6
17255.5	0.00	0.00	0.10	5A
17258	0	0.05	0.1	6
17260.1[M]	0.70	0.50	1.20	3
17268.6	0	0.1	0	6
17277.7	0	0	0.1	6
17280.3	0.00	0.05	0.02	3
17281.7	0.00	0.10	0.10	3
17286.8[M]	1.40	1.20	1.20	3
17290.0	0.00	0.00	0.20	5B
17296.0	0.00	0.00	0.10	5A
17299.1	0.00	0.15	0.40	3
17300.0	0.00	0.10	0.02	3
17303[M]	0	0.05	0.02	6
17308.8[M]	0.20	0.30	0.60	3
17313.6	0.20	0.20	0.40	5A
17322.3	0.10	0.10	0.15	3
17328.1	0	0.1	0	6
17329.5	0.1	0.2	0.2	6
17333.7	0.00	0.02	0.10	5A
17338.9	0.00	0.00	0.30	5A
17343.9	0.1	0.2	0.3	6
17345.9	0.00	0.00	0.02	5A
17345.9	0.00	0.00	0.02	5A
17347.4	0	0	0.2	6
17350.7	0	0.05	0.05	6
17352.7	0.00	0.05	0.00	3
17355.4	0.1	0	0.15	6
17356.3	0	0.1	0	6
17359.0[M]	1.30	1.50	0.70	3
17360.9[M]	0.50	0.60	1.00	3

Tableau 2.1

Liste des raies répertoriées dans les spectres optogalvaniques rapides U-Xe et U-Ne.(suite)

Nombre d'onde	Intensités			Tableau
cm^{-1}	U-Xe	U-Ne	U-Ne +cw	
17360.9[M]	0.50	0.60	1.00	3
17362.9[M]	0.40	0.60	0.70	5A
17364.1	0.10	0.20	0.20	5A
17372.1	0.00	0.00	0.10	5A
17373.2	0.00	0.20	0.00	3
17378.3	0.00	0.10	0.10	5A
17381.5[M]	0.2	0.2	0.4	4
17382.7	0.1	0	0.3	6
17386.7	0	0.1	0	6
17391.4	0	0	0.1	6
17392.8	0	0	0.1	6
17398.8	0	0	0.2	6
17404.8	0	0	0.1	6
17408.1	0.00	0.10	0.02	5A
17414.7	0	0.05	0.15	6
17439.3[M]	0.00	0.10	0.15	3
17443.3	0	0	0.1	2B
17444.4	0.00	0.00	0.05	5A
17445.4	0	0	0.05	6
17446.5	0	0	0.05	6
17448.2	0	0	0.1	6
17449.4	0.00	0.00	0.05	3
17453	0.1	0.02	0.15	6
17472.5	0.00	0.10	0.30	5A
17475.3	0	0	0.1	6
17477.7	0.0	0.0	0.05	6
17479.0	0.00	0.00	0.05	5B
17480.8	0	0	0.5	4
17495.3[M]	0.10	0.05	0.10	3
17516.4	0.00	0.05	0.00	5B
17518.9	0.00	0.00	0.05	5B
17530.2[M]	0.10	0.10	0.20	3
17530.2[M]	0.10	0.10	0.20	3
17580.5[M]	0.20	0.05	0.10	5A

Tableau 2.1

Liste des raies répertoriées dans les spectres optogalvaniques rapides U-Xe et U-Ne.(suite)

Nombre d'onde	Intensités			Tableau
cm^{-1}	U-Xe	U-Ne	U-Ne +cw	
17593.3	0.00	0.00	0.10	4
17603.7	0	0	0.1	4
17608.6[M]	0.40	0.25	0.25	3
17633.0[M]	1.10	0.70	0.60	3
17675.9[M]	0.10	0.02	0.02	3
17677.8	0.00	0.00	0.10	3
17683.8[M]	0.10	0.00	0.15	5A
17685[M]	0.1	0	0.1	6
17692.6	0	0	0.1	6
17699[M]	0.1	0.4	0.4	6
17700.7[M]	0.1	0	0.1	6
17708.9	0.10	0.10	0.10	5A
17717.0[M]	0.40	0.20	0.20	3
17723.7[M]	0.10	0.10	0.10	3
17726.2	0	0.05	0.1	6
17735.4[M]	0.30	0.20	0.30	3
17735.4[M]	0.30	0.20	0.30	3

Nombre d'onde	Intensités			Tableau
cm^{-1}	U-Xe	U-Ne	U-Ne +cw	
17743.3[M]	0.00	0.10	0.10	3
17746.6	0	0	0.1	6
17748.8	0.1	0.1	0.1	6
17749.6	0.00	0.00	0.10	5A
17777.0[M]	0.10	0.05	0.10	3
17782.4	0.00	0.05	0.05	5A
17782.9[M]	0.20	0.10	0.05	3
17794.0[M]	0.10	0.02	0.10	5A
17800.3	0.00	0.00	0.10	3
17803.8[M]	0.00	0.00	0.15	3
17804.8	0.00	0.00	0.10	5A
17805.8[M]	0.00	0.00	0.10	3
17810.5[M]	0.40	0.20	0.30	3
17813.6[M]	0	0	0.1	6
17817.8[M]	0.00	0.10	0.20	3
17830[M]	0.1	0.05	0.05	6
17831.5[M]	0.1	0.05	0.1	6

Tableau 2.1

Liste des raies répertoriées dans les spectres optogalvaniques rapides U-Xe et U-Ne.(suite)

Nombre d'onde	Intensités			Tableau
cm^{-1}	U-Xe	U-Ne	U-Ne +cw	
17845.4	0	0.05	0.1	6
17847.2	0.00	0.00	0.10	5A
17851.9	0.1	0.05	0.05	6
17856.6	0	0	0.15	6
17864.3	0.00	0.00	0.20	5A
17877.6	0	0	0.1	2B
17897.5	0	0	0.1	6
17901.2[M]	0.50	0.30	0.60	3
17907.2[M]	0.1	0	0	6
17923.9[M]	0.50	0.20	0.30	3
17948.4	0	0	0.1	6
17955.9[M]	0.10	0.05	0.10	3
17961.2[M]	0.20	0.10	0.20	3
17963.0	0.10	0.00	0.10	5A
17966.0[M]	0.60	0.35	0.50	3
17966.0[M]	0.60	0.35	0.50	3
17969.5[M]	0.20	0.05	0.10	3
17977.7	0	0	0.05	6
17981.2[M]	0.30	0.10	0.20	3
17981.2[M]	0.30	0.10	0.20	3
17982.8[M]	0.1	0.05	0.02	6
17986.2	0	0.05	0.1	6
17988.7[M]	0.30	0.20	0.20	3
18003.0	0.10	0.05	0.00	5A
18005.6	0.10	0.00	0.05	5A
18011.8	0	0	0.1	6
18014.1	0	0	0.1	6
18017.6	0.1	0	0.1	6
18020.1	0	0	0.1	6
18023.3[M]	0.00	0.00	0.10	5A
18026.6	0.30	0.10	0.20	5A
18028.4	0.10	0.05	0.05	5A
18033.9	0	0.1	0.1	6
18046	0.1	0	0.15	6

Tableau 2.1

Liste des raies répertoriées dans les spectres optogalvaniques rapides U-Xe et U-Ne.(suite)

Nombre d'onde	Intensités			Tableau
cm^{-1}	U-Xe	U-Ne	U-Ne +cw	
18057.0	0.20	0.20	0.25	5A
18062.2	0.00	0.00	0.10	5A
18063.3	0.20	0.10	0.30	5A
18067.4	0.00	0.00	0.15	5B
18072	0.05	0	0.1	6
18073.6	0.1	0	0	6
18074.9	0.20	0.05	0.20	5A
18074.9	0.20	0.05	0.20	5A
18087.7	0	0	0.1	6
18090.0	0.30	0.10	0.30	5A
18093.6	0.10	0.05	0.10	5A
18096.4	0.00	0.00	0.10	3
18104.7	0.20	0.00	0.05	3
18112.3	0.10	0.05	0.10	5A
18123.2	0.1	0.05	0	6
18126.5	0.2	0.1	0.15	4
18129.4	0.00	0.00	0.10	3
18132.8	0.00	0.05	0.05	5A
18136.5	0	0	0.1	6
18141.3	0.1	0.1	0.1	6
18147.2	0.00	0.00	0.10	3
18155.9	0.20	0.10	0.20	5A
18169.5	0.10	0.05	0.00	5A
18171.4	0.30	0.20	0.30	5A
18177.4	0.7	0.3	0.3	6
18180.5	0.30	0.10	0.10	3
18183.1	0.00	0.00	0.10	5A
18186.7	0.10	0.10	0.10	5A
18193.3	0.50	0.30	0.40	3
18198.5	0.00	0.00	0.10	3
18200.2	0.00	0.05	0.10	3
18204.	0.1	0	0	6
18215.7	0.05	0.05	0	6
18218.2	0.1	0.05	0	6

Tableau 2.1

Liste des raies répertoriées dans les spectres optogalvaniques rapides U-Xe et U-Ne.(suite)

Nombre d'onde	Intensités			Tableau
cm^{-1}	U-Xe	U-Ne	U-Ne +cw	
18234.5	0.00	0.05	0.15	3
18238.2	0.00	0.05	0.10	5A
18240.2	0.00	0.10	0.10	5A
18241.0	0.00	0.00	0.10	5A
18251.0	0.00	0.00	0.15	5A
18255.2	0.10	0.00	0.10	5A
18258.3	0.1	0.05	0.05	4
18261.8	0.10	0.10	0.30	5A
18264.4	0.1	0	0.1	6
18265.9	0.1	0	0	6
18269.4	0.1	0	0	6
18272.1	0	0.05	0.05	6
18274.6	0	0	0.1	6
18287.2	0	0	0.05	6
18295	0.2	0.1	0.15	6
18297.7	0.30	0.20	0.10	5A
18304.0	0.10	0.05	0.05	3
18305.9	0.2	0	0	6
18312.0	0.10	0.10	0.05	5A
18314.9	0.1	0.1	0.1	6
18316.8	0.1	0	0	6
18320.1	0.10	0.10	0.15	5A
18326	0.1	0.05	0	6
18327.4	0.1	0	0	6
18335.4	0.10	0.05	0.15	5A
18336.1	0.20	0.05	0.15	5A
18341.3	0.00	0.05	0.00	5A
18341.3	0.00	0.05	0.00	5A
18341.3	0.00	0.05	0.00	5A
18345.8	0.1	0.1	0.2	6
18347.6	0.1	0.05	0	6
18353.1	0.1	0.1	0.15	4
18357.2	1.50	0.60	0.90	3
18360.6	0.1	0	0	6

Tableau 2.1

Liste des raies répertoriées dans les spectres optogalvaniques rapides U-Xe et U-Ne.(suite)

Nombre d'onde	Intensités			Tableau
cm^{-1}	U-Xe	U-Ne	U-Ne +cw	
18363.5	0.1	0	0	4
18366.2	0.1	0.1	0	6
18370.3	0.1	0.05	0	6
18383	0	0	0.05	6
18403.3	0.1	0	0	6
18404.8	0.20	0.10	0.00	5A
18411.7	0.3	0.2	0.3	6
18418.8	0.1	0.05	0.15	6
18420	0	0	0.2	6
18439.4	0.10	0.00	0.00	3
18441.6	0.1	0.1	0.1	6
18444.7	0.1	0	0.2	6
18448.2	0.2	0.1	0.2	6
18448.9	0.1	0	0	6
18451.4	0.10	0.10	0.10	5A
18452.6	0.00	0.00	0.10	5A
18453.4	0.10	0.02	0.02	5A

Nombre d'onde	Intensités			Tableau
cm^{-1}	U-Xe	U-Ne	U-Ne +cw	
18472.6	0.1	0	0	6
18474	0.1	0	0	6
18475.9	0.1	0.1	0	6
18479.0	0.50	0.20	0.25	3
18490.7	0.10	0.00	0.10	5A
18497.7	0.1	0.1	0.15	6
18500.5	0.1	0.05	0.05	6
18503.8	0.10	0.00	0.05	3
18508.3	0.10	0.00	0.10	3
18510.7	1.20	0.50	0.60	3
18511.9	0.30	0.05	0.10	3
18514.4	0.10	0.05	0.10	3
18516.4	0.10	0.00	0.10	3
18527.1	0.20	0.15	0.30	5A
18528.6	0.20	0.10	0.10	5A
18532.1	0.3	0.15	0.1	6
18538.5	0	0	0.2	6

Tableau 2.1

Liste des raies répertoriées dans les spectres optogalvaniques rapides U-Xe et U-Ne.(suite)

Nombre d'onde	Intensités			Tableau
cm^{-1}	U-Xe	U-Ne	U-Ne +cw	
18543.6	0.10	0.10	0.10	5A
18550.9	0.1	0.1	0.05	6
18556.6	0	0	0.1	6
18560.8	0.8	0.4	0.6	6
18563.2	0.70	0.30	0.30	5A
18567.7	0.60	0.30	0.30	3
18572.4	0	0.1	0	6
18575.4	1.10	0.60	0.50	3
18578.3	0.10	0.10	0.10	5A
18581.3	0.30	0.20	0.05	3
18585.7	0.10	0.10	0.05	5A
18586.6	0	0.15	0	6
18590.0	0.10	0.05	0.30	5A
18593.6	0.10	0.05	0.20	5A
18599.1	0.2	0	0	6
18607	0.1	0	0.1	6
18611.8	0.1	0	0	4
18613.3	0.4	0.2	0.35	4
18615.2	0.1	0	0.15	6
18619.1	0.2	0.1	0.15	6
18622.0	0.30	0.20	0.30	5A
18624.4	0.00	0.15	0.00	5A
18627.2	0.10	0.05	0.05	5A
18630.1	0.00	0.00	0.05	5A
18634.0	0.10	0.05	0.10	5A
18636.4	0	0.1	0	3
18640.9	0.30	0.20	0.20	5A
18642.4	0	0.25	0	6
18646.4	0	0.2	0	6
18654.3	0	0.1	0.05	6
18658.7	0.00	0.05	0.05	3
18666.3	0.30	0.20	0.30	3
18670.6	0.10	0.20	0.20	5A
18676.9	0.1	0.05	0.1	6

Tableau 2.1

Liste des raies répertoriées dans les spectres optogalvaniques rapides U-Xe et U-Ne.(suite)

Nombre d'onde	Intensités			Tableau
cm^{-1}	U-Xe	U-Ne	U-Ne +cw	
18678.9	0	0	0.1	6
18682.6	0	0.02	0.1	6
18686.7	0.10	0.10	0.05	5A
18686.7	0.10	0.10	0.05	5A
18690.7	0.10	0.10	0.00	5A
18692.6	0.2	0.15	0.1	6
18693.2	0	0.2	0	6
18693.2	0	0.2	0	6
18696.4	0.10	0.02	0.10	5A
18701.6	0.20	0.10	0.15	5A
18706.0	0.20	0.10	0.10	5A
18709.2	0	0.15	0	6
18712.1	0	0.05	0.1	6
18714.3	0	0	0.2	3
18715.4	0.20	0.00	0.20	3
18716.9	0.00	0.00	0.10	5A
18719.5	0	0.1	0	6
18720.5	0.00	0.00	0.10	3
18725.3	0.2	0.2	0.2	6
18728.6	0.1	0.02	0	6
18730.8	0	0.2	0	6
18733.6	0.40	0.10	0.10	5A
18737.9	0	0	0.1	6
18739.6	0.05	0.02	0.1	6
18742.1	0	0.2	0	6
18743.1	0	0	0.1	6
18746.9	0.10	0.05	0.10	5A
18759.2	0.00	0.10	0.00	5A
18759.2	0.00	0.10	0.00	5A
18761.3	0.4	0.2	0.2	6
18763.9	0.2	0.2	0.1	6
18767.6	0.10	0.10	0.00	5A
18768.5	0.00	0.20	0.00	5A
18777.2	0.10	0.05	0.10	5A

Tableau 2.1

Liste des raies répertoriées dans les spectres optogalvaniques rapides U-Xe et U-Ne.(suite)

Nombre d'onde	Intensités			Tableau	Nombre d'onde	Intensités			Tableau
cm^{-1}	U-Xe	U-Ne	U-Ne +cw		cm^{-1}	U-Xe	U-Ne	U-Ne +cw	
18781.7	0.90	0.30	0.40	5A	18843.1	0.00	0.00	0.10	5A
18781.7	0.90	0.30	0.40	5A	18847.0	0.10	0.00	0.10	3
18784	0	0.1	0.1	6	18850.0	0.40	0.30	0.30	5A
18786.1	0.30	0.20	0.30	3	18851.5	0.50	0.20	0.30	5A
18790.8	0.10	0.05	0.15	5A	18853.4	0.35	0.2	0.3	6
18794	0.2	0.1	0.02	6	18853.4	0.35	0.20	0.30	3
18799.8	0.1	0.1	0.1	6	18855	0.15	0.05	0.1	6
18803.3	0.1	0	0	6	18859.7	0	0.6	0	6
18805.7	0.1	0	0	6	18860.8	0.10	0.10	0.30	5A
18811.9	0.1	0.4	0.1	6	18862.1	0.1	0.1	0	6
18822.9	0.4	0.2	0.15	6	18864.3	0.05	0	0	6
18828.4	0.30	0.10	0.00	3	18866.0	0.00	0.10	0.00	5A
18830.8	0.10	0.10	0.10	3	18870.6	0.2	0	0	6
18834.9	0.70	0.40	0.40	3	18871.7	0.30	0.30	0.00	5A
18835.5	0.00	0.20	0.00	3	18875.9	0.1	0	0.05	6
18836.1	0.80	0.40	0.40	3	18878.5	0.1	0.05	0	6
18840.5	0.30	0.10	0.05	3	18880.4	0	0.1	0	6

Tableau 2.1

Liste des raies répertoriées dans les spectres optogalvaniques rapides U-Xe et U-Ne.(suite)

Nombre d'onde	Intensités			Tableau
cm^{-1}	U-Xe	U-Ne	U-Ne +cw	
18882.8	0.20	0.20	0.20	5A
18884.5	0.00	0.05	0.10	5A
18885.7	0.20	0.20	0.20	5A
18888.4	0.4	0.3	0.4	6
18891.7	0.3	0.3	0.2	6
18894	0.1	0.1	0.15	6
18899.2	0.00	0.00	0.10	5A
18900.3	0.20	0.10	0.20	5A
18904	0	0	0.1	6
18907.5	0.30	0.10	0.10	5A
18919.3	0	0.05	0.15	6
18920.6	0.30	0.10	0.20	5A
18920.6	0.30	0.10	0.20	5A
18922.5	0.20	0.05	0.00	5A
18922.5	0.20	0.05	0.00	5A
18928.7	0	0.2	0	6
18930.1	0.1	0.2	0.02	5A

Nombre d'onde	Intensités			Tableau
cm^{-1}	U-Xe	U-Ne	U-Ne +cw	
18930.1	0.1	0.2	0.02	5A
18931.5	2.90	2.70	1.00	5A
18931.5	2.90	2.70	1.00	5A
18933.1	4.20	3.80	1.00	5A
18933.1	4.20	3.80	1.00	5A
18937.1	0	0.1	0	6
18940.9	0.70	0.60	0.40	3
18941.4	0.5	0.2	0.1	6
18947.5	0.60	0.35	0.20	5A
18953.9	0.00	0.10	0.10	3
18957.0	0.00	0.00	0.10	5A
18961.7	0.30	0.10	0.25	5A
18962.3	0.10	0.00	0.00	5A
18964.2	0.10	0.00	0.10	5A
18968.0	0.10	0.00	0.05	5A
18969	0.1	0	0.2	6
18971.9	0.1	0	0	6

Tableau 2.1

Liste des raies répertoriées dans les spectres optogalvaniques rapides U-Xe et U-Ne.(suite)

Nombre d'onde	Intensités			Tableau
cm^{-1}	U-Xe	U-Ne	U-Ne +cw	
18973.9	0.00	0.30	0.10	5A
18974.8	0.00	0.00	0.10	5A
18977.4	0.00	0.10	0.05	5A
18980.1	0.00	0.05	0.00	5A
18980.1	0.00	0.05	0.00	5A
18984.6	0.00	0.05	0.10	5A
18986.3	0.00	0.00	0.10	5A
18989.3	0.20	0.30	0.15	5A
18992.4	0	0.1	0	6
18995.7	0	0.2	0	6
19002.2	0	0	0.1	6
19005.7	0.20	0.20	0.10	5A
19009.7	0.00	0.10	0.00	5A
19013	0	0	0.1	6
19014.8	0	0	0.1	2B
19016	0	0.05	0.1	6
19020.2	0.00	0.00	0.05	5A

Nombre d'onde	Intensités			Tableau
cm^{-1}	U-Xe	U-Ne	U-Ne +cw	
19022.3	0.00	0.15	0.05	5A
19028.1	0.10	0.10	0.10	5A
19030.5	0.00	0.00	0.05	5A
19034.5	0.00	0.00	0.05	5A
19035.8	0.1	0.05	0.1	6
19038.1	0	0.1	0	6
19041	0	0.05	0	6
19045.3	0	0.1	0.05	6
19057.3	0	0.2	0	6
19063.6	0.00	0.05	0.10	5A
19070.8	0.00	0.20	0.10	5A
19070.8	0.00	0.20	0.10	5A
19075.3	0.1	0.05	0	6
19077.8	0.00	0.00	0.10	5A
19080.2	0.10	0.10	0.02	5A
19080.2	0.10	0.10	0.02	5A
19083.5	0	0.05	0	6

Tableau 2.1

Liste des raies répertoriées dans les spectres optogalvaniques rapides U-Xe et U-Ne.(suite)

Nombre d'onde	Intensités			Tableau
cm^{-1}	U-Xe	U-Ne	U-Ne +cw	
19092.3	0.00	0.20	0.10	5A
19098.4	0.30	0.10	0.00	5A
19098.4	0.30	0.10	0.00	5A
19100.5	0.2	0.3	0.3	4
19103.5	0.00	0.05	0.05	5A
19103.5	0.00	0.05	0.05	5A
19107.2	0.40	0.45	0.20	5A
19117.1	0	0	0.05	4
19118.8	0.10	0.10	0.02	5A
19120.1	0.00	0.02	0.10	5A
19122.9	0	0.05	0.02	6
19129.1	0.1	0	0.1	6
19134.5	0	0.02	0.1	6
19142.2	0	0	0.1	6
19146.2	0.30	0.30	0.10	5A
19151.5	0	0.1	0	6
19153.5	0	0.1	0	6

Nombre d'onde	Intensités			Tableau
cm^{-1}	U-Xe	U-Ne	U-Ne +cw	
19155.5	0.10	0.02	0.00	5A
19156.5	0.00	0.00	0.20	5A
19159.9	0	0.05	0	6
19161.3	0.30	0.30	0.00	5A
19162.5	0.20	0.00	0.00	5A
19164.1	0	0.1	0	6
19165.4	0.10	0.05	0.05	5A
19168.2	0.10	0.10	0.10	5A
19176.7	0	0.05	0	6
19178.7	0.20	0.20	0.10	5A
19185.2	0	0.05	0.1	6
19190.2	0	0.1	0.1	6
19195.7	0.00	0.10	0.10	5A
19196.9	0.00	0.00	0.10	5A
19199.3	0.1	0.05	0	6
19201.0	0.00	0.00	0.05	5A
19204.5	0.00	0.10	0.00	5A

Tableau 2.1

Liste des raies répertoriées dans les spectres optogalvaniques rapides U-Xe et U-Ne.(suite)

Nombre d'onde	Intensités			Tableau
cm^{-1}	U-Xe	U-Ne	U-Ne +cw	
19206.9	0.00	0.05	0.00	5A
19210.3	0.00	0.00	0.10	5A
19214.0	0.00	0.20	0.10	5A
19214.0	0.00	0.20	0.10	5A
19216.0	0.00	0.05	0.10	5A
19220.4	0.00	0.25	0.20	5A
19223.4	0	0.05	0.1	6
19228.1	0.00	0.00	0.15	5A
19230.2	0	0.1	0	6
19237	0	0.1	0.1	6
19238.7	0	0.1	0	6
19246.2	0.30	0.30	0.10	5A
19252.7	0.00	0.10	0.00	5A
19257.3	0.10	0.00	0.02	5A
19261.2	0.20	0.20	0.10	5A
19266.2	0.30	0.15	0.10	3
19272.1	0	0.1	0	6
19274.2	0	0	0.2	6
19281.8	0.30	0.25	0.20	5A
19287.1	0.00	0.10	0.02	5A
19292.3	0	0	0.1	6
19295.2	0.20	0.25	0.10	5A
19300.2	0.00	0.00	0.10	5A
19304.6	0.00	0.00	0.10	5A
19305.5	0	0.1	0	6
19308.2	0.00	0.00	0.20	5A
19319.4	0.20	0.20	0.15	5A
19325.2	0.00	0.05	0.02	5A
19328.2	0.30	0.50	0.25	5A
19332.0	0.00	0.05	0.10	5A
19337.9	0	0.02	0.1	6
19346.8	0	0	0.1	6
19351.9	0	0.1	0	6
19353.4	0	0	0.1	6

Tableau 2.1

Liste des raies répertoriées dans les spectres optogalvaniques rapides U-Xe et U-Ne.(suite)

Nombre d'onde	Intensités			Tableau
cm^{-1}	U-Xe	U-Ne	U-Ne +cw	
19359.7	0.00	0.15	0.05	5A
19365.7	0	0.1	0.15	6
19367.5	0	0.1	0.05	6
19370.8	0.00	0.00	0.10	5A
19373.2	0	0.05	0.05	6
19382.8	0	0	0.1	6
19387.8	0	0.1	0	6
19391.2	0.00	0.05	0.15	5A
19397.5	0.20	0.30	0.40	5A
19402.7	0.00	0.10	0.10	5A
19402.7	0.00	0.10	0.10	5A
19405.3	0.10	0.10	0.10	5A
19405.3	0.10	0.10	0.10	5A
19413.5	0.00	0.10	0.00	5A
19420.2	0.10	0.20	0.15	5A
19421.1	0.10	0.00	0.00	5A
19422.4	0.00	0.02	0.02	5A
19424.5	0.00	0.02	0.10	5A
19426.9	0	0.1	0.2	6
19427.6	0.1	0	0	6
19434.4	0	0	0.25	6
19436.9	0	0.2	0.1	6
19440.2	0.20	0.05	0.15	5A
19440.2	0.20	0.05	0.15	5A
19441.7	0.00	0.00	0.10	5A
19458.6	0.3	0.3	0.3	6
19462.3	0	0	0.1	6
19465.4	0	0	0.1	2B
19475.3	0	0	0.2	6
19487.1	0.00	0.10	0.30	5A
19487.1	0.00	0.10	0.30	5A
19491.0	0.00	0.02	0.10	5A
19492.3	0.2	0	0	6
19494.2	0.80	1.70	0.40	5A

Tableau 2.1

Liste des raies répertoriées dans les spectres optogalvaniques rapides U-Xe et U-Ne.(suite)

Nombre d'onde	Intensités			Tableau
cm^{-1}	U-Xe	U-Ne	U-Ne +cw	
19499.5	0	0	0.1	6
19502.1	0.1	0	0	6
19503.3	0.80	1.20	0.80	5A
19503.3	0.80	1.20	0.80	5A
19503.3	0.80	1.20	0.80	5A
19504.6	0.20	0.20	0.20	5A
19504.6	0.20	0.20	0.20	5A
19507.3	0.10	0.20	0.20	5A
19514.0	0.00	0.02	0.10	5A
19522.5	0	0	0.1	6
19527.4	2.50	4.40	1.20	5A
19529.0	0.10	0.40	0.02	5A
19533.2	0	0.05	0.05	6
19537.4	0.00	0.00	0.10	5A
19542.0	0.10	0.30	0.15	5A
19542.0	0.10	0.30	0.15	5A
19547.7	0.00	0.00	0.10	5A

Nombre d'onde	Intensités			Tableau
cm^{-1}	U-Xe	U-Ne	U-Ne +cw	
19556.6	0	0.15	0.2	6
19561.6	0.00	0.20	0.15	5A
19562.6	0.00	0.02	0.20	5A
19566.7	0.00	0.25	0.40	5A
19569	0	0.1	0	6
19575.8	0.00	0.20	0.00	5A
19575.8	0.00	0.20	0.00	5A
19577.8	0	0.2	0	6
19581.6	0	0	0.25	6
19584.8	0	0	0.15	6
19589.8	0	0.1	0.2	6
19591.7	0.00	0.15	0.20	5A
19595.7	0.10	0.00	0.05	5A
19599.3	2.30	4.40	1.70	5A
19602.0	0.00	0.00	0.10	5A
19605.7	0	0.1	0	6
19609.1	0	0.1	0.25	6

Tableau 2.1

Liste des raies répertoriées dans les spectres optogalvaniques rapides U-Xe et U-Ne.(suite)

Nombre d'onde	Intensités			Tableau
cm^{-1}	U-Xe	U-Ne	U-Ne +cw	
19610.7	0.1	0.1	0.05	6
19616.1	0	0	0.1	6
19620.9	0	0.1	0.1	6
19624.3	0.00	0.00	0.10	5A
19624.3	0.00	0.00	0.10	5A
19628.4	0.10	0.20	0.25	5A
19629.6	0	0.1	0	6
19634.1	0	0.1	0.02	6
19641.0	0.1	0.3	0	5A
19642.7	0	0	0.05	6
19644.2	0.3	0.8	0.05	6
19646.5	0.00	0.10	0.05	5A
19649.3	0.30	0.60	0.10	5A
19650.7	0.00	0.40	0.20	5A
19653.9	0.00	0.00	0.10	5A
19655.0	0.00	0.10	0.10	5A
19658.5	0.00	0.00	0.05	5A

Nombre d'onde	Intensités			Tableau
cm^{-1}	U-Xe	U-Ne	U-Ne +cw	
19658.5	0.00	0.00	0.05	5A
19660.1	0	0	0.05	6
19662.5	0.00	0.05	0.05	5A
19664.7	0.00	0.10	0.10	5A
19672.2	0.1	0.25	0.05	6
19674.5	0	0.05	0.05	6
19678.0	0.00	0.20	0.10	5A
19684.3	0.10	0.20	0.20	5A
19686.8	0	0	0.05	6
19689.3	0	0.2	0.1	3
19694.3	0.00	0.10	0.20	3
19694.3	0.00	0.10	0.20	5A
19696.8	0	0	0.1	6
19699.7	0.00	0.10	0.20	5A
19703.2	0	0	0.1	6
19705.1	0.1	0.2	0.1	6
19707.4	0.10	0.20	0.15	5A

Tableau 2.1

Liste des raies répertoriées dans les spectres optogalvaniques rapides U-Xe et U-Ne.(suite)

Nombre d'onde	Intensités			Tableau
cm^{-1}	U-Xe	U-Ne	U-Ne +cw	
19709.3	0	0.1	0	6
19715.4	0	0	0.05	6
19719	0.1	0.2	0.2	6
19720.9	0	0	0.2	6
19726.5	0	0.2	0.2	6
19730.7	0.00	0.10	0.10	5A
19740.4	0.00	0.30	0.20	5A
19741.1	0.2	0	0.02	6
19743.7	0.2	0	0	6
19744.4	0.20	0.20	0.35	5A
19746.2	0	0.02	0.15	6
19750.3	0.40	0.60	0.40	5A
19754.4	0.10	0.20	0.20	5A
19754.4	0.10	0.20	0.20	5A
19759.3	0.10	0.10	0.25	5A
19763.5	0	0.2	0.1	6
19764.1	0.1	0	0	6
19767.6	0.30	0.40	0.45	5A
19771.6	0.10	0.30	0.20	5A
19771.6	0.10	0.30	0.20	5A
19771.6	0.10	0.30	0.20	5A
19773.7	0.10	0.10	0.15	5A
19775.5	0.1	0.3	0.05	5A
19778.1	0	0.05	0.2	6
19779.6	0	0.4	0.25	6
19781.6	0.40	0.90	0.15	5A
19785.0	0.00	0.15	0.20	5A
19792.3	0.10	0.20	0.10	5A
19796.7	0.1	0	0.05	6
19797.5	0.2	0.6	0.05	5A
19799.2	0	0	0.05	6
19801.8	0.00	0.00	0.10	5A
19804.2	0.10	0.10	0.10	3
19808	0.1	0.1	0.25	6

Tableau 2.1

Liste des raies répertoriées dans les spectres optogalvaniques rapides U-Xe et U-Ne.(suite)

Nombre d'onde	Intensités			Tableau
cm^{-1}	U-Xe	U-Ne	U-Ne +cw	
19811.7	0	0.2	0.05	6
19815.4	0.00	0.10	0.10	5A
19818.5	0.30	0.30	0.45	5A
19824.7	0.1	0.3	0.3	6
19827.4	0.00	0.20	0.00	5A
19828.8	0.1	0	0.1	6
19832.5	0	0	0.1	6
19838.9	0	0.2	0.35	6
19843.9	0	0.05	0.1	6
19845.5	0.1	0.3	0.1	6
19848.8	0.10	0.40	0.15	5A
19852	0.1	0.05	0	6
19855.0	0.00	0.10	0.00	5A
19856.8	0	0.15	0	6
19858.6	0.10	0.15	0.25	5A
19860.9	0.1	0.02	0.1	6
19862.6	0.2	0.3	0.3	6
19868.0	0.00	0.20	0.20	5A
19870.8	0	0.05	0.15	6
19877.1	0.5	1.7	0.1	5A
19880.1	0	0.5	0.35	6
19882.1	0.6	0	0	1
19884.7	3.50	4.30	1.60	5A
19887.5	0.20	0.20	0.20	5A
19887.5	0.20	0.20	0.20	5A
19889.9	0.00	0.10	0.15	5A
19893.1	0.3	0.6	0.2	6
19895.6	0	0	0.3	6
19897.0	0.30	0.20	0.30	5A
19898	0	0.02	0.3	6
19900.7	0	0.05	0.05	6
19903	0.7	2.1	0.25	5A
19904.8	0	0	0.2	6
19909.0	0.00	0.05	0.10	5A

Tableau 2.1

Liste des raies répertoriées dans les spectres optogalvaniques rapides U-Xe et U-Ne.(suite)

Nombre d'onde	Intensités			Tableau
cm^{-1}	U-Xe	U-Ne	U-Ne +cw	
19910.4	0.1	0.6	0.1	6
19914.7	0.10	0.02	0.15	5A
19914.7	0.10	0.02	0.15	5A
19915.8	0.2	0.5	0.02	6
19917.3	0.1	0.2	0.3	6
19920.7	0.4	0.1	0.1	6
19923.2	0	0.2	0.1	6
19931.3	0.1	0.2	0.1	6
19934.4	0.2	0.5	0.35	6
19936.6	0.1	0.1	0.1	6
19938.4	0.1	0.2	0.1	6
19942.6	0	0.1	0.25	6
19945.2	0.20	0.40	0.30	5A
19948.4	0.10	0.10	0.02	5A
19950.3	0.30	0.70	0.25	3
19951.6	0.1	0.3	0.3	6
19954.3	0	0.05	0.1	6
19956.7	0.00	0.20	0.10	5A
19958.7	0	0.1	0.2	6
19961.1	0.00	0.02	0.20	5A
19966.3	0.10	0.20	0.40	5A
19970.7	0.20	0.40	0.40	5A
19973.8	0.1	0.3	0.15	6
19976.3	0.10	0.30	0.20	5A
19983.4	0.20	0.40	0.40	5A
19986.9	0	0.1	0.02	6
19989.0	0.00	0.10	0.40	5A
19991.4	0	0.2	0	6
19993.7	0.00	0.00	0.10	5A
19995.2	0.00	0.20	0.15	5A
20001.1	0.40	1.00	0.40	3
20005.7	0	0.1	0.1	6
20007.6	0.00	0.10	0.30	5A
20010.2	0	0.1	0.15	6

Tableau 2.1

Liste des raies répertoriées dans les spectres optogalvaniques rapides U-Xe et U-Ne.(suite)

Nombre d'onde	Intensités			Tableau
cm^{-1}	U-Xe	U-Ne	U-Ne +cw	
20012.8	0.1	0	0.05	6
20016.3	0	0.02	0.3	6
20018.2	0.00	0.02	0.30	5A
20021.1	0	0.1	0.1	6
20026.6	0.00	0.40	0.40	5A
20028.1	0.00	0.00	0.30	5A
20031.5	0	0.1	0.1	6
20033.0	0.00	0.02	0.10	5A
20034.8	0.00	0.40	0.30	3
20036.8	0	0.02	0.2	6
20038.2	0.10	0.40	0.10	3
20040.1	0	0	0.1	6
20041.1	0	0.1	0.1	6
20043.3	0.50	0.30	0.30	3
20044.9	0	0.05	0.2	6
20049.8	0.40	0.30	0.10	5A
20051.8	0	0	0.2	6
20054.3	0.35	0.20	0.10	5A
20058.1	0.20	0.40	0.35	5A
20061.1	0.00	0.00	0.30	5A
20062.4	0.1	0.2	0.3	6
20065.3	0.00	0.02	0.10	5A
20067.0	0.00	0.00	0.05	5A
20068.0	0.00	0.02	0.05	5A
20069.8	0.1	0.3	0.4	6
20071.1	0	0.1	0.2	6
20073.3	0.00	0.00	0.10	5B
20078.2	0.00	0.00	0.10	5A
20080.4	0.20	0.40	0.50	5A
20080.4	0.20	0.40	0.50	5A
20085.1	0.2	0.4	0.3	6
20088	0.1	0.1	0.2	6
20089.9	0	0	0.1	6
20091.1	0	0	0.05	6

Tableau 2.1

Liste des raies répertoriées dans les spectres optogalvaniques rapides U-Xe et U-Ne.(suite)

Nombre d'onde	Intensités			Tableau
cm^{-1}	U-Xe	U-Ne	U-Ne +cw	
20094.8	0	0.1	0.1	6
20100.2	0.55	0.40	0.40	3
20102.1	0.45	0.40	0.25	5A
20104.8	0.50	0.40	0.10	4
20109.1	0.00	0.20	0.40	5A
20110.5	0.00	0.00	0.20	5A
20114.5	0	0.2	0.2	6
20114.5	0.00	0.20	0.20	3
20118.1	0	0.2	0.1	6
20121.2	0.2	0.5	0.3	6
20122.1	0.00	0.00	0.30	5A
20126.8	0.80	0.80	0.70	5A
20128.4	0.4	0.9	0.8	6
20130.3	0	0	0.1	6
20136.9	0	0.1	0	6
20138.7	0	0	0.1	6
20139.2	0	0.25	0	6
20139.2	0.00	0.25	0.00	3
20142.7	0.30	0.60	0.90	5A
20144	0.3	0.4	0.5	6
20147.1	0.00	0.00	0.30	5A
20152.8	0.1	0.4	0.4	6
20155.3	0.00	0.00	0.20	5A
20159.0	0.10	0.40	0.40	5A
20159.0	0.10	0.40	0.40	5A
20162.9	0.10	0.20	0.20	5B
20165.3	0	0	0.1	6
20171.2	0	0.4	0.4	6
20172.8	0.40	0.60	0.50	5A
20172.8	0.40	0.60	0.50	5A
20176.7	0.20	0.40	0.50	5A
20179	0	0.1	0.02	6
20181.1	0.1	0.1	0.15	6
20192.4	0.1	0.1	0.1	6

Tableau 2.1

Liste des raies répertoriées dans les spectres optogalvaniques rapides U-Xe et U-Ne.(suite)

Nombre d'onde	Intensités			Tableau
cm^{-1}	U-Xe	U-Ne	U-Ne +cw	
20197	0.3	0.3	0.35	6
20199.1	0.1	0.1	0.3	6
20200.5	0	0.05	0.1	6
20201.7	0	0.45	0	6
20205.5	0	0.02	0.1	6
20208.5	0	0.2	0.2	6
20214.5	0.30	1.50	0.15	3
20217.1	0.90	2.50	0.50	3
20218.8	0	0.7	0	6
20221.2	2.60	8.00	1.20	3
20223.5	0.10	0.20	0.30	5A
20231	0.1	0.3	0.3	6
20238.5	0	0.3	0.2	6
20240.6	0.00	0.15	0.10	5B
20245.4	0.1	0.3	0.4	6
20250.8	0.10	0.30	0.20	5A
20250.8	0.10	0.30	0.20	5A

Nombre d'onde	Intensités			Tableau
cm^{-1}	U-Xe	U-Ne	U-Ne +cw	
20256.2	0	0.05	0.2	6
20257.8	0.00	0.05	0.10	5A
20261.5	0.20	0.30	0.30	5A
20265.3	0.10	0.20	0.30	5A
20265.3	0.10	0.20	0.30	5A
20268.9	0.1	0.1	0.15	6
20272.2	0.2	0.3	0.4	6
20280.1	0.2	0.2	0.2	6
20281.8	0.2	0.2	0.3	6
20284.4	0.50	0.70	1.00	5A
20290	0.3	0.4	0.4	6
20294.4	0	0.4	0.3	6
20296.9	0.00	0.02	0.05	5A
20298.3	0	0	0.1	6
20301.6	0	0.3	0.02	6
20304.4	0.10	0.20	0.30	5A
20306.6	0.4	0	0	1

Tableau 2.1

Liste des raies répertoriées dans les spectres optogalvaniques rapides U-Xe et U-Ne.(suite)

Nombre d'onde	Intensités			Tableau
cm^{-1}	U-Xe	U-Ne	U-Ne +cw	
20317.3	0.00	0.00	0.05	5A
20318.9	0.50	0.30	0.15	3
20320.6	0.60	0.05	0.25	3
20323.6	1.30	2.20	0.80	3
20329.7	0.2	0.4	0.2	6
20331.6	0.20	0.00	0.20	5A
20334.1	0.7	0	0	1
20343	0.1	0.3	0.1	6
20347.9	0	0.1	0.1	6
20351	0	0	0.1	6
20353.9	0	0.1	0.2	6
20359.1	0.00	0.15	0.15	5A
20363.4	0.20	0.40	0.35	5A
20367.2	0	0	0.1	6
20371.0	0.10	0.20	0.35	5A
20377.9	0	0.4	0.05	6
20381	0	0.4	0.3	6
20383.7	0.10	0.00	0.05	5A
20392.2	0	0	0.1	6
20393.0	0.00	0.00	0.10	5A
20400.9	0	0	0.1	6
20405.2	0.1	0.3	0.4	6
20409.1	0.1	0	0.15	6
20410.9	0	0	0.1	6
20415.9	0.30	0.50	0.05	3
20421.0	2.40	5.00	1.20	3
20424	0	0.1	0.15	6
20428.4	0.00	0.00	0.10	5A
20430.0	0.00	0.40	0.10	3
20431.4	0	0	0.1	6
20436.6	0.1	0.3	0.15	6
20439.9	0.10	0.10	0.20	5A
20441.5	0	0	0.1	6
20447	0.2	0.4	0.1	6

Tableau 2.1

Liste des raies répertoriées dans les spectres optogalvaniques rapides U-Xe et U-Ne.(suite)

Nombre d'onde	Intensités			Tableau
cm^{-1}	U-Xe	U-Ne	U-Ne +cw	
20451.9	0.20	0.40	0.00	3
20453.8	0.20	0.30	0.20	5A
20455.6	0	0	0.2	6
20460.1	0.00	0.20	0.02	5A
20464.0	2.80	5.00	1.10	3
20470.4	0.10	0.10	0.10	5A
20476.5	0	0.4	0.1	6

Conclusion

Nous avons présenté une étude systématique de l'application de l'effet optogalvanique rapide à la spectroscopie de photoionisation d'éléments complexes et réfractaires. Nous avons choisi l'uranium pour illustrer cette méthode parce que son spectre et sa structure de niveaux sont bien connus. En plus le Laboratoire d'Optique et de Spectroscopie possède l'expertise relative à la spectroscopie en décharge de l'atome d'uranium.

Nous avons d'abord élaboré un protocole d'étalonnage de la longueur d'onde du laser à impulsion accordable utilisé pour générer la photoionisation. Cette technique utilise le spectre optogalvanique thermique de l'uranium et les franges d'un étalon Fabry-Pérot. Nous avons montré qu'une mauvaise sélection des paramètres d'acquisition du signal optogalvanique variant dans le temps peut introduire un déplacement spectral des raies optogalvaniques. Dans le pire des cas, ces déplacements spectraux correspondent à la largeur à mi-hauteur de la raie laser. Cette étude nous a aussi amenés à modifier le montage de spectroscopie optogalvanique de photoionisation de manière à bien séparer les signaux associés à l'effet optogalvanique rapide de ceux servant à l'étalonnage.

Nous avons ensuite mesuré le spectre optogalvanique de photoionisation de l'uranium sur la gamme d'énergie photonique allant de 16500 à 20500 cm^{-1}. Ces spectres furent réalisés en utilisant trois colorants et avec trois conditions de décharges différentes. Nous avons ainsi pu évaluer l'effet du gaz porteur de la décharge et l'effet d'un pompage optique continu sur une raie forte de l'uranium.

Les spectres optogalvaniques de photoionisation sont beaucoup plus riches que les spectres de photoionisation obtenus en jet d'atomes avec des conditions d'éclairement semblables. On observe cependant les mêmes raies caractéristiques sur ces deux types de spectres, et les longueurs d'onde qu'on leur attribue s'accordent dans les limites fixées par

les étalonnages. Puisque ces méthodes impliquent des conditions de champ électrique et de collision différentes dans la zone d'interaction, on conclut que celles qui prévalent dans l'espace sombre des décharges cathode creuse ne perturbent pas suffisamment les atomes pour observer des déplacement de raies significatifs. Nous avons même observé que le niveau autoionisant de l'uranium à 50701 cm^{-1} (c'est-à-dire à plus de 700 cm^{-1} au dessus du seuil d'ionisation) n'est pas déplacé significativement par le champ électrique de quelques kV cm^{-1} au voisinage de la cathode.

On n'observe pas d'effet important sur le spectre optogalvanique de photoionisation qui dépende du gaz porteur de la décharge. Par contre, le pompage optique sur la transition 0-16900,4 cm^{-1} de l'uranium modifie considérablement les intensités de certaines raies du spectre. Les raies associées au niveau fondamental et à celui à 620,3 cm^{-1} subissent une forte diminution de leur intensité en présence de ce pompage optique. Comme il n'y a pas de couplage optique direct entre le niveau 16900,4 cm^{-1} et le niveau 620,3 cm^{-1}, nous croyons que la diminution de la population de ce niveau métastable provient d'un couplage au fondamental par collisions inélastiques.

Le pompage optique contribue aussi à peupler les niveaux métastables et certains niveaux radiatifs. Ceci conduit à un enrichissement du spectre optogalvanique de photoionisation. Nous avons ainsi mis en évidence plusieurs raies qui sont autrement perdues dans le bruit sur les spectres sans pompage.

Nous avons adapté la méthode d'analyse des spectres REMPI de Mago *et al.* (1987a) à la spectroscopie optogalvanique de photoionisation et y avons inclus les informations supplémentaires contenues dans le spectre avec pompage. Nous avons ainsi interprété plus de 600 des 900 raies répertoriées dans le spectre optogalvanique de photoionisation. De ces interprétations, nous avons proposé 390 nouveaux niveaux excités de l'uranium.

Plusieurs développements peuvent être envisagés pour la spectroscopie optogalvanique de photoionisation d'éléments réfractaires. Il serait intéressant de confirmer les

interprétations de raies fournies dans cette thèse en appliquant la technique du pompage optique à d'autres niveaux métastables. Le spectre optogalvanique de photoionisation de l'uranium pourrait aussi être étendu à d'autres plages de fréquences optiques. Le proche infrarouge est déjà bien documenté en spectroscopie par jet atomique et il serait intéressant de comparer la spectroscopie optogalvanique de photoionisation dans ce domaine spectral. Il serait aussi intéressant d'explorer le spectre de l'uranium à l'aide de photons de plus haute énergie, entre 20000 et 30000 cm^{-1}. Dans cette gamme d'énergie la photoionisation de l'uranium à deux photons devient possible. Cela permettrait à la fois d'explorer les niveaux médians de la structure de l'atome d'uranium à partir du niveau fondamental et d'interroger les niveaux autoionisants par des transitions à deux photons.

Cette technique de spectroscopie peut aussi être appliquée à d'autres éléments réfractaires. En particulier les spectres de photoionisation du thorium, du zirconium et du gadolinium sont d'intérêt pour l'industrie nucléaire. Comme les spectres de ces éléments sont moins bien connus que celui de l'uranium, on devra utiliser plus systématiquement la technique du pompage optique afin de pouvoir interpréter les spectres.

Des 900 raies de photoionisation observées, seule une dizaine a pu être attribuées aux gaz porteurs utilisés. Celles attribuées au xénon sont intenses et facilement identifiables. Elles pourraient être utiles à l'optimisation des paramètres du montage avant l'enregistrement d'un spectre mal connu. Elles sont aussi d'excellentes candidates pout l'analyse de l'espace sombre d'autres types de décharges luminescentes. Par exemple, l'industrie de la micro-électronique utilise des décharges radiofréquence ou haute fréquence pour le traitement de surfaces. La gaine qui se forme autour de l'échantillon a des propriétés semblables à celle de l'espace sombre des décharges que nous avons utilisées. C'est cette région de la décharge qui interagit avec la surface. L'effet optogalvanique rapide pourrait être utilisé pour étudier les variations spatiales et

temporelles du champ électrique de cette région ou pour quantifier les espèces atomiques et moléculaires qui s'y trouvent.

Références

AVRIL, R., GINIBRE, A. ET PETIT, A. (1994). On the hyperfine structure in the configuration $5f^3$ 6d $7s^2$ of neutral uranium. Z. Phys. D, 29, 91-102.

BABIN, F. (1990). Photoionisation sélective d'éléments réfractaires. Thèse de doctorat, École Polytechnique de Montréal, Canada.

BABIN, F. ET GAGNÉ, J.-M. (1992). Hollow Cathode Discharge (HCD) Dark Space Diagnostics with Laser Photoionization and Galvanic Detection. Appl. Phys. B, 54, 35-45.

BABIN, F., CAMUS, P., GAGNÉ, J.-M., PILLET, P. ET BOULMER, J. (1987). Ultraviolet optogalvanic laser spectroscopy of iron for reference wavelengths. Opt. Lett., 12, 468-470.

BAJAJ, P.N., MANOHAR, K.G., SURI, B.M., DASGUPTA, K., TALUKDAR, R., CHAKRABORTI, D.K. ET RAO, P.R.K. (1988). Two colour multiphoton ionization spectroscopy of uranium from a metastable state. Appl. Phys. B, 47, 55-59.

BARBIERI, B., BEVERINI, N. ET SASSO, A. (1990). Optogalvanic spectroscopy. Rev. Mod. Phys., 62, 603-644.

BEN-AMAR, A., EREZ G. ET SHUKER, R. (1983). Pulsed resonant optogalvanic effect in neon discharges. J. Appl. Phys., 54, 3688-3698.

BICKEL, G.A. ET INNES, K.K. (1985). Near infrared and visible two-photon transitions in the optogalvanic spectrum of neon. Appl. Opt., 24, 3620-3624.

BIENIEWSKI, T.M. (1978). Absolute oscillator stengths for neutral atomic uranium. J. Opt. Soc. Am., 68, 1173-1181.

BLAISE, J. ET WYART, J.-F. (1992). Niveaux d'énergie et spectres atomiques des actinides. Tables internationales de constantes , Paris.

BROGLIA, M., CATONI, F., ET ZAMPETTI, P. (1983). Temporal behaviour of the optogalvanic signal in a hollow cathode lamp. J. Phys. Coll., C-7 44, 479-487.

BROGLIA, M., CATONI, F., MONTONE, A. ET ZAMPETTI, P. (1987). Resonance ionization spectroscopy in hollow cathode discharges. Phys. Rev. A, 36, 705-714.

BRUZZESSE, R., SASSO, A. ET SOLIMENO, S. (1989). Multiphoton excitation and ionization of atoms and molecules. Rev. Nuovo Cimento, 12, 1-105.

BUROV, L.I. ET KUREICHIK, K.P. (1988). Time-dependent characteristics of an optogalvanic signal. J. Appl. Spectrosc., 49, 895-899.

CARLSON, L.R., PAISNER, J.A., WORDEN, E.F., JOHNSON, J.A., MAY, C.A. ET SOLARZ, A.W. (1976). Radiative lifetimes, absorption cross sections, and the observation of new high-lying odd levels of ^{238}U using multistep laser photoionization. J. Opt. Soc. Am., 66, 846-853.

CORLISS, C.H. (1976). Line stengths and lifetimes of levels in neutral uranium. J. Reas. NBS, 80A, 1-7.

COSTE, A., AVRIL, R., BLANCARD, P., CHATELET, J., LAMBERT, D., LEGRE, J., LIBERMAN, S. ET PINARD. J. (1982). New spectroscopic data on high-lying excited levels of atomic uranium. J. Opt. Soc. Am., 72, 103-109.

DASGUPTA, K., MANOHAR, K.G., BAJAJ, P.N., SURI, B.M., TALUKDAR, R.K., CHAKRABORTI, P.K. AND RAO, P.R.K. (1988). Understanding single-color multiphoton ionization spectra by pump-probe technique. J. Opt. Soc. Am. B, 5, 1257-60.

DAVID, É. ET GAGNÉ, J.-M. (1990). Frequency locking of laser diode using metallic vapor optogalvanic spectrum: UI. Appl. Opt., 29, 4489-4493.

DELSART, C. ET KELLER, J.-C. (1983). Investigation of the Stark effect in krypton autoionization Rydberg series with the use of two-step laser excitation. Phys. Rev. A, 28, 845-849.

DEMERS, Y., GAGNÉ, J.-M., DREZE, C. ET PIANAROSA, P. (1986). Hyperfine structure measurements on some ^{235}U levels by laser fluorescence spectroscopy. J. Opt. Soc. Am. B, 3, 1678-1680.

DONOHUE, D.L., YOUNG, J.P. ET SMITH, D.H. (1985). Spectral studies of actinide elements by resonance Ionization Spectrometry. Appl. Spectrosc., 39, 93-97.

DOVICHI, N.J., MOORE, D.S. ET KELLER, R.A. (1982). Use of the optogalvanic effect and the uranium atlas for wavelength calibration of pulsed lasers. Appl. Opt., 21, 1468-1473.

DRÈZE, C., DEMERS, Y. ET GAGNÉ, J.-M. (1982). Mechanistic study of the optogalvanic effect in a hollow cathode discharge. J. Opt. Soc. Am., 72, 912-917.

DUCKWORTH, A., ADRAIN, R.S. ET TOZER, B.A. (1992). Studies of the optogalvanic effect in a commercial hollow cathode lamp and its use for tuning pulsed dye lasers. Opt. and Laser Tech., 24, 39-43.

EREZ, G., LAVI, S. ET MIRON, E. (1979). A simplified theory of the optogalvanic effect. IEEE J. Quant. Electron., QE-15, 1328-1332.

GAGNÉ, J.-M. ET BABIN, F. (1992). Effet galvanique et spectroscopie d'ionisation *multiphotonique à large bande: application à l'uranium*. J. Phys. II, 2, 827-837.

GAGNÉ, J.-M., BRIAND, A., BERTHOUD, T. ET PIYAKIS, N. (1990). Thermal Photoionization in Resonance Ionization Spectroscopy. Appl. Phys., B50, 29-33.

GAGNÉ, J.-M., DEMERS, Y., PIANAROSA, P. ET DRÈZE, C. (1983). Effet optogalvanique dans une décharge à cathode creuse: mécanisme et dosage isotopique de l'uranium. J. Phys. Coll., C-7 44, 355-369.

GAGNÉ, J.-M., LEBLANC, B., MONGEAU, B., CARLEER, M. ET BERTRAND, L. (1979). Étude par absorption d'un faisceau laser d'une vapeur d'^{238}U ($^5L_6^0$) obtenue à l'aide d'une lampe à cathode creuse. Appl. Opt., 18, 1084-1087.

GAGNÉ, J.-M., MONGEAU, B., LEBLANC, B., ST-DIZIER, J.-P., PIANAROSA, P. ET BERTRAND, L. (1978). Production of uranium vapour by cathode pulverisation in a hollow cathode : Relative efficiencies of the gases Ne, Ar, Kr, and concentration of the $^5L^0_6$ state. Appl. Opt., 17, 2507-2510.

GALLAGHER, T.F. (1994). Rydberg atoms. Cambridge university press, Cambridge.

GOEPPERT-MAYER, M. (1931). Two-quantum processes. Ann. Phys. (Leipzig), 9, 273-294.

GRIGOR'EV, G.YU., ELETSKII, A.V., ZAITSEV, YU.N., KLIMOV, V.D., KUSHLYANSKI, O.A., MINAKOV M.YA. ET MOSOLOV, A.M. (1989). Spaced resolved measurements of the optogalvanic effect in a hollow cathode glow discharge. Sov. Phys. Tech. Phys., 34, 307-311.

HANDBOOK OF CHEMISTRY AND PHYSICS. (1982). CRC press, 63ième edition, Boca Raton, Florida.

HURST, G.S., PAYNE, M.G., KRAMER, S.D. ET YOUNG, J.P. (1979). Resonance ionization spectroscopy and one-atom detection. Rev. Mod. Phys., 51, 767-819.

IWAI T. ET KIMURA, M. (1990). Optogalvanic effect in Cs/Ne hollow cathode discharge. J. Phys. Soc. Jpn., 59, 3807-3810.

JAYASEKHARAN, T., RAZVI, M.A.N. ET BHALE, G.L. (1996). Observation of new even-parity states of SmI by resonance ionization mass spectrometry. Opt. Soc. Am. B, 13, 641-648.

KAUFMAN, V. ET MINNHAGEN, L. (1972). Accurate ground-term combination in NeI. J. Opt. Soc. Am., 62, 92-95.

KELLER, R.A.,ENGLEMAN, R. ET PALMER, B.A. (1980). Atlas for optogalvanic wavelength calibration. Appl. Opt., 19, 836-837.

KING, D.S., SCHENK, P.K., SMYTH, K.C. ET TRAVIS, J.C. (1977). Direct calibration of laser wavelength and bandwidth using the optogalvanic effect in hollow cathode lamp. Appl. Opt., 16 2617-2619.

KLEPPNER, D., LITTMAN, M.G ET ZIMMERMAN, M.L. (1983). Ryberg atoms in strong fields. Rydberg states of atoms and molecules, R.F. Stebbings et F.B. Dunning, Cambridge university press, Cambridge.

LAMBROPOULOS, P, (1976). Topics on multiphoton processes in atoms. Adv. At. Mol. Phys., 12, 87-164.

LETOKHOV, V.S. (1987). Laser photoionization spectroscopy. Academic Press, Orlando.

LETOKHOV, V.S., MISHIN, V.I. ET PURETZKY, A.A. (1977). Selective photoionization of atoms by laser radiation and its applications. Prog. Quant. Electr., 5, 139-203.

LÉVESQUE, S., BABIN, F. ET GAGNÉ, J.-M. (1993). Calibration of pulsed laser wavelength by optogalvanic spectroscopy in hollow cathode discharges. IEEE Trans. Instrum. Meas., 42, 251-254.

LÉVESQUE, S., GAGNÉ, J.-M. ET BABIN, F. (1997). Optogavanic photoionization spectroscopy. J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys., 30, 1331-1346.

LOUDON R. (1973). The quantum theory of light. Clarendon Press, Oxford.

MAGO, V.K., LAL, B., RAY, A.K., KAPOOR, R., SHARMA, S.D. ET RAO, P.R.K. (1987). Two-colour three step photoionization of uranium. J. Phys. B :At. Mol. Phys., 20, 6021-6030.

MAGO, V.K., LAL, B., RAY, A.K., RAO, P.R.K. ET SHARMA, D. (1987). Single-colour photoionization studies in uranium I. J. Phys. B:At. Mol.Phys., 20, 6531-6539.

MAGO, V.K., RAY, A.K., LAL, B. ET RAO, P.R.K. (1988). Study of high-lying odd levels in UI by two-colour photoionization. J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys., 21, 955-961.

MANOHAR, K.G., BAJAJ, P.N., SURI, B.M., TALUKDAR, R., DASGUPTA., K, CHAKRABORTI, P.K. ET RAO, P.R.K. (1989). Observation of autoionization resonances in uranium by step- wise laser photoionization. Appl. Phys. B, 48, 525-530.

MARCUS, R.K. (1993). Glow discharge spectroscopies. Plenum Press, New York.

MIRON, E., DAVID, R., EREZ, G., LAVI, S. ET LEVIN, L.A. (1979). Laser spectroscopy of UI using stepwise excitation and fluorescence detection. J. Opt. Soc. Am., 69, 256-264.

NATIONAL BUREAU OF STANDARDS. (1958). Atomic energy levels Vol III. Circular 467, United States department of commerce.

PALMER, B.A., KELLER, R.A. ET ENGLEMAN, R. JR. (1980). An atlas of uranium emission intensities in a hollow cathode discharge. Los Alamos Scientific Laboratory, LA-8251-MS informal report.

PIANAROSA, P., DEMERS, Y. ET GAGNÉ, J.-M. (1984). Isotopic analysis by optogalvanic spectroscopy. J. Opt. Soc. Am. B, 1, 704-709.

PIRACHA, N.K., SULEMAN, B., KHAN, S.H. ET BAIG, M.A. (1995). Two-photon optogalvanic Rydberg spectra of neon. J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys, 28, 2525-2538.

RAY, A.K., LAL, B., MAGO, V.K. ET RAO P.R.K. (1992). Resonantly enhanced single-color multiphoton ionization of the uranium atom. J. Opt. Soc. Am. B, 9, 1979-1987.

RAY, A.K., MAGO, V.K., LAL, B. ET RAO, P.R.K. (1990). New odd-parity Rydberg and autoionization levels in uranium I. J. Opt. Soc. Am. B, 7, 145-151.

REDDY, B.R. ET VENKATESWARLU, P. (1991). Optogalvanic effect in neon hollow cathode discharge. Opt. Commun., 85, 491-499.

REDDY, B.R., VENKATESWARLU, P. ET GEORGE, M.P. (1989) Advances in laser science Vol. 4. (1989). J.L. Gole, D.F. Heller, M. Lapp, et W.C. Stwalley, Am. Inst. Physics. New York. 731-733.

SHORE, B.W. (1990). The theory of coherent atomic excitation, vol. I: simple atoms and fields. John Wiley and Sons, New York.

SHUKER, R.,B EN-AMAR A. ET EREZ, G. (1982). Inverted population observation using pulsed optogalvanic effect. Opt. Comm., 42, 29-33.

SMYTH, K.C. ET SCHENCK, P.K. (1978). Opto-galvanic spectroscopy of a neon discharge: Mechanism studies. Chem. Phys. Lett., 55, 466-472.

SOBELMAN, I.I. (1979). Atomic spectra and radiative transitions. Springer-Verlag, Berlin.

SOLARZ, R.W., MAY, C.A., CARLSON, L.R., WORDEN, E.F., JOHNSON, S.A. ET PAISNER, J.A. (1976). Detection of Rydberg states in atomic uranium using time resolved stepwise laser photoionization. Phys. Rev. A, 14, 1129-1136.

STOCKHAUSEN, G., MENDE, W. ET KOCK, M. (1996). Laser induced photoionization in the dark space of a hollow cathode. J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys., 29, 665-675.

SU, M.-C., ORTIZ, S.R. ET MONTS, D.L. (1987). Optogalvanic wavelength calibration in the 555-575 nm region using argon. Opt. Commun., 61, 257-260.

SURI, B.M., DASGUPTA, K., BAJAJ, P.N., MANOHAR, K.G., TALUKDAR, R., CHAKRABORTI, P.K. ET RAO, P.R.K. (1987). Observation of new high lying odd levels of UI in a two-colour multiphoton ionization spectrum. J. Opt. Soc. Am. B, 4, 1835-1836.

THAKUR, S.N. ET NARAYANAN, K. (1992). Rydberg series in the visible two-photon optogalvanic spectrum of neon. Opt. Commun., 94, 59-65.

VORONOV, G. S. ET DELONE, G.A. (1966). Multiphoton ionization of krypton and argon by ruby laser radiation. Sov. Phys. JETP 23 54.

VON ENGEL, A. (1983). Electric plasmas: their nature and uses. Internat. Publications Services, Taylor and Francis inc., New York.

WIDIGER, G., WILLKE, B. ET KOCK, M. (1994). Laser photoionization of copper atoms in the dark space of a hollow cathode discharge. J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys., 27, 899-904.

WILLETT, C.S. (1974). Introduction to gas lasers: population inversion mechanisms. Pergamon Press, Oxford.

ANNEXE I

Article intitulé :

Calibration of pulsed laser wavelength by optogalvanic spectroscopy in hollow cathode discharges.

Publié dans :

IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement,

Vol. 42, 1993 pp. 251-254

CALIBRATION OF PULSED LASER WAVELENGTH BY OPTOGALVANIC SPECTROSCOPY IN HOLLOW CATHODE DISCHARGES.

S. Lévesque, F. Babin and J-M. Gagné

Laboratoire d'optique et de spectroscopie, École Polytechnique de Montréal.

C.P. 6079 Succ. A, H3C 3A7

Montréal, Canada

ABSTRACT-

Wavelength calibration of pulsed dye lasers using uranium or neon atomic absorption lines detected by the optogalvanic (OG) effect in hollow cathode discharges (HCDs) is shown to depend on the boxcar integrator's settings. OG lines wavelength shifts of up to ±0.02nm have been measured.

I. INTRODUCTION

It has been shown [1,2] that the wavelengths and relative intensities of lines recorded with the OG technique, using c.w. laser absorption, agree very well with those in emission. These features, plus the simplicity of the technique, make OG spectroscopy attractive for the wavelength calibration of c.w. dye lasers. For pulsed dye lasers, results [3-7] indicate that, when gated integrators are used for sampling of part of the pulsed OG signal, the intensity of a line depends on the boxcar integrator's settings.

We will show that there can also be a shift between the measured wavelength and the tabulated wavelength of the recorded lines. To this end, we first present OG signals measured in our experimental setup with respect to time. These OG signals are then sampled with different boxcar integrator settings (aperture delay and width) and measured with respect to laser wavelength. Wavelength shifts of OG lines are measured using stable Fabry-Perot fringes. Thus, there might be problems when using boxcar integrator sampling techniques for precise laser wavelength calibration. We discuss possible ways to reduce this problem. We also discuss the precision of our setup for laser wavelength calibration.

II. Experiment

Figure 1 shows the experimental setup. The OG detector consists of a home-made see-through hollow cathode discharge lamp. The pressure in the neon-filled lamp ranges from 80 to 267 Pa. The cathode is made of natural uranium, a good reference element for wavelength calibration [6,8]. Because of its numerous valence electrons, uranium presents a large number of transitions associated with energy levels near the ground state. Furthermore, it is nearly monoisotopic without hyperfine structure and has a high atomic mass, which results in a narrow Doppler profile (typically less than 1 GHz in our HCD's).

The discharge being driven by a fast response (~1 Mhz) current regulated power supply, any change of its impedance will result in a variation of the voltage delivered by the source. This variation (the OG signal) is monitored by connecting the HCD anode to an oscilloscope or a boxcar integrator through a 10 nF capacitor to ensure isolation from the discharge high voltage.

The OG effect is induced by a dye laser pumped by a pulsed nitrogen laser. The dye laser's spectral and temporal FWHM are respectively 0.02 nm and 7 ns. The maximum output energy, using rhodamine 6G, is 90 μJ/pulse. The beam is focused to a spot radius

of approximately 0.1 mm, in the center of the hollow cathode discharge (in the negative glow which is an essentially electric field-free region).

The laser beam then passes through a high finesse Fabry-Perot etalon, which is kept under vacuum. The laboratory being temperature controlled, the fringes from the Fabry-Perot etalon are a good relative wavelength standard. To obtain wavelength shifts, the spectral position of an OG line is measured with respect to the nearest Fabry-Perot fringe, and compared for different boxcars settings.

Since our goal is to study the precision of OG-based laser wavelength calibration, the measured OG wavelengths are compared with known wavelength references. For this purpose, part of the laser beam is directed to the entrance slit of a grating monochromator. The output wavelength of the monochromator is set using emission lines from a commercial HCD lamp with a precision estimated to be ±0.005nm. We go from one reference to the other while the laser wavelength is being scanned.

III. RESULTS

(a) Temporal behavior

The temporal shape of the pulsed OG signal has been widely studied, both experimentally and theoretically, and has been shown to depend on numerous parameters, such as discharge conditions and configuration of the lamp [7,9], position of the interaction zone in the discharge [10], radiative or collisional life time of the levels associated with the transitions [11-14] and gas composition (interaction with other species) [3,15].

Figure 2 shows the temporal evolution of the OG signal for the 591.54 nm uranium line and the 594.48 nm neon line in our setup. The OG signal is scanned with a boxcar integrator on an interval of 50 μs using a 0.5 μs aperture. The discharge operated under 133 Pa of neon and with a 150 mA current. The two temporal evolutions shown are very different. First, the absolute maxima are of different polarity. Furthermore, the maximum

OG intensity of the uranium 591.54 nm line occurs when the intensity of the neon 594.48 nm line is nearly zero.

(b) OG spectra

Figure 3 shows two OG spectra of the 588-592 nm region. The top spectrum was taken with a 0.5 μs aperture and a 6 μs delay, so both the 588.2 nm neon line and the 591.54 nm uranium line are visible. The bottom spectrum was taken with an aperture delay of 4 μs, which corresponds to the maximum signal amplitude for the uranium 591.54 nm line. In this spectrum, two lines are observed. In the top spectrum many more lines are observed, with relative intensities so different from emission spectra that identification of the lines is difficult. Worse, the 591.54 nm line appears with both positive and negative components.

The intensity and sign of a recorded line strongly depend on the delay and width of the boxcar integrator aperture, and the intensity can be very different from that obtained in emission spectroscopy. We thus verify if this sampling has an effect of OG line wavelength.

(c) Wavelength shifts

In order to characterize the influence of boxcar settings on OG line wavelength, several spectra of a neon line, taken with different boxcar parameters and identical discharge conditions, were recorded. Figures 4 and 5 are examples of such measurements. One can see, in figure 4, that the shape and sign of the recorded line (full line) vary when the boxcar's aperture delay (5 μs) goes from 0 (a) to 3 μs (c). For a 0.5 μs aperture delay, the line presents a double component behavior. The maximum of the recorded line moves 0.02 nm towards the Fabry-Perot fringe (dotted line). When comparing spectra obtained for aperture delays (3, 6 and 9 μs) far from the zero crossing in the OG signal pulse (~1.5 μs), the recorded OG lines relative to the Fabry-Perot fringes are stable to within an experimental error of 0.002 nm, as can be seen in figures 5 (a) to (c).

Similar results were obtained for the 591.54 nm uranium line, but the line distortions and shifts occur for aperture delays between 6 and 10 μs, depending on discharge conditions.

(d) Wavelength calibration

Known and isolated UI transitions can be used as absolute wavelength references on the same laser wavelength scan, if they give pulsed OG signals with similar temporal shapes. The boxcar settings must be such that OG line distorsions and shifts are avoided. Using these absolute references and the Fabry-Perot fringes as a scale, we can calibrate the dye laser wavelength. In our OG-based wavelength calibration, precision depends on the linearity of the laser scanning (as seen from the regularity of the Fabry-Perot fringe spacing) and the pointing accuracy of the OG lines.

In order to evaluate the precision of our setup for laser wavelength calibration, known lines (the monochromator output set to emission lines to within 0.005 nm) are measured. Figure 6 shows the monochromator output (a), the the Fabry-Perot fringes (b) and the OG spectrum (c). The OG spectrum was recorded with a 4 μs delayed 0.5 μs aperture. We chose these particular settings to maximize the uranium OG signal and to stay away from the line shifting aperture delays. Notice that no neon lines are recorded in the OG spectrum.

The monochromator output contains two lines, corresponding, respectively, to an argon line and an uranium line. The tabulated wavelengths of these two lines are known with a good accuracy (better than 0.0001 nm). These wavelengths measured with respect to different UI OG lines (we used 589.26 and 591.54 nm because they fall in linear scanning ranges) show differences from tabulated values of not more than 0.005 nm, which is within the experimental monochromator error. Our OG-based calibration is thus better than 0.005 nm.

IV. DISCUSSION

One possible explanation for the measured wavelength shift is that the temporal evolution of the pulsed OG signal might depend on the amplitude of the discharge perturbation. When the light in the wing of the laser's spectral line interacts with an atomic transition, a weak perturbation of the discharge is induced, compared with the one arising when the central wavelength of the laser coincides with the transition. If the boxcar aperture delay is such that the signal recorded is nearly zero for large perturbations, but not for weaker ones, the OG line may be shifted away from the tabulated value, or may show a double component behaviour.

Highest wavelength calibration accuracy is obtained when the OG signal is sampled (with appropriate aperture delay and width) away from the zero crossing zone where small changes in the OG temporal behavior might greatly affect the OG line wavelength. This suggests that all parameters important for the time evolution of the OG signal (laser power and spectral lineshape, discharge conditions and lamp configuration, gas composition, etc...) should be kept constant for achieving reproducible and precise calibrations for fixed boxcar settings. If not, the boxcar settings must be reevaluated.

A major inconvenience of this procedure is that one needs to start over each time a parameter is changed. Since the line shifting problem of the OG-based wavelength calibration arises from the sampling of the signal, other techniques could be used. Rendering the OG signal all positive and then integrating all of the signal might be a solution. With this procedure the OG signal is always positive, and no double component profiles or wavelength shifts can be recorded since the zero crossing region of the time evolution curve plays a minor rôle compared to the entire signal.

V. CONCLUSION

We examined wavelength calibration of pulsed dye lasers using the OG effect. Measured wavelength shifts are of the same magnitude as the laser spectral width. This might be the

result of the changing time evolution of the OG signal with the amplitude of the discharge perturbation.

For a reproducible calibration, all the parameters regarding the OG recording should be kept constant. The highest wavelength calibration accuracy is obtained by setting the boxcar parameters to minimize OG line shifting. Doing this, we achieve a better than 0.005 nm accuracy in the wavelength calibration of a 0.02 nm FWHM dye laser.

VI. ACKNOWLEDGMENTS

This research was funded in part by the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC) and the Fonds pour la Formation de Chercheurs et l'Aide à la Recherche of the Québec Department of Education (FCAR). We thank P.A. Dion and Y. Lemire for their expert technical assistance.

References

[1] D. S. King, P. K. Schenk, K. C. Smith and J. C. Travis, "Direct calibration of laser wavelength and bandwidth using the optogalvanic effect in hollow cathode lamp," Appl. Opt., vol. 16, no. 10, pp. 2617-2619, Oct. 1977.

[2] R. A. Keller, R. Engleman and B. A. Palmer, "Atlas for optogalvanic wavelength calibration," Appl. Opt., vol. 19, no. 16, pp. 836-837, March 1980.

[3] B. R. Reddy and P. Venkateswarlu, "Optogalvanic effect in neon hollow cathode discharge," Opt. Commun., vol. 85, no. 5, pp. 491-499, Oct. 1991.

[4] F. Babin, P. Camus, J.-M. Gagné, P. Pillet and J. Boulmer, "Ultraviolet optogalvanic laser spectroscopy of iron for reference wavelengths," Opt. Lett., vol. 12, no. 7, pp. 468-470, July 1987.

[5] M.-C. Su, S. R. Ortiz and D. L. Monts, "Optogalvanic wavelength calibration in the 555-575 nm region using argon," Opt. Commun., vol. 61, no. 4, pp. 257-260, Feb. 1987.

[6] N. J. Dovichi, D. S. Moore and R. A. Keller, " Use of the optogalvanic effect and the uranium atlas for wavelength calibration of pulsed lasers," Appl. Opt., vol. 21, no 8, pp. 1468-1473, Apr. 1982.

[7] A. Duckworth, R. S. Adrain and B. A. Tozer, "Studies of the optogalvanic effect in a commercial hollow cathode lamp and its use for tuning pulsed dye lasers," Opt. and Laser Tech., vol. 24, no. 1, pp. 39-43, Feb. 1992.

[8] É. David and J.-M. Gagné, "Frequency locking of laser diode using metallic vapor optogalvanic spectrum: UI," Appl. Opt., vol. 29, no. 30, pp. 4489-4493, Oct. 1990.

[9] B. R. Reddy, P. Venkateswarlu and M. C. George in: "Advances in laser science," Vol. 4, eds. J. L. Gole , D.F. Heller, M. Lapp, W.C. Stwalley, (Am. Inst. Physics. New York,1989), pp. 731-733.

[10] G. Yu. Grigor'ev, A. V. Eletskii, Yu. N. Zaitsev, V. D. Klimov, O. A. Kushlyanski, M. Ya. Minakov and A. M. Mosolov, "Spaced resolved measurements of the optogalvanic effect in a hollow cathode glow discharge," Sov. Phys. Tech. Phys., vol. 34, no. 3, pp. 307-311, March 1989.

[11] L. I. Burov and K.P. Kureichik, "Time-dependent characteristics of an optogalvanic signal," J. Appl. Spectrosc., vol. 49, no. 3, pp. 895-899, Sept. 1988.

[12] G. Erez, Lavi and Miron, " A simplified theory of the optogalvanic effect," IEEE J. Quant. Electron., vol. QE-15, no. 12, pp. 1328-1332, Dec. 1979.

[13] A. Ben-Amar, G. Erez and R.Shuker, "Pulsed resonant optogalvanic effect in neon discharges," J. Appl. Phys., vol. 54, no. 7, pp. 3688-3698, July 1983.

[14] R. Shuker, A. Ben-Amar and G. Erez, "Inverted population observation using pulsed optogalvanic effect," Opt. Comm., vol. 42, no. 1, pp. 29-33, June 1982.

[15] T. Iwai and M. Kimura, "Optogalvanic effect in Cs/Ne hollow cathode discharge," J. Phys. Soc. Jpn., vol. 59, no. 11, pp. 3807-3810, Nov. 1990.

Figure captions

Figure 1: Experimental setup. 1- hollow cathode lamp, 2- commercial HCD lamp, 3- Fabry-Perot etalon, 4- boxcar averager and gated integrator, 5- data acquisition system, 6- monochromator, 7- photomultiplier, 8- trigger, 9- photodiode.

Figure 2: Temporal evolution curves of the NeI 594.5 nm and UI 591.54 nm lines. Discharge conditions are; pressure: 133 Pa; current: 150 mA. The boxcar's aperture width is 0.5 μs.

Figure 3: OG spectra of the 588-592 nm region. The discharge conditions are the same as for figure 2. On the top spectrum, the boxcar's 0.5 μs aperture is set 6 μs after the laser pulse. On the bottom one, the delay time is 4 μs.

Figure 4: OG spectra (full lines) of the 594.5 nm neon transition along with the Fabry-Perot fringes (dotted lines) recorded simultaneously. The discharge conditions are; pressure: 80 Pa; current: 50 mA. The boxcar aperture width is 5 μs and the aperture delays are respectively 0 μs (a), 0.5 μs (b) and 3 μs (c).

Figure 5: OG spectra (full lines) of the 594.5 nm neon transition along with the Fabry-Perot fringes (dotted lines) recorded simultaneously. The discharge conditions are; pressure: 80 Pa; current: 50 mA. The boxcar aperture width is 5 μs and the aperture delays are respectively 3 μs (a), 6 μs (b) and 12 μs (c).

Figure 6: OG spectrum of the 588.7-591.7 nm region (c) along with the Fabry-Perot fringes (b) recorded simultaneously. The top spectrum (a) is the monochromator previously set to the 588.86 nm and 591.54 nm positions with the help of emission lines from a commercial HCD lamp. The discharge conditions for the OG spectrum are; pressure: 266.7 Pa; current: 100 mA. The boxcar aperture width is 0.5 μs and its delay is 4 μs.

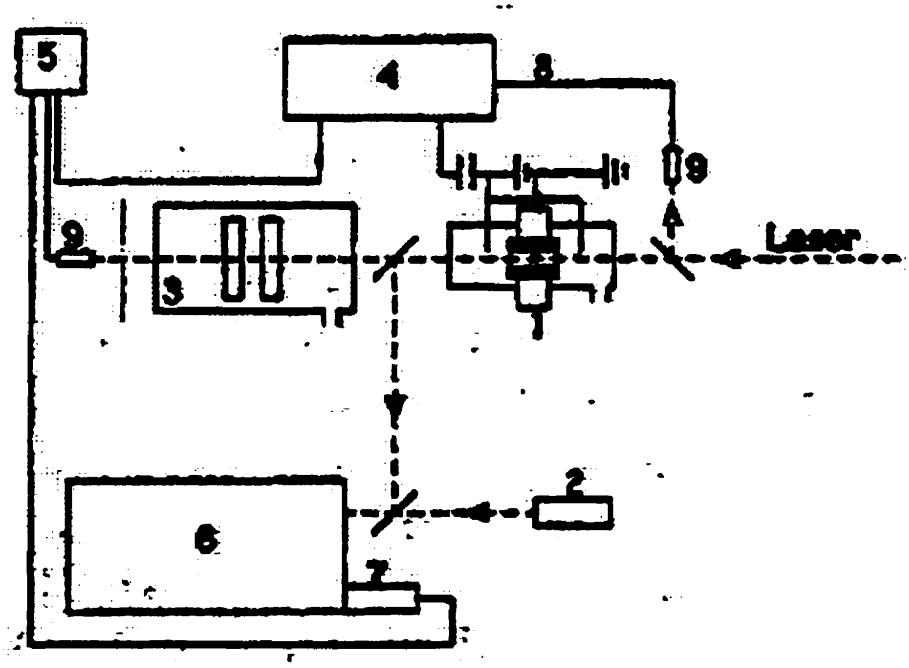


Figure 1: Experimental setup. 1- hollow cathode lamp, 2- commercial HCD lamp, 3- Fabry-Perot etalon, 4- boxcar averager and gated integrator, 5- data acquisition system, 6- monochromator, 7- photomultiplier, 8- trigger, 9- photodiode

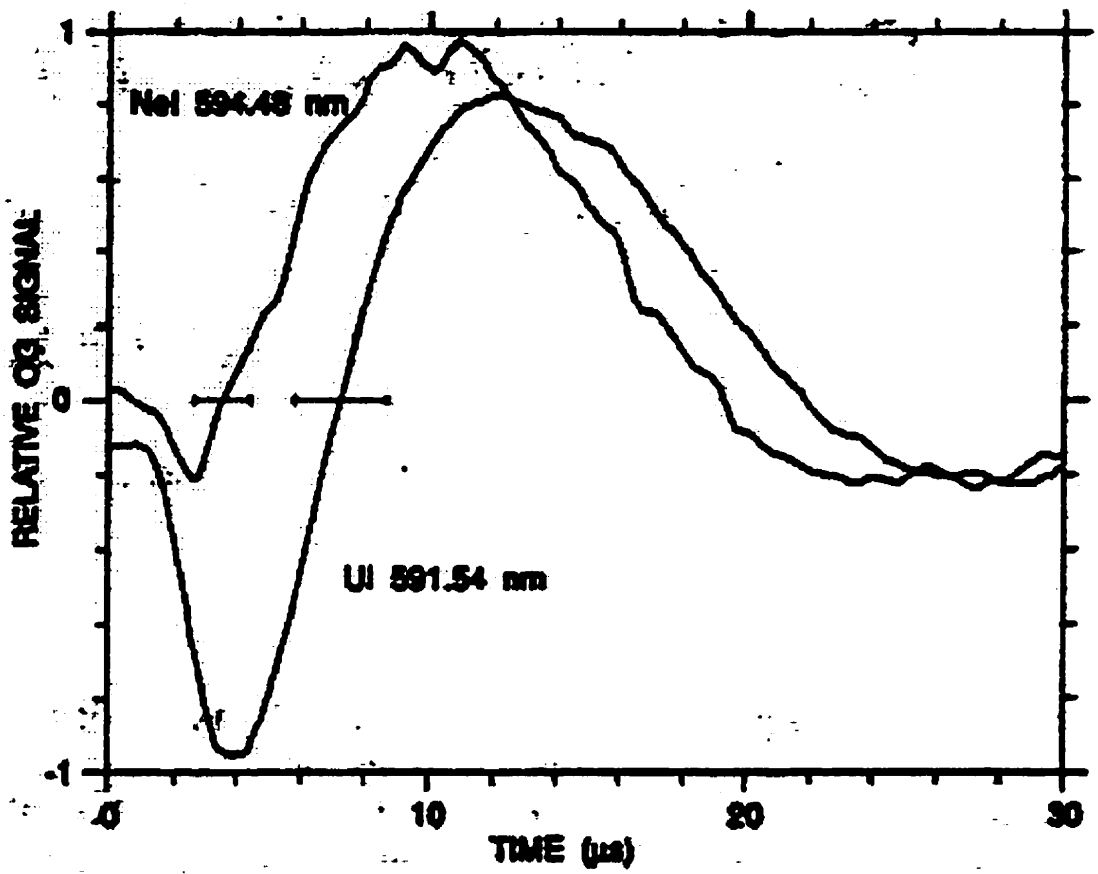


Figure 2: Temporal evolution curves of the NeI 594.5 nm and UI 591.54 nm lines. Discharge conditions are; pressure: 133 Pa; current: 150 mA. The boxcar's aperture width is 0.5 μs.

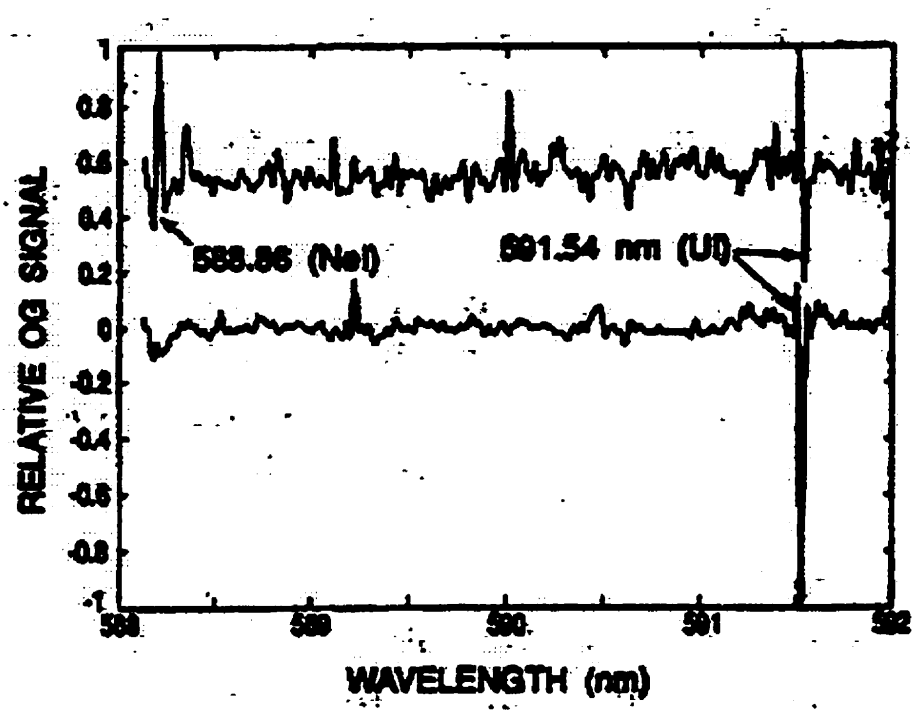


Figure 3: OG spectra of the 588-592 nm region. The discharge conditions are the same as for figure 2. On the top spectrum, the boxcar's 0.5 μs aperture is set 6 μs after the laser pulse. On the bottom one, the delay time is 4 μs.

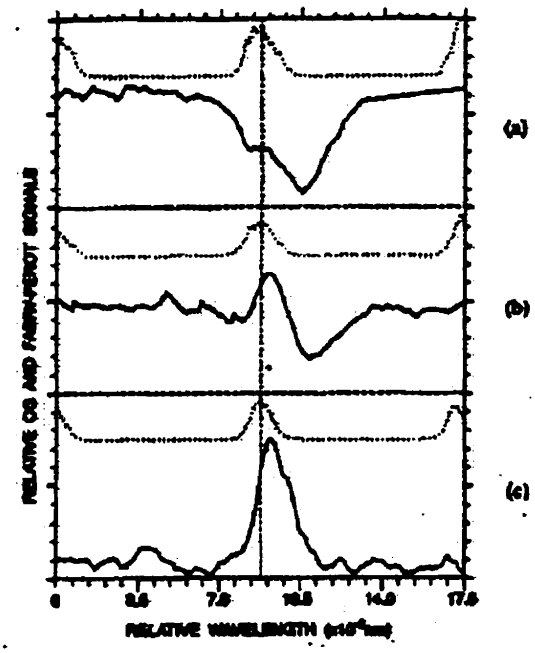


Figure 4: OG spectra (full lines) of the 594.5 nm neon transition along with the Fabry-Perot fringes (dotted lines) recorded simultaneously. The discharge conditions are; pressure: 80 Pa; current: 50 mA. The boxcar aperture width is 5 μs and the aperture delays are respectively 0 μs (a), 0.5 μs (b) and 3 μs (c).

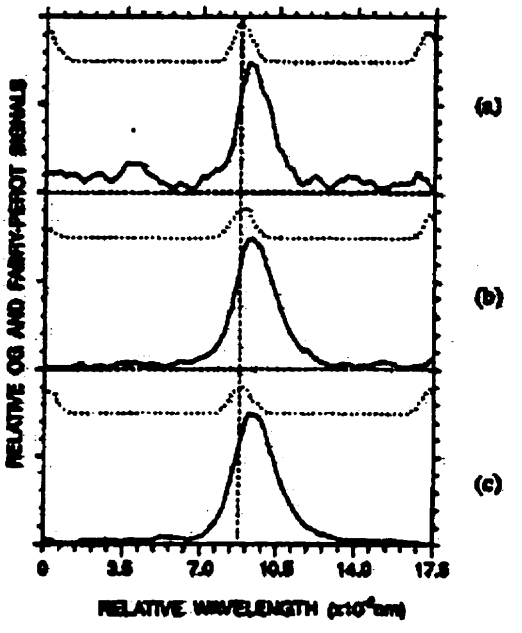


Figure 5: OG spectra (full lines) of the 594.5 nm neon transition along with the Fabry-Perot fringes (dotted lines) recorded simultaneously. The discharge conditions are; pressure: 80 Pa; current: 50 mA. The boxcar aperture width is 5 μs and the aperture delays are respectively 3 μs (a), 6 μs (b) and 12 μs (c).

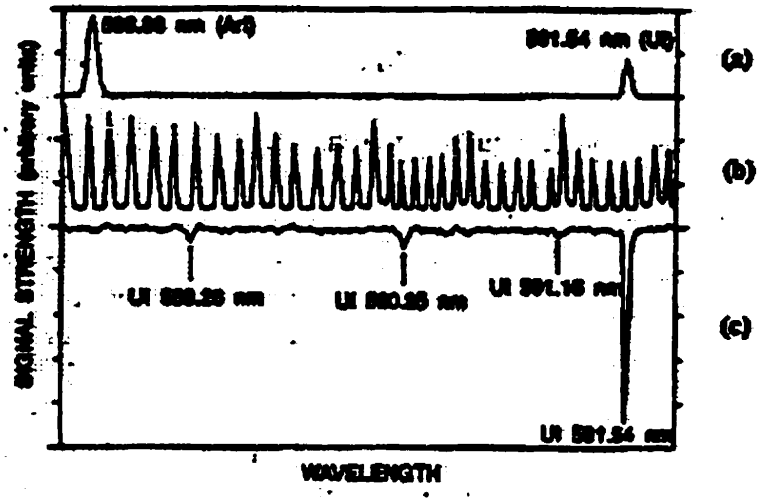


Figure 6: OG spectrum of the 588.7-591.7 nm region (c) along with the Fabry-Perot fringes (b) recorded simultaneously. The top spectrum (a) is the monochromator previously set to the 588.86 nm and 591.54 nm positions with the help of emission lines from a commercial HCD lamp. The discharge conditions for the OG spectrum are; pressure: 266.7 Pa; current: 100 mA. The boxcar aperture width is 0.5 μs and its delay is 4 μs.

ANNEXE II

Article intitulé :

Optogalvanic photoionization spectroscopy.

Publié dans :

Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics,

Vol. 30, 1997 pp. 1331-1346

Optogalvanic photoionization spectroscopy.

S. Lévesque, J.-M. Gagné and F. Babin
Laboratoire d'optique et de spectroscopie, Département de génie physique,
École Polytechnique de Montréal
Case Postale 6079, succ. Centre-Ville Montréal
Québec, Canada H3C 3A7

Abstract-

This paper presents, for the first time, a systematic study of an optogalvanic method for photoionization spectroscopy. The method is particularly attractive for refractory and complex atoms, such as lanthanides and actinides. The relevant characteristics of the hollow cathode discharges used for this study are discussed in details, along with the experimental protocol for this spectroscopic method. The rapid optogalvanic effect, which results solely from photoionization, is also described. Finally, we present, as an example of the application of this method, a table containing some of the recorded uranium photoionization lines in the 16300-20500 cm^{-1} range, along with typical samples of the uranium single colour photoionization spectrum recorded using the rapid optogalvanic technique. A brief discussion of the sensitivity of the rapid optogalvanic effect is also presented. It appears that the rapid optogalvanic effect is very effective in the detection of highly excited levels. This technique permitted the observation of many new single colour resonant ionization uranium lines.

PACS:

39.30.+w Spectroscopic techniques.

32.80.Rm Multiphoton ionization and excitation to highly excited states.

1- Introduction

Resonance ionization spectroscopy (RIS) has been of great help in the study of high-lying excited states (Dasgupta *et al* 1988, Donohue *et al* 1985, Gagné et Babin 1992, Jayasekharan *et al* 1996, Mago *et al* 1987, Widiger *et al* 1994, and ref. included), as a selective ion source for mass spectrometry free of isobaric effects (Donohue *et al* 1985), for isotope separation (Letokhov *et al* 1977) and for single atom detection (Hurst *et al* 1978). RIS is most often used in an atomic or molecular jet or in a reduced pressure vapour or gas (Dasgupta *et al* 1988, Donohue *et al* 1985, Hurst *et al* 1978, Jayasekharan *et al* 1996, Letokhov *et al* 1977, Mago *et al* 1987). In these cases, one needs a complex experimental setup for the production of atoms of refractory elements and for the photoelectron or photoion collection. There is an alternative to these techniques. It is a simple and promising method initiated by the work of Broglia *et al* (Broglia *et al* 1983, Broglia *et al* 1987), who observed a rapid optogalvanic signal (10^{-10} sec) in the dark space of a hollow cathode discharge (HCD), which results solely from photoionization. The discharge is used as a photoelectron detector as well as a neutral atomic vapour generator via cathodic sputtering. It is thus particularly appropriate to the study of refractory elements. This effect was used by Gagné *et al* in a preliminary study of the uranium photoionization spectrum (Gagné and Babin 1992) and in a study of the dark space properties of a hollow cathode (Babin and Gagné 1992). More recently, the rapid optogalvanic effect was used for the photoionization spectroscopy of the copper atom (Widiger *et al* 1994). A method was also developed to measure the photoionization cross section as well as the volume density of the initial state of the photoionization scheme, directly from temporal evolution of the fast optogalvanic signal generated in the HCD's dark space (Stockhausen *et al* 1996).

This paper presents, for the first time, a systematic study of the optogalvanic method in order to obtain single colour resonance ionization spectra (SCRIS), which means that only one pulsed laser is used for the generation of the photoionization. Easier to use, SCRIS is a complement to the RIS methods which uses a number of lasers tuned to

different transitions. This technique is used mainly with elements which have a large density of excited states, such as actinides, lanthanides and some of the transition elements. Using a medium intensity (100 MW/cm^2) pulsed laser (10^{-8} sec), with a bandwidth of the order of 1 cm^{-1}, facilitates the two-photon transitions without a relay state and enhances the probability of finding a quasi-resonant intermediate level in an ionization scheme.

The glow discharge is one of the most important parts of the optogalvanic photoionization spectroscopy apparatus: it serves as an atomic vapour source and as a photoelectron detector. Thus, we will describe at length the geometric and electric properties of the hollow cathode discharge. As opposed to an atomic beam, a HCD plasma is an environment where atoms are exposed to many collisions with electrons and atoms, and where there is a large density of highly excited species. Optical pumping on an atomic line, associated with the effect of the numerous collisions in the discharge, significantly alters the populations of the levels involved in the transition and most probably those of the neighbouring levels. These discharge characteristics (collision frequency, electronic temperature, excited state populations ...) are closely related to the operating conditions and, most particularly, the carrier gas. We believe that uranium is an ideal candidate for such a systematic study of the method: it has a rich and well documented spectrum and earlier work shows that the method can be applied (Gagné and Babin 1992). Our SCRIS results can also be compared with those obtained in beam experiments (Donohue *et al* 1985, Mago *et al* 1987). Finally, uranium is refractory and, as it has a large density of excited states, its photoionization spectrum is very rich; if the method is well suited for uranium, it should function well for most refractory and complex elements. We thus have recorded the optogalvanic photoionization spectrum of uranium, for photonic energies ranging from 16300 to 20500 cm^{-1}, in the dark space of a hollow cathode operated in three different environments: 150 mTorr of Xe, 1.5 Torr of Ne, and 1.5 Torr of Ne with optical pumping on a uranium resonance line.

This paper contains four sections. The next section is dedicated to the presentation of the method, where we recall the main characteristics of the glow discharge and of the so-called thermal and rapid optogalvanic mechanisms. In the third section, we present the experimental setup for this spectroscopic method. We describe, in particular, the hollow cathode lamp, its electrical connections and the electronic signal collection circuit that guarantees a good sampling of the photoionization current. We also describe the method used for the wavelength calibration of the photoionization lines. This section ends with the measurement of the ground state density variations resulting from optical pumping on a resonance line. Finally, the fourth section presents typical examples of single colour photoionization spectra obtained in the dark space of a hollow cathode discharge, a discussion on the sensitivity of the method and a table containing the most relevant observed lines. This serves as an example of the method as applied to a complex refractory element.

2-Principle of the method

The main characteristic of this optogalvanic photoionization spectroscopy technique is that the vapour generation of atoms under study and the photoelectron detection both occur in the dark space of a hollow cathode discharge. In order to understand the principle of the method, we will briefly present the most relevant characteristics of the HCD before we describe the optogalvanic mechanisms that are relevant for this spectroscopic technique.

2.1 The glow discharge.

The plasma and geometric structures of the glow discharge are well known. From the cathode to the anode, one finds three main plasma regions in a linear geometry discharge: the dark space, the negative glow and the positive column. The dark space, whose depth d is in the order of one mm for our discharge conditions, is characterized by very little light emission and the presence of a strong electric field (a few kV/cm at the cathode wall) which decreases linearly toward the negative glow.

The negative glow is a very bright electric field free zone, where the charge creation is ruled by the collisions between the fast electrons accelerated in the dark space and the buffer gas, and where the charged particles are lost mainly by volume recombination. This plasma zone stretches over a distance of two or three times the mean free path of ionizing collisions of the fastest electrons, those that did not collide in the dark space and, thus, have a kinetic energy corresponding approximately to the voltage drop across the discharge. Its length is proportional to the discharge voltage and to the ionization potential of the buffer gas and inversely proportional to the gas pressure.

Finally, the positive column extends over the remaining distance to the anode. In this plasma zone, charged particles are created from collisions of buffer gas atoms with the thermal electrons and are lost to the walls of the discharge vessel through ambipolar diffusion. One could then imagine that the negative glow is a much more energetic environment than the positive column is, but one finds, in the negative glow, a "cooler" energy distribution showing an excess of electrons on the high energy side. It is this fast electron beam that is responsible for the high electron density and the strong light emission that characterize the negative glow.

2.2 The hollow cathode discharge.

If one brings two planar cathodes face to face, separated by less than two times the depth of the negative glow, the discharge enters the hollow cathode regime: electronic density and luminosity of the negative glow rise and the positive column disappears (Marcus 1993, Willett 1974). There are many possible configurations for the hollow cathode, but the most usual consists of a grounded metallic hollow cylinder in front of which one puts an anode. The HCD's negative glow has long been used for spectroscopic and analytical chemistry applications: it produces strong, sharp emission lines and is a good source of vapour of refractory elements (Marcus 1993). In most cases, a rare gas is used to carry the discharge: they are chemically inert and exhibit few spectroscopic interferences. The particular atomic structures of rare gases, showing high energy metastable states, enhance,

via resonant energy transfer collisions, the populations of high lying levels of the atoms under study.

The strong electric field (kV/cm) that is developed in the dark space accelerates the ions toward the cathode. For specific discharge conditions, the ion bombardment sputters the cathode surface, leading to the formation of an atomic vapour of the cathode material. The sputtering efficiency, that is the mean number of sputtered atoms per incident ion, depends in a complicated way on the ratio of the incident ion mass to the target atom mass and on the kinetic energy of the bombarding ion. However, we have seen that the discharge characteristics, including the dark space electric field strength, strongly depend on the operating conditions, especially the nature and pressure of the carrier gas. A previous study (Gagné *et al* 1979) showed that the atomic vapour density of neutral uranium in the ground state increases when the pressure is reduced or when the discharge current is raised. In order to maximize the atomic vapour production, one should keep the gas pressure as low as possible whatever the carrier gas used. Operating the discharge at high current may cause premature erosion of the cathode and the formation of secondary zones of variable conductivity, which would ruin the stability of the discharge.

Recall that the hollow cathode geometry and the operating conditions must be so that the negative glows overlap in the middle of the discharge. At the same time, the fast electrons accelerated on one side of the hollow cathode and going across the plasma must not strongly perturb the facing dark space. For a neon HCD with internal diameter a, the stability criterion requires that the operating pressure p satisfy the inequality (Willett 1974):

$$1 \text{ Torr cm} \leq ap \leq 10 \text{ Torr cm}.$$

In the case of a 6.3 cm internal diameter HCD, this gives a minimum Ne pressure of around 1.5 Torr for a stable discharge operation. As the ionization potential is lower for

Xe than for Ne, one can obtain a stable running Xe discharge for pressures as low as 100 mTorr.

2.3 Thermal optogalvanic effect.

The optogalvanic effect (OG) has been known since the work of Penning: it can be described as a perturbation in the current-voltage discharge characteristic when atoms or molecules are photoexcited or photoionized from outside the discharge. The mechanisms responsible for this impedance change are numerous and vary with the chemical species and the discharge type (Barbieri *et al* 1990). The two mechanisms that are most often used to explain the OG effect in the c. w. or pulsed regimes are: a perturbation in the ionization probability following the excitation of a level closer to the ionization threshold, and a variation in the electron gas temperature resulting from inelastic collisions with the laser excited atoms (Barbieri *et al* 1990). Gagné *et al* (1983) have shown that the OG effect generated by transitions of the metal atoms in a HCD is produced through the second mechanism, that we may now call the thermal optogalvanic (TOG) effect.

Illuminating a 0.5 cm internal diameter HCD negative glow with 10 nsec laser pulses produces an optogalvanic reaction that lasts for about 50 μsec (at 90% of signal extinction) with a rise time of the order of 4 μsec for the metallic lines. The temporal evolution of the TOG signal, which often contains both a positive and a negative part, may, however, vary noticeably for different absorption lines (Lévesque *et al* 1993). Rare gas absorption lines show a different temporal behaviour and are probably the result of the electron impact ionization mechanism (Erez *et al* 1979, Miron *et al* 1979, Smyth *et al* 1978) . Optimizing the signal collection parameters (width and delay of the integration aperture of the boxcar, for example) for a given line does not guarantee that these settings will be well adapted for other lines in the spectrum. We showed that the OG signal collection settings affect the shape and the spectral position of the recorded lines

and we measured wavelength discrepancies of 0.5 cm^{-1}, for lines recorded with different boxcar settings, corresponding to the FWHM of the laser (Lévesque *et al* 1993).

2.4 Rapid optogalvanic effect.

Broglia *et al* (1983) observed, in the dark space of the HCD, an optogalvanic signal simultaneous to the laser pulse, and associated with uranium photoionization lines. Figure 1 show the two zones of the hollow cathode discharge along with the position of the laser-plasma interaction region. The rapid optogalvanic effect is easily understood if one sees the dark space of the HCD as an ideal ionization chamber (Babin and Gagné 1992, Broglia *et al* 1987, Stockhausen *et al* 1996). The photoelectrons produced by the laser pulse are strongly accelerated toward the negative glow, which serves as an anode, and which they reach almost instantly (100 psec). This induces a current pulse in the electric circuit of the discharge that one can record with a boxcar or any other fast electronic device. The photoions are accelerated toward the cathode but, being heavier, and thus having a reduced acceleration, their induced current pulse is time-delayed. As opposed to the TOG effect, the rapid optogalvanic signal is observed only when the laser illuminates through the dark space of the discharge and is solely associated with photoionization transitions. We shall use the PIOG abbreviation to designate this effect in this paper.

Assuming a linearly decreasing electric field from the cathode to the negative glow, and using the Langevin equation to describe the motion of electrons in the discharge, one can show (Babin and Gagné 1992) that the time evolution of the electronic photocurrent induced in the feeding circuit is:

$$i_e(t) = -\frac{e}{d}\int_{vol}\int_{t_0} g(x_0,t_0)\, v_e(x_0, t-t_0)\, dt_0\, d^3x$$

where x_0 and t_0 are the spatial and temporal coordinates of the laser pulse in the discharge, d is the dark space depth, $g(x_0, t_0)\ dt_0 d^3x$ is the number of photoelectrons produced in the elementary volume d^3x centred on x_0 during the time interval between t_0 and $t_0 + dt_0$, and $v_e\ (x_0, t\text{-}t_0)$ is the speed of the electron created in x_0 at time $t\text{-}t_0$. We note that the time a particular electron needs to reach the negative glow is independent of the position x_0 where it was created, and is about 100 psec for normal HCD operating conditions (Babin and Gagné 1992). As an electron only participates to the induced photoionization current when it is accelerated in the dark space (the negative glow is the effective anode), one must pay attention to the integration limits so to only take into account those that are still in this plasma zone. Assuming that the laser pulse has a Gaussian shape in time and space, that it is focused close to the cathode surface ($x_0 \approx 0$), and that the spot size is small compared to the depth of the dark space, one finds for the time integrated photoionization current (Babin and Gagné 1992):

$$i_e(x_0 = 0) \approx e\phi\sigma_I(\phi,\lambda)\, n_k L / t_L$$

where φ is the photon number in the laser pulse, $\sigma_I(\varphi,\lambda)$ is the spectral non-linear photoionization cross section, λ is the photoionization transition wavelength, n_k is the volume density of atoms in the laser interaction region and in the appropriate state, L is the cathode length and t_L is the duration of the laser pulse.

Recording the integrated photoelectron current while scanning the laser wavelength and keeping all other parameters unchanged produces a spectrum proportional to $\sigma_I(\varphi,\lambda)\ n_k$. Changing the discharge operating conditions for different spectra (carrier gas, pressure, current...) affects the pulverized atomic vapour density and the equilibrium populations of excited levels (the n_k term). One can also significantly reduce the population of a given atomic state in the discharge with optical pumping. These two techniques are of great

help in evaluating the relative importance of the n_k and σ_I factors and in identifying the initial level of the photoionization transition, which leads to the identification of the photoionization scheme.

Finally, we note that the model predicts that the photoionization current decreases when the laser interaction region is displaced away from the cathode wall (Babin and Gagné 1992). For spectroscopic applications, as one looks for large signals, the laser spot should be kept as close as possible to the cathode. Although the photoionization current does not depend directly on the voltage drop across the discharge, the sputtering efficiency is very sensitive to this parameter, which is why one operates the discharge at reduced pressure and at high voltage.

3- Experimental protocol for the method

3.1 Experimental setup.

Figure 2 presents a schematic view of the experimental setup for resonance ionization optogalvanic spectroscopy in a hollow cathode discharge. Photoionization is produced by a pulsed dye laser beam, with mean pulse energy and duration of 200 μJ and 8 nsec respectively. The beam radius at the waist, positioned in the dark space and grazing the cathode, is 0.17 mm, which leads to a fluence of 10^{26} photons/cm^2 sec. The FWHM of the laser is 0.5 cm^{-1}.

The discharge is maintained with a current-stabilized voltage source, to which we added a 500 Ω ballast resistor mounted in series with the lamp. A 0.01μF capacitor is connected in parallel with the discharge in order to maintain the voltage drop during the laser pulse. A current divider directs half the photoionization current toward a boxcar, which is protected from the d.c. high voltage of the lamp and high frequency instabilities by an decoupling capacity (0.005 μF) and a pair of fast diodes mounted in parallel.

Apart from the HCD where photoionization occurs, we use a second identical HCD operating under the same discharge conditions. This HCD is used to obtain the thermal optogalvanic spectrum, which serves as an absolute wavelength standard. The TOG signal is recorded with a high impedance oscilloscope probe, connected to the anode through a 0.001 μF decoupling capacitor. The Fabry-Pérot fringes are used as relative wavelength markers.

Finally, we also use a stabilized ring dye laser (10 MHz) pumped by a c.w. argon ion laser. The c.w. laser beam, whose wavelength is tuned to and locked on the uranium 0-16900.4 cm^{-1} transition, is collinear with the pulsed beam. We could use up to 200 mW of c.w. laser power, focused on a 1 mm^2 spot in the dark space, which is sufficient to saturate this transition and to significantly perturb the population equilibrium of the levels of the transition.

3.2 Discharge parameters.

The hollow cathode lamp we use is home-made and its detailed description is presented elsewhere (Gagné *et al* 1978). It consists of a cylindrical see through hollow cathode, directly machined from a natural uranium rod. This geometry avoids the photoelectric effect on an HCD bottom surface of the cathode, which is non resonant and possibly very intense, and that could swamp out the signal we are interested in. The cathode is 3 cm long and has an internal diameter of 6.3 mm. Circular copper anodes face each end of the cathode. The lamp is connected to a vacuum station, which permits the use of different carrier gases and a pressure range of 0.1 - 10 Torr. The lamp and a mirror are mounted on a precise positioning device to correctly place the laser beam in the dark space, in order to maximize the photoionization current for different discharge operating conditions. We note that the positions for the maximum PIOG signal intensity differs for our two carrier gases. Even though the beam displacement is small, of the order of 0.1 mm, one can gain a factor of two in the PIOG optimized signal. This is probably

caused by details in the electric structure of the discharge near the cathode surface (Willett 1974) that are not taken into account in the model.

We chose two carrier gases for the experiment, Ne and Xe, for which the minimum operating pressures which permit stable discharges are respectively, 1.5 Torr and 150 mTorr. A previous absorption study, performed in HCDs identical to ours, showed that for pressures close to the stable operation threshold, the atomic vapour density of uranium in the ground state in the negative glow is the same for both carrier gases, and equals approximately 10^{12} atoms/cm^3 (Gagné *et al* 1979). However, the Ne ionization potential being higher, the electronic temperature in the discharge is also higher, which helps populate the metastable and excited levels. All spectra are recorded using 50 mA discharges, operated with 1.5 Torr of Ne or 150 mTorr of Xe.

3.3 Wavelength calibration of PIOG spectra.

We use an intense and easy to identify TOG uranium line as an absolute wavelength standard. Prior to the recording of a spectrum, we adjust the parameters of the boxcar in order to maximize the signal at the centre of the line. By doing this, we guarantee that the wavelength at the maximum of the recorded TOG line corresponds to the tabulated value (Lévesque *et al* 1993). The spectral spacing from anywhere in the spectrum to the reference line is measured with the Fabry-Pérot markers, which have a free spectral range of 2.47 cm^{-1}. We check the validity of the calibration by applying it to the measurement of other strong TOG lines, the values obtained agreeing with those found in emission tables within $\pm$ 0.1 cm^{-1} in the case of uranium. The most important limit to our wavelength accuracy comes from the non linear wavelength scanning speed of the laser.

3.4 Optical pumping.

There are many excited levels that are populated in a plasma, and atoms undergo numerous collisions with other species (electrons, carrier gas, ions...). In addition, the dark space is characterized by a strong electric field, a few kV/cm, that can perturb the

highly excited levels. All this may contribute to significantly enrich the PIOG spectrum when compared to a photoionization spectrum obtained in beams or in atomic vapour cells. Furthermore, in the case of elements showing a high density of excited levels, many photoionization schemes may exist for a given photon energy, originating from different initial levels (Gagné et Babin 1992, Mago *et al* 1987), which are more likely to be populated in a plasma than in a beam. One can, nevertheless, estimate the contribution to the photoionization yield from a specific scheme by lowering the population of its initial state and observing the evolution of the PIOG signal intensity (Babin 1990, Dasgupta *et al* 1988). We use a c.w. laser, tuned to the 0-16900.4 cm^{-1} uranium transition, to lower the ground state density in the pulsed laser-plasma interaction region. At the same time, the inelastic collisions of laser-excited atoms with cold electrons and atoms may contribute to the population of the neighbouring levels. Thus, in addition to the identification of photoionization lines related to a particular initial state, the ground level in this case, we hope to record some new photoionization lines originating from highly excited levels.

Figure 3a shows the experimental setup and the pump-probe diagram (figure 3b) used to characterize the quenching efficiency of the ground state. To this end, we use two tunable c.w. lasers, one of which is locked on the 0-16900.4 cm^{-1} (591 nm) uranium transition, while the other, an extended cavity diode laser showing a spectral width of the order of 10 MHz, probes the ground state population by scanning the 0-11614 cm^{-1} (861 nm) uranium transition. Both lasers overlap in the HCD dark space, where the PIOG spectrum is usually recorded. We also make sure that the probe laser intensity does not exceed the linear response range. As the electronic temperature elevation produced by the pump laser (TOG effect) is relatively small, about 10 Kelvin (Gagné *et al* 1983), the electronic collision frequencies are weakly affected. Thus, the TOG detection efficiency of the probe laser should not vary much in the presence of the pump laser. As the probe laser spectral width is much less than the absorption width in the plasma, the atomic

density in the probed state is roughly proportional to the surface under the recorded TOG line.

Figure 4 shows the TOG recordings of the 861 nm line obtained in the dark space of a HCD operated with 150 mTorr of Xe, with and without optical pumping of the 0-16900 cm^{-1} transition. Figure 5 shows the same measurements obtained in 500 mTorr of Xe. Clearly, optical pumping is much more effective at higher pressure, as nearly 50% of atoms have been pumped out of the ground level. This stems from the fact that the laser spectral bandwidth is much narrower than the absorption width in the discharge, whose main contributions are Doppler and collisional broadenings. The pump laser burns a hole in the inhomogeneous speed distribution of atoms in the ground state. Without collisions, the hole profile would be controlled by the natural line width and the laser width. Now, the atom-atom collisions, whose frequency is directly related to the gas pressure, change the velocity of the particles involved in the collision. At higher pressure, atoms are more rapidly pushed into the burned hole and pumped away from the ground state, thus lowering the density in the whole speed distribution of ground state atoms. As mentioned earlier, Ne discharges are maintained at pressures 10 times higher than in the Xe case; thus, Ne will be used when optical pumping is on.

4- Results and discussion

Table I contains a selection of PIOG lines recorded on either one of the three spectra along with the measured intensities. We have also marked the lines that were observed in beam experiments by other authors. Apart from the SCRIS lines that were already known, the optogalvanic photoionization detection in an HCD permitted us to observe new intense lines (we recorded over a thousand photoionization lines between 16300 and 20500 cm^{-1}). The last column of table I presents the initial level of the photoionization scheme, when we could attribute it. These attributions followed a brief analysis of the PIOG spectra and confirmed those of Donohue *et al* 1985 and of Mago *et al* 1987. One observes that some lines are strongly affected by optical pumping and that

the lines for which the ascribed photoionization scheme starts from the 620 cm^{-1} level decrease slightly in intensity when the ground state population is reduced.

The strongest PIOG line that we observed, appearing at a photon energy of 16900.55cm^{-1}, has an intensity of 200 mV, which corresponds to 8 mA for our signal collection circuit. Assuming that the photocurrent pulse is square-shaped and 8 ns wide, one may easily calculate a production of 4 X 10^{8} photoelectrons per laser pulse. As the interaction volume is approximately 2 X 10^{-3} cm^{3}, one obtains a density of 2 X 10^{11} cm^{-3} photoelectrons per pulse. If we assume that all the available uranium atoms are photoionized and that there are no avalanche ionizations in the dark space, we find that the ground state (the initial level of the ascribed scheme) uranium atom density in the dark space is 2 X 10^{11} cm^{-3}. This compares well with previous measurements obtained by other methods in the negative glow (Gagné *et al* 1979).

The signal to noise ratio for the photoionization transition at 16900.55 cm^{-1}, recorded under optimal conditions, is near 150 and is mainly limited by the strong high frequency noise generated by our N_2 pulsed laser and the finite resolution of our data acquisition board. However, we identified many lines originating from highly excited levels over the 7020 cm^{-1} metastable limit. As essentially no light is emitted from the dark space, the population of these radiative levels is certainly orders of magnitude below that of the ground level, which demonstrates the high detection sensitivity of the method. In fact, the optogalvanic detection of resonant photoionization permitted us to record lines originating from highly excited levels that were not observed in beam or atomic cell experiments. Nevertheless, even with a perfect data acquisition board and with a quiet pump laser, the discharge current shot noise would prevent us achieving the one-atom detection.

Figure 6 shows a part of the PIOG spectrum recorded using a 150 mTorr Xe discharge along with the TOG and the Fabry-Pérot fringe spectra. The non-linear wavelength

scanning of the dye laser is evident here. Those scanning speed variations restrict the wavelength calibration reproducibility of the PIOG spectra to ± 0.3 cm^{-1}. However, as mentioned earlier, on a specific spectrum, the assigned wavelengths are consistent from line to line within ± 0.1 cm^{-1}.

One also observes that the PIOG and TOG spectra are really different. Even though it frequently happens that strong photoionization lines regroup around an intense TOG line, as shown on figure 6 (lines marked A and B), other intense lines are not related to TOG lines, or, if so, to very weak ones, as exemplified by the C and D marked lines.

Figure 7 shows a segment of PIOG and TOG spectra around a strong uranium absorption line (0-19885.5 cm^{-1}). One observes on the PIOG spectra an intense line (A) shifted by 0.7 cm^{-1} from the TOG line. Two other lines are also visible on each side of the strong central line (B and C). As a matter of fact, it is rather unlikely that PIOG and TOG lines coincide exactly. As an example, the photoionization transition appearing at 16900.55 cm^{-1}, the most intense line we observed, exhibits a 0.16 cm^{-1} shift from the 16900.39 cm^{-1} uranium absorption line. It is that property of SCRIS that allows us to probe the highly excited levels; these lines are interpreted as two-photon transitions whose cross sections are resonantly enhanced by the presence of a nearby intermediate level (Hurst *et al* 1978, Letokhov *et al* 1977, Mago *et al* 1987). For example, the strong PIOG line peaking at 19884.7 cm^{-1} and neighbouring an intense one-photon absorption line suggests the presence of an excited level at 39769.4 cm^{-1}.

Figure 8 shows a portion of the PIOG spectrum recorded with two different sets of operating conditions: a 1.5 Torr Ne discharge and a 1.5 Torr Ne discharge with optical pumping on the 0-16900.4 cm^{-1} transition. What might be considered, without optical pumping, as a noisy spectrum is found to be composed of many small, closely spaced, lines barely rising to the noise level, as confirmed by the reproducibility of details

registered on the spectrum with the optical pumping on. These photoionization lines appearing with the optical pumping most probably originate from states neighbouring the optically pumped 16900.4 cm^{-1} uranium state. As many other easily accessible lines could serve for optical pumping, there is a large number of new photoionization lines, and new highly excited states, that could be investigated.

Finally, figures 9 and 10 present two other regions of the PIOG spectrum recorded in the three different discharge environments. In figure 9, one observes few discrepancies between the spectra recorded with Xe and Ne discharges (figure 9a and 9b), but lines observed with optical pumping show very different relative intensities (figure 9c) compared with the two preceding spectra. The strong lines in the centre of the figure do not share the same type of photoionization scheme; the line marked A, for which one observes a large reduction of intensity with the optical pumping, originates from the ground level while the two others are ascribed to the 4275 cm^{-1} levels. There is also a contribution from the ground level to these two lines (Mago *et al* 1987) but, as their intensities increase with the optical pumping, as is the case for other lines attributed to the 4275 cm^{-1} level (see table II), we thus believe that the major ionization yield for these lines comes from that level. In figure 10, the three spectra look very different from each other, both in the observed relative intensities and in the number of recorded lines. A systematic study of the intensities of the observed lines for the different environments probed is in progress and the results will be presented in a following paper.

Finally, PIOG spectra obtained in Xe discharges show a non-resonant signal of a few tens of mVolts on the blue side of the accessible range of every dyes used. This background signal probably comes from a two-photon direct ionization from one of the first four Xe excited levels (two metastable and two resonant). This signal was not observed in the Ne discharge spectra, except over 19000 cm^{-1}, where only two photons are required to reach the Ne ionization continuum from the first four levels. The relatively small values of the non-resonant signal were not damaging to the detection

sensitivity under our conditions. However, this non-resonant signal could impose a limit to the laser power density suitable to the method.

5- Conclusion

We have carried out a systematic study of the optogalvanic photoionization spectroscopy method. This method, which only needs a hollow cathode discharge as an atom vapour production-charge collection device, is very attractive for the study of lanthanides, actinides and other refractory elements. The PIOG spectrum shows a higher sensitivity than the TOG spectrum for the detection of highly excited levels; we have recorded photoionization lines originating from levels as high as 16900 cm^{-1}. The uranium PIOG spectrum, which we choose to illustrate the method, exhibits more than a thousand lines in the photonic energy range covered (16300 - 20500 cm^{-1}) and is considerably more dense than the one obtained in an atomic beam (Donohue *et al* 1985, Mago *et al* 1987). Using different discharge carrier gases or manipulating the population of selected energy levels modulates the relative intensities of the recorded lines and helps in the understanding of these rich spectra. The complete uranium PIOG spectrum, along with an analysis of recorded lines photoionization schemes, will be presented in a following paper.

Acknowledgements

This research was funded in part by the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada. The expert technical assistance of P.A. Dion and Y. Lemire is gratefully acknowledged.

References

Babin F 1990 *Ph. D. Thesis*, École Polytechnique de Montréal

Babin F and Gagné J-M 1992 *Appl. Phys. B* **54** 35-45

Broglia M, Catoni F and Zampetti P 1983 *J. Phys. Coll. C-7* **44** C7-479-87

Broglia M, Catoni F, Montone A and Zampetti P 1987 *Phys. Rev. A* **36** 705-14

Barbieri B, Beverini N and Sasso A 1990 *Rev. Mod. Phys.* **62** 603-644

Dasgupta K, Manohar K G, Bajaj P N, Suri B M, Talukdar R K, Chakraborti P K and Rao P R K 1899 *J. Opt. Soc. Am. B* **5**, 1257-60

Donohue D L, Young J P and Smith D H 1985 *Appl. Spectrosc.* **39** 93-7

Erez G, Lavi S and Miron E 1979 *IEEE J. Quant. Electr.* **QE-15** 1328-32

Gagné J-M, Mongeau B, Leblanc B, St-Dizier J-P, Pianarosa P and Bertrand L 1978 *Appl. Opt.* **17** 2507

Gagné J-M, Leblanc B, Mongeau B, Carleer M and Bertrand L 1979 *Appl. Opt.* **18** 1084-87

Gagné J-M, Demers Y, Pianarosa P and Drèze C 1983 *J. Phys. coll. C-7* **44**, C7-355-69

Gagné J-M and Babin F 1992 *J. Phys. II* **2** 827-37

Hurst G S, Payne M G, Kramer S D and Young J P 1978 *Rev. Mod. Phys.* **51** 767-819

Jayasekharan T, Razvi M A N and Bhale G L 1996 *J. Opt. Soc. Am. B* **13** 641-8

Letokhov V S, Mishin V I and Puretzky A A 1977 *Prog. Quant. Electr.* **5** 139-203

Lévesque S, Babin F and Gagné J-M 1993 *IEEE Trans. Instrum. Meas.* **42**, 251-4

Mago V K, Lal B, Ray A K, Rao P R K and Sharma D 1987 *J. Phys. B:At. MolPhys.* **20** 6531-9

Marcus R K, *Glow discharge spectroscopies* 1993 (Plenum Press, New York)

Miron E, Smilanski I, Liran J, Lavi S, Erez G 1979 *IEEE J. Quant. Electr.* **QE-15** 194-6

Smyth K C, Schenck PK 1978 *Chem. Phys. Lett.* **55** 466-72

Stockhausen G, Mende W and Kock M 1996 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **29**, 665-75

Widiger G, Willke B and Kock M 1994 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **27** 899-904

Willett C S, *Introduction to gas lasers: population inversion mechanisms* 1974 (Pergamon Press, Oxford)

Figure and table captions

Fig. 1 Front (a) and side (b) views of the different zones of the hollow cathode discharge.

Fig. 2 Experimental setup. M: mirror, b.s.: beam splitter.

Fig. 3 Experimental setup for pump-probe measurements (a) and the pump-probe scheme used for the evaluation of the influence of c.w. laser pumping on the ground level (b).

Fig. 4 C.W. 591.5 nm laser pumping of the population of the ground level in the dark space of a hollow cathode discharge filled with 150 mTorr of Xe.

Fig. 5 C.W. 591.5 nm laser pumping of the population of the ground level in the dark space of a hollow cathode discharge filled with 500 mTorr of Xe.

Fig. 6 Example of photoionization (PIOG) and thermal optogalvanic (TOG) spectra along with the Fabry-Pérot (F-P) fringe spectrum.

Fig. 7 Example of photoionization (PIOG) and thermal optogalvanic (TOG) spectra in the vinicity of a strong emission line (502 nm).

Fig. 8 Example of the photoionization (PIOG) spectrum with and without optical pumping on the 591.5 nm uranium line.

Fig. 9 Part of the photoionization (PIOG) spectrum for three different discharge conditions:(a) the Xe discharge, (b) the Ne discharge and (c) the Ne discharge under optical pumping.

Fig. 10 Part of the photoionization (PIOG) spectrum for three different discharge condition: (a) the Xe discharge, (b) the Ne discharge and (c) the Ne discharge under optical pumping.

Table I Sample of the resonances observed in the single colour optogalvanic photoionization spectrum of uranium. D: observed in beam experiments by Donohue *et al*, M: observed in beam experiments by Mago *et al*, *: even parity level.

Table I Sample of the resonances observed in the single colour optogalvanic photoionization spectrum of uranium. D: observed in beam experiments by Donohue *et al*, M: observed in beam experiments by Mago *et al*, *: even parity level.

Photon energy	Wavelength	Intensities			Initial state
cm^{-1}	nm	Xe	Ne	Ne + cw	cm^{-1}
16667.4	599.81	0.4	0.3	0.4	4275
16802.4[D]	594.99	0.2	0.2	0.3	4275
16900.5[D]	591.53	20	20	10.5	0
16953.3	589.69	0.2	0.15	0.15	7020*
17061.9	585.94	0	0	0.5	?
17063.7	585.88	0	0	0.3	?
17221.2[D,M]	580.52	0.3	0.5	0.5	5991
17260.1[M]	579.21	0.7	0.5	1.2	4275
17359[M]	575.91	1.3	1.5	0.7	0
17360.9[M]	575.85	0.5	0.6	1.0	4275
17362.9[M]	575.78	0.4	0.6	0.7	4275
17382[M]	575.14	0.2	0.2	0.4	7020*
17633[M]	566.96	1.1	0.7	0.6	620
17699[M]	564.85	0.1	0.4	0.4	16900
17708.9	564.53	0.1	0.1	0.1	8118
17901.2[M]	558.47	0.5	0.3	0.6	7005
17966[M]	556.45	0.6	0.3	0.5	3800
18357.2	544.59	1.5	0.6	0.9	4275
18931.3	528.08	2.9	2.7	0.8	0 or 620
18932.9	528.03	4.2	1.9	0.3	0

Table I. (suite)

Photon energy	Wavelength	Intensities			Initial state
cm^{-1}	nm	Xe	Ne	Ne + cw	cm^{-1}
18940.9	527.81	0.7	0.6	0.1	0
19527.4	511.96	2.5	4.4	1.2	620
19599.3	510.08	2.3	4.4	1.6	620
19767.6	505.74	0.3	0.4	0.4	8118
19884.7	502.76	3.5	4.3	1.6	0
20306.6	492.31	0.4	0	0	Xe
20323.6	491.9	1.3	2.2	0.8	620
20334.1	491.65	0.7	0	0	Xe
20421	489.56	2.4	4.5	1.1	0
20464	488.53	2.8	4.5	1	0

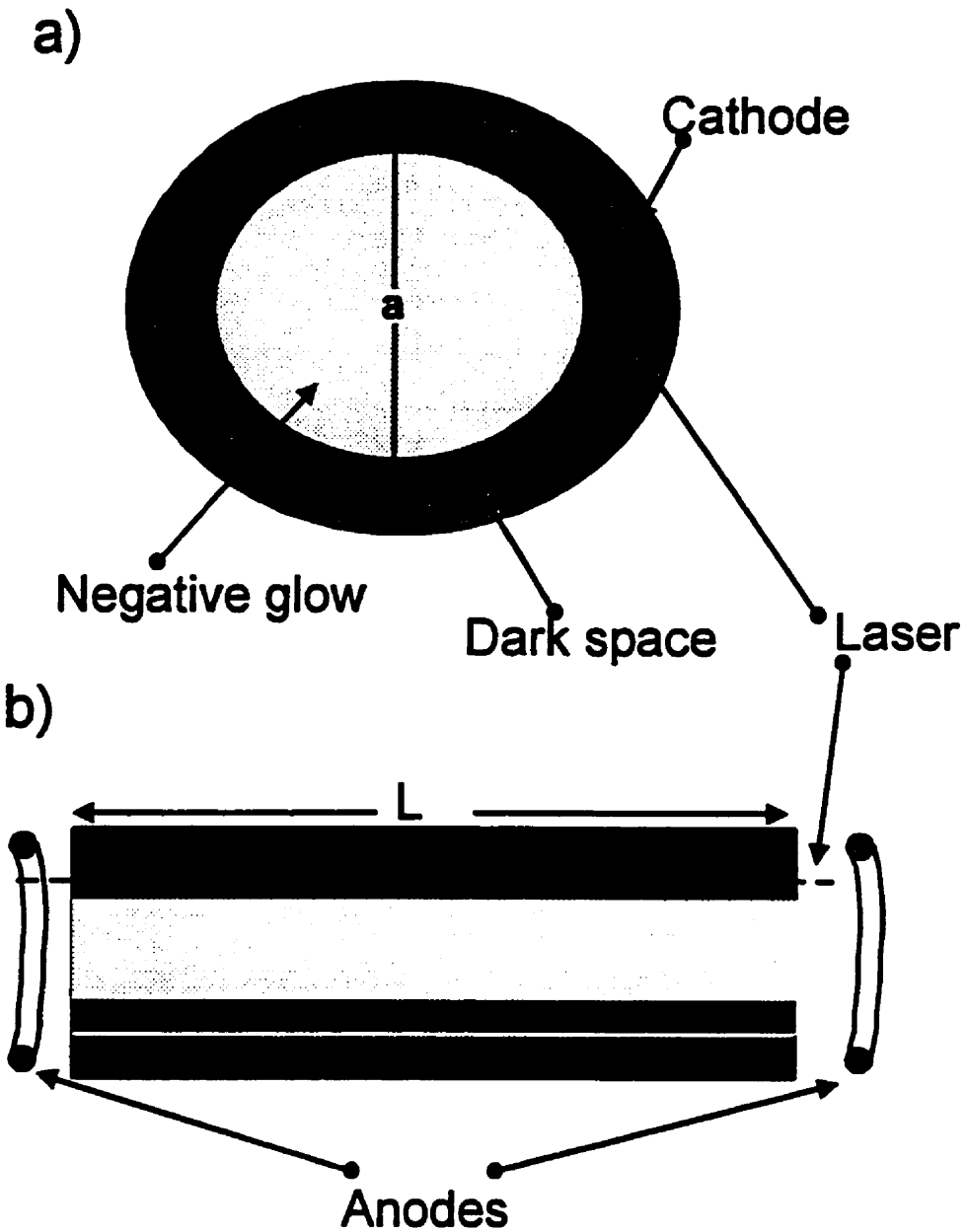


Figure 1 : Front (a) and side (b) views of the different zones of the hollow cathode discharge.

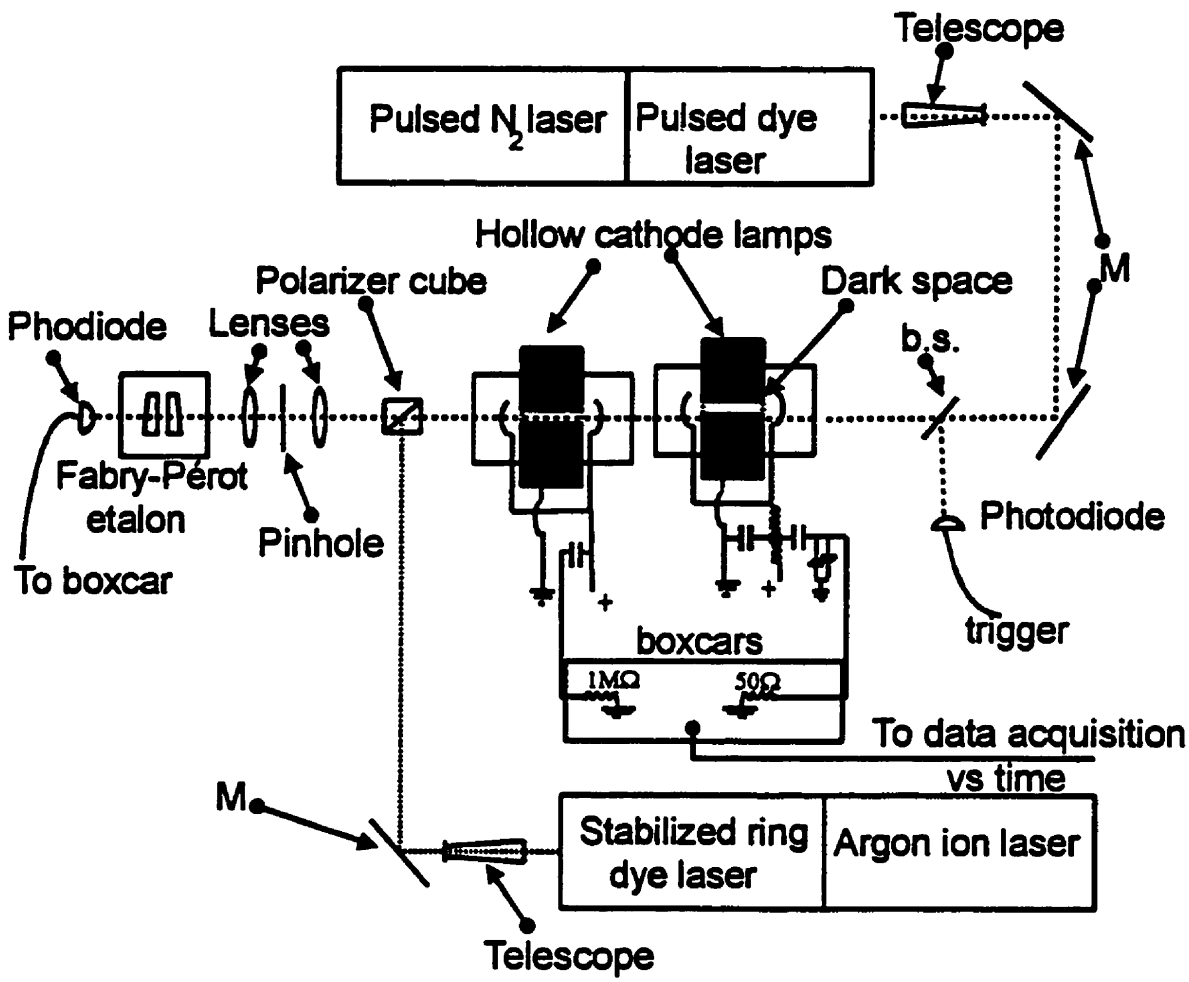


Figure 2: Experimental setup. M: mirror, b.s.: beam splitter.

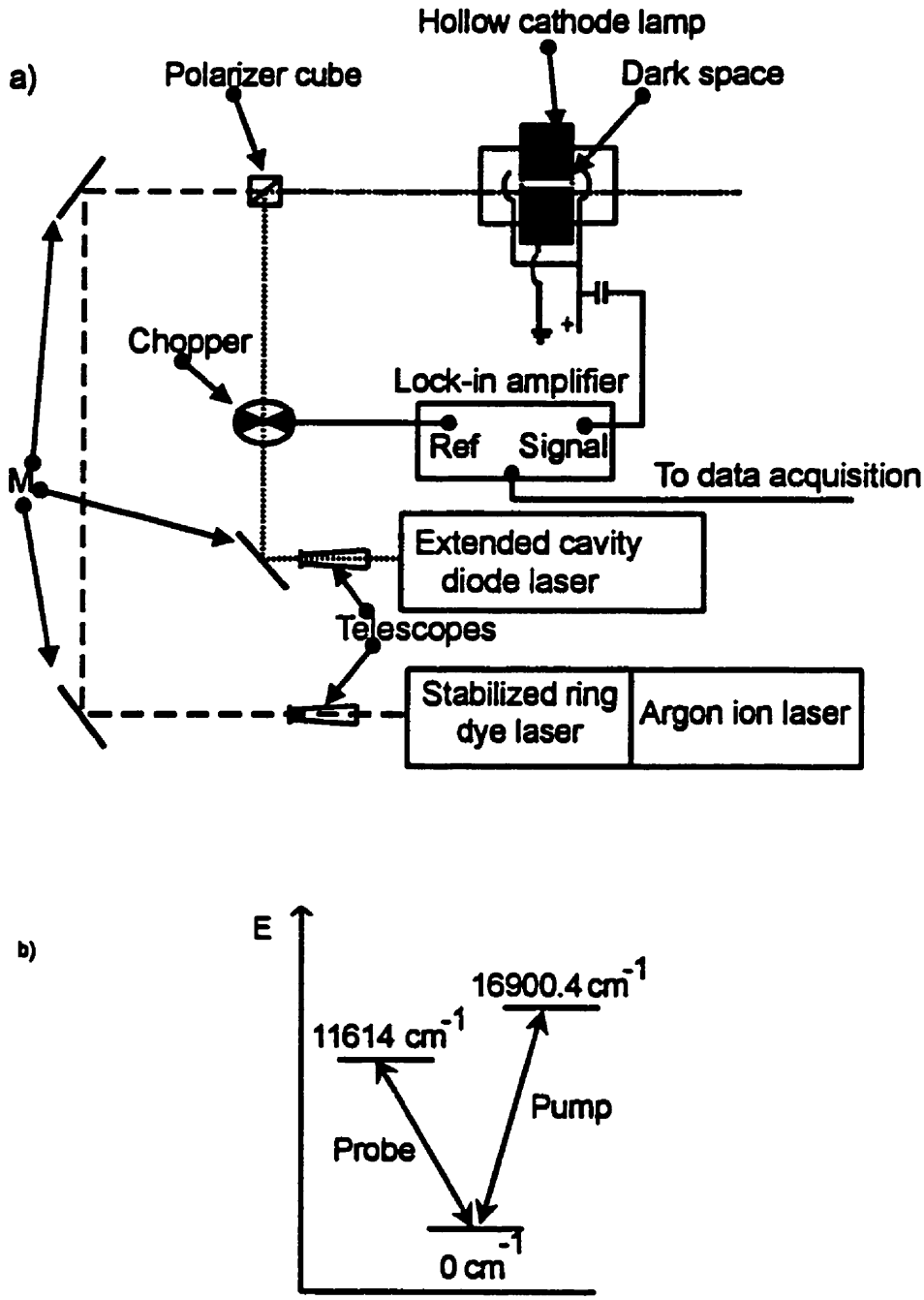


Figure 3: Experimental setup for pump-probe measurements (a) and the pump-probe scheme used for the evaluation of the influence of c.w. laser pumping on the ground level (b).

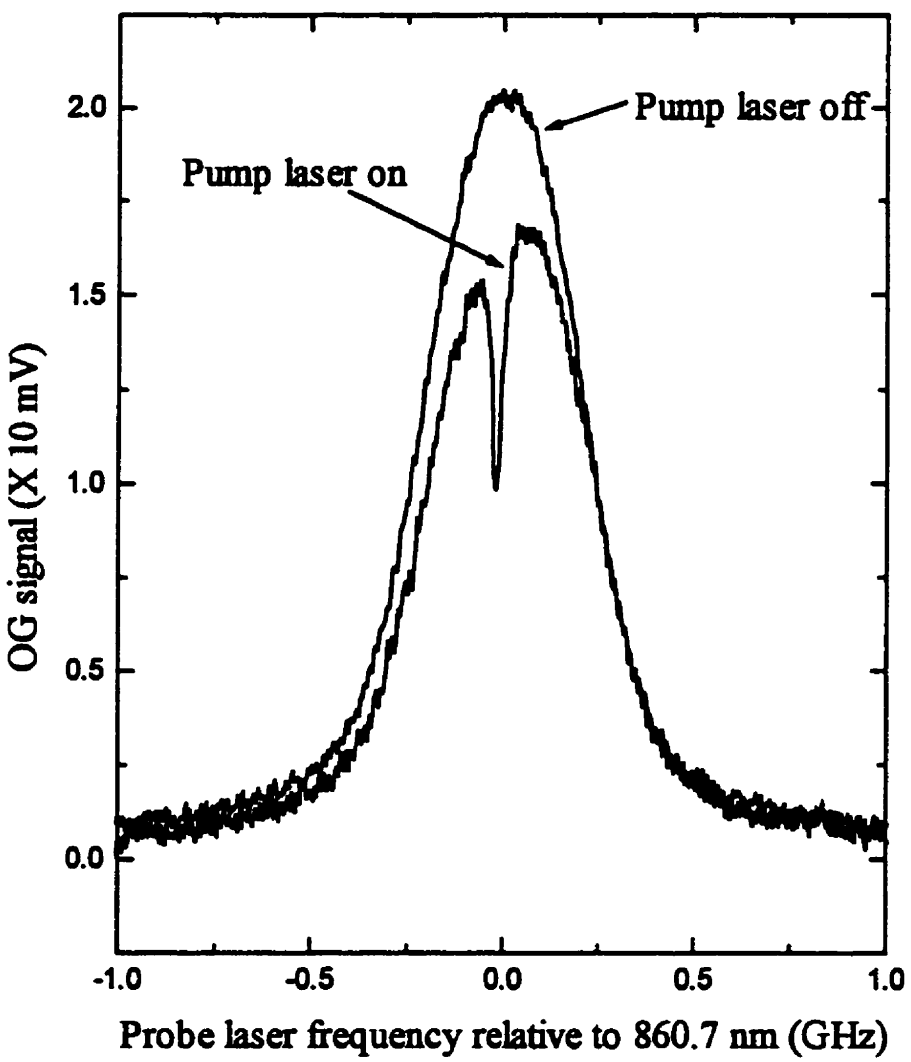


Figure 4: C.W. 591.5 nm laser pumping of the population of the ground level in the dark space of a hollow cathode discharge filled with 150 mTorr of Xe.

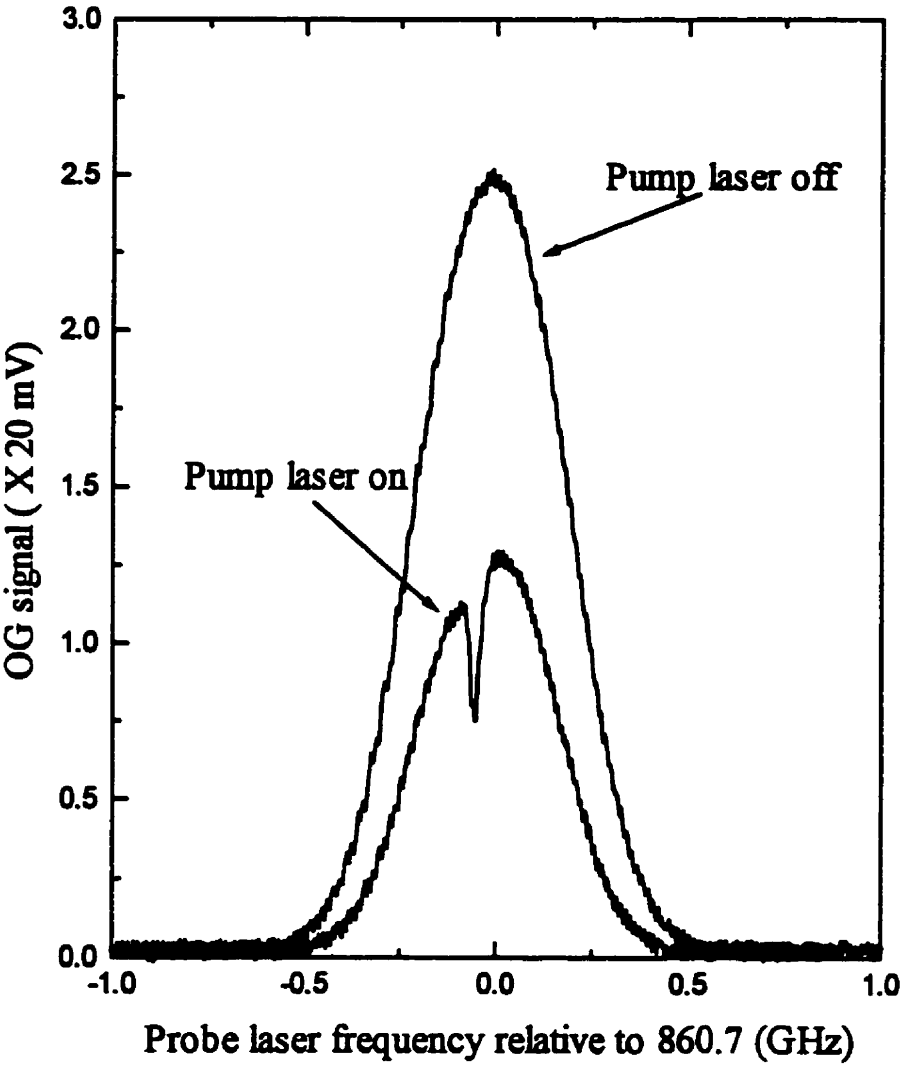


Figure 5: C.W. 591.5 nm laser pumping of the population of the ground level in the dark space of a hollow cathode discharge filled with 500 mTorr of Xe.

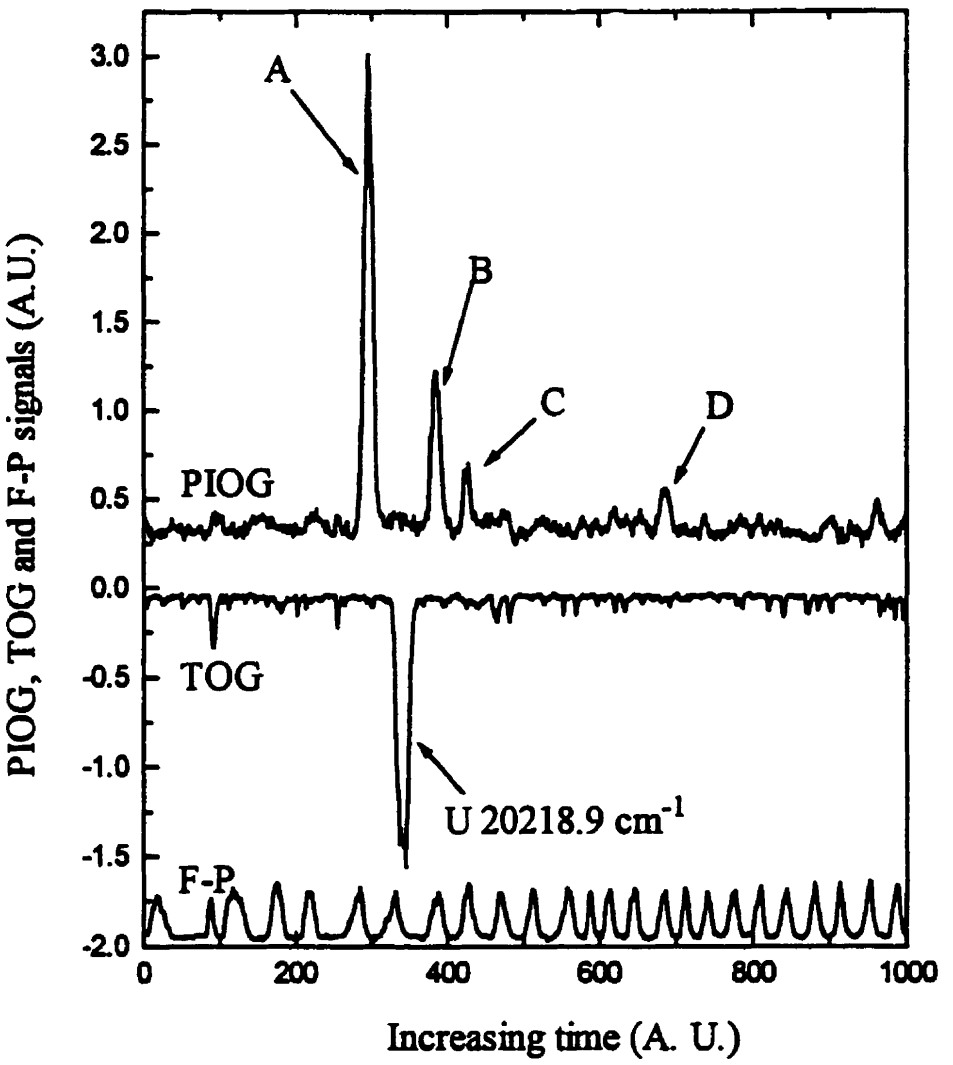


figure 6: Example of photoionization (PIOG) and thermal optogalvanic (TOG) spectra along with the Fabry-Pérot (F-P) fringe spectrum.

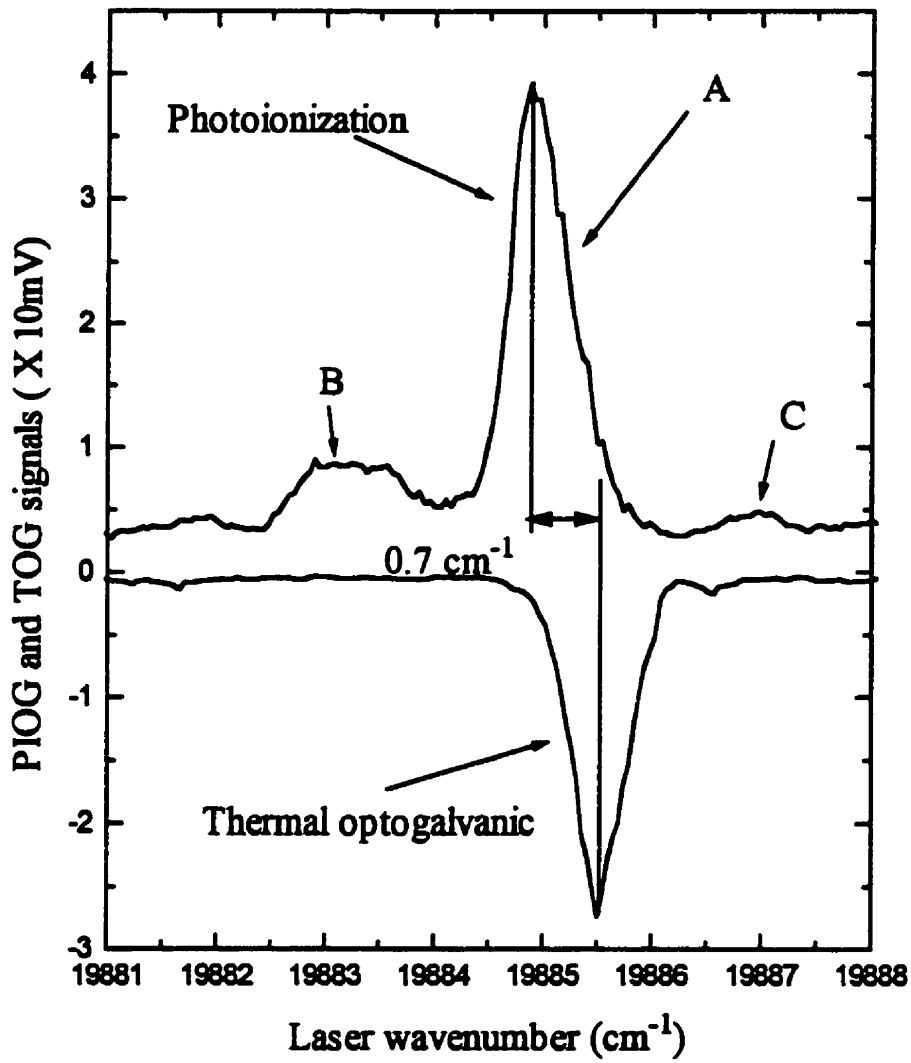


Figure 7: Example of photoionization (PIOG) and thermal optogalvanic (TOG) spectra in the vinicity of a strong emission line (502 nm).

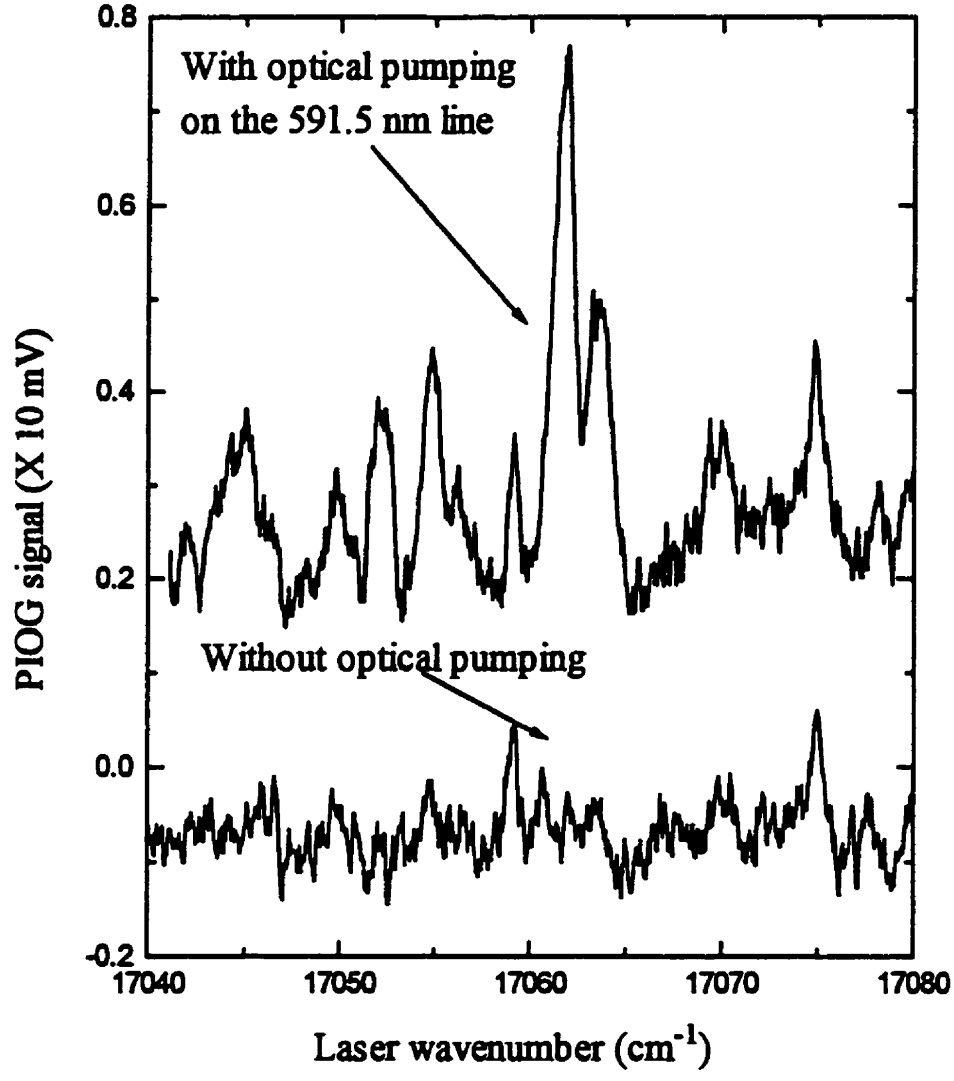


Figure 8: Example of the photoionization (PIOG) spectrum with and without optical pumping on the 591.5 nm uranium line.

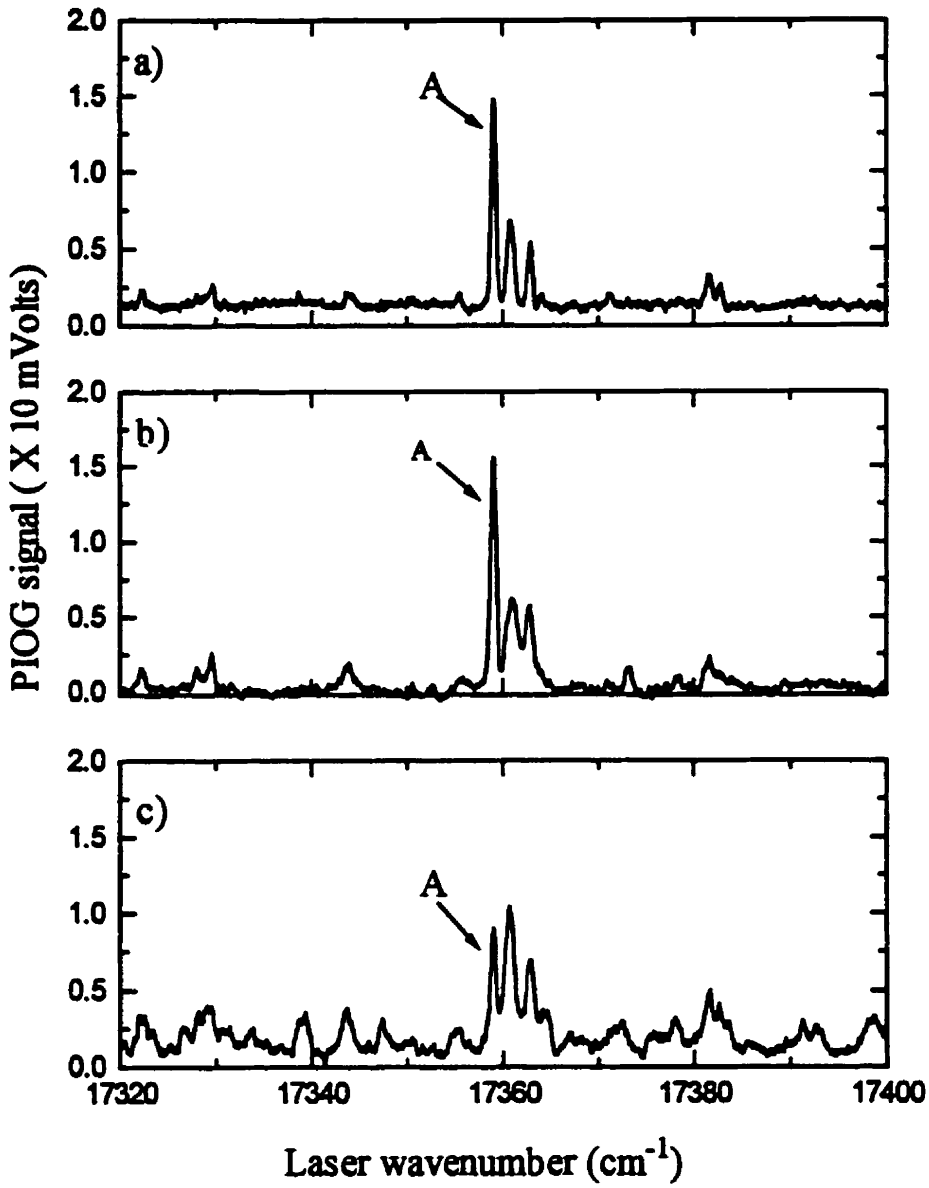


Figure 9: Part of the photoionization (PIOG) spectrum for three different discharge conditions:(a) the Xe discharge, (b) the Ne discharge and (c) the Ne discharge under optical pumping.

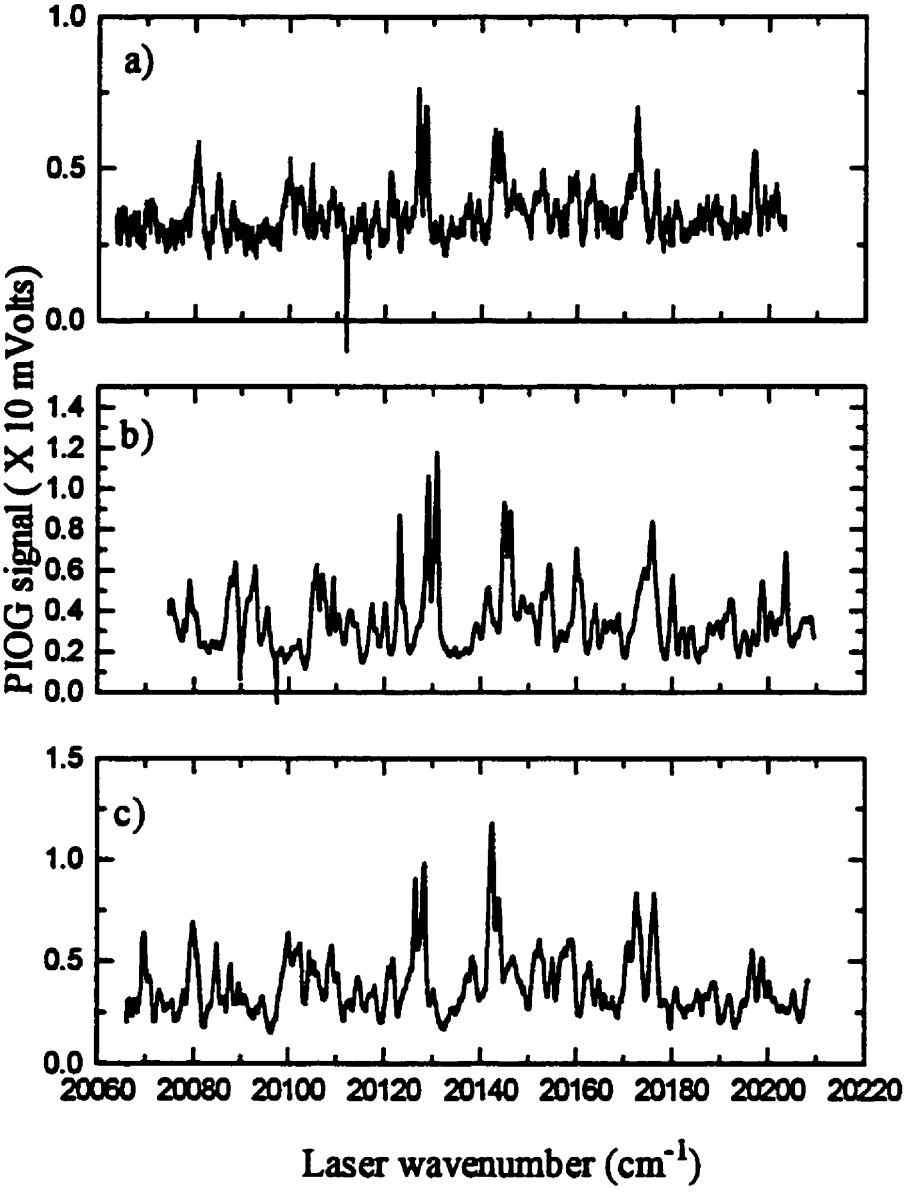


Figure 10: Part of the photoionization (PIOG) spectrum for three different discharge condition: (a) the Xe discharge, (b) the Ne discharge and (c) the Ne discharge under optical pumping.

ANNEXE III

Article intitulé :

Single color photoionization optogalvanic spectroscopy in U-Xe and U-Ne hollow cathode discharges.

Accepté pour publication dans :

Journal Canadien de Physique,

Single Color Photoionization Optogalvanic Spectroscopy in U-Xe and U-Ne Hollow Cathode Discharges

S. Lévesque, J.-M. Gagné* and F. Babin

Laboratoire d'Optique et de Spectroscopie

Département de Génie Physique

École Polytechnique de Montréal
C.P. 6079, Succ. « Centre-Ville »,
Montréal, QC, CANADA, H3C 3A7

*Author to whom correspondance should be sent:

tel: (514) 340-4711 #4732

fax: (514) 340-3218

PACS classification:

Atomic and molcular physics

-Atomic spectra: 32.30.-r

-Excited states: 31.50.+w

-Multiphoton ionization and excitation to highly excited states: 32.80.rm

Plasma and electric discharges

-Plasma diagnostic techniques and instrumentation: 52.70.-m

Abstract

Resonance ionization spectroscopy is a powerful tool used to study and identify highly excited states of atoms and molecules, but usually requires complex experimental setups. We have recently described a new method for this spectroscopy based on previous work on the rapid optogalvanic effect. The optogalvanic photoionization spectroscopy method is particularly attractive as a replacement for the atomic beam when refractory elements are considered. As an illustration of the method, we measured the rapid optogalvanic spectra in U-Ne and U-Xe hollow cathode discharges over the 16500 - 20500 cm^{-1} range, where we have identified about 900 lines. Although showing a larger density of lines, the rapid optogalvanic spectrum of UI reproduces the main characteristics of the resonant ionization spectra obtained in field free low pressure atomic uranium beams. Over 600 of the observed lines are interpreted as two or three photon photoionization transitions, from which we propose nearly 400 new highly excited levels of UI. Electric field and collision ionization of Rydberg states is also considered but is shown to play only a minor role.

Résumé

La spectroscopie d'ionisation résonante est un outil efficace pour l'étude et l'identification d'états atomiques et moléculaires fortement excités, mais nécessite généralement l'utilisation de montages expérimentaux complexes. Nous avons récemment décrit une nouvelle méthode de spectroscopie d'ionisation résonante qui s'appuie sur les travaux de Broglia *et al* et de Gagné et Babin concernant l'effet optogalvanique rapide. La spectroscopie optogalvanique de photoionisation est une alternative particulièrement attrayante à la méthode du jet atomique pour l'étude d'éléments réfractaires. Pour illustrer la méthode, nous avons mesuré les spectres optogalvaniques rapides, de décharges de type cathode creuse, U-Ne et U-Xe, sur la plage spectrale 16500-20500 cm^{-1}, où nous avons identifié environ 900 raies. Bien qu'il ait une plus grande densité de raies spectrales, le spectre optogalvanique rapide de UI reproduit les principales caractéristiques du spectre d'ionisation résonante obtenu dans un jet atomique, c'est-à-dire à basse pression et en absence de champ électrique. Plus de 600 raies observées sont interprétées comme étant des transitions multiphotoniques à deux ou trois photons. A partir de ces raies nous proposons près de 400 nouveaux niveaux fortement excités de UI. Nous considérons aussi l'ionisation d'états de Rydberg soit par champ électrique, soit par collisions, mais nous montrons que ces schémas d'ionisation ne sont pas dominants.

INTRODUCTION

Because of escalating world demand for energy, uranium has become an element whose technological and economical importance need no longer be demonstrated. For many of the purification, separation or analysis procedures, an in-depth knowledge of the atomic structure of uranium is required. On the other hand, the atomic structure of uranium is one of the most complex nature has to offer. For these reasons, many scientists study the spectroscopic properties of uranium (energy levels, isotopic shifts, hyperfine structures...). Most of the spectroscopic data on neutral uranium has been gathered thanks to the analysis of emission and absorption spectra from hollow cathode or electrodeless discharges [5]. Given the nature of these emission and absorption sources, the list of energy levels is very incomplete above 30000 cm^{-1}.

The introduction of tunable lasers has considerably modified spectroscopic techniques. These lasers have high spectral resolution, high power densities and can generate a range of non-linear optical phenomena. These properties are very useful in the measurement and study of hyperfine structures and isotope shifts of uranium lines[6, 7, 8 and references therein]. Multiphoton laser spectroscopy is successfully used in the study of high-lying and autoionizing levels of the uranium atom[9 and references therein].

Multiphoton resonant ionization spectroscopy (RIS) is a particularly efficient laser spectroscopy technique for the identification of new high-lying levels [9]. It was applied to the study of atomic uranium by several research groups [9-21]. Spectroscopic knowledge of this element for energies greater than 30000 cm^{-1} has thus been greatly advanced by the use of this technique.

RIS experiments are almost always done on atomic beams or in a low pressure atomic vapor: the atom's environment is thus controlled (electric fields, collisions...) and, when coupled to a mass spectrometer, identification of collected ions is possible. However, there are disadvantages; the experimental apparatus is complex and the atom density of

refractory elements in the interaction region is low, approximately 10^8 atoms per cubic centimeter [10]. In addition, since atoms drift over distances of many centimeters from the source to the laser interrogation region, only ground, metastable and quasi-metastable levels are still populated. This might be an advantage when analyzing spectra but limits the number and nature of interacting energy levels.

We recently proposed a new method, called photoionization optogalvanic spectroscopy (PIOG)[1], which uses the rapid optogalvanic effect (ROG) initially reported by Broglia et al [2]. This is a particularly interesting technique for refractory elements. The optogalvanic photoionization spectrum of uranium has many more lines than those measured using the same type of laser excitation in atomic beams [10, 22].

One of the major advantages of this spectroscopic technique is its ease of implementation. A homemade [1, 4, 23, 24, 25] or commercial [2, 3] hollow cathode lamp and its associated drive electronics are used both as atomic vapor generator and photoionization detector. Moreover, a uranium atom density of 10^{11} cm^{-3} has been measured for the ground level in the laser-atom interaction region; that is, the dark space of the hollow cathode discharge (HCD) [1]. This value is a thousand times greater than what is expected in an atomic beam. Finally, the negative glow, less than 1 mm away from the interaction region, is an excellent generator of excited atoms and spectral radiation. Thus, there should be a high density of uranium atoms in metastable and excited states in the interaction volume. All of this partly explains the higher density of lines observed in the optogalvanic photoionization spectrum when compared to the spectrum obtained in an atomic beam.

On the other hand, all these excited levels that potentially contribute to the optogalvanic photoionization signal raise the risk of spectroscopic interference and complicate the spectral analysis. In addition, the interaction volume probed by this method, the HCD dark space, is a high static electric field region (a few kV/cm) and can mix and/or shift

the high-lying levels of the atom under study. These high-lying levels can also be perturbed by rapidly varying electric fields induced by a variety of collisions since the electric discharge is maintained in a rare gas (Ne or Xe) at between 150 mTorr and 2 Torr pressure and with an electron density of approximately 10^{12} cm^{-3}. The atomic levels are thus broadened and thermalized. We must also be aware that Xe and Ne lines might show up on the measured PIOG spectra.

The goal of this paper is to present and analyze the uranium single color resonant optogalvanic photoionization spectrum between 16500 and 20500 cm^{-1}, and to determine the spectral characteristics which are the result of discharge interactions. We will assess the applicability of this optogalvanic spectroscopic method in the study of atomic uranium energy levels and of refractory atoms in general.

The first part of this paper is a brief description of the measurement method and of the experimental setup. The second part is a general description of the fast optogalvanic spectrum measured in a uranium hollow cathode discharge. This spectrum is then compared to single color photoionization spectra obtained in uranium atom beams. The third part is the spectral analysis. We will consider two contributions to the PIOG spectrum; resonant single color three photon ionization, along with field and collision induced ionization of Rydberg levels in the dark space. Finally, the fourth part is a group of tables containing a total of 900 PIOG lines. Different tables are for different ionization processes and/or different atomic species. These tables also contain the 390 new high-lying levels that we propose in this first analysis.

1- Measurement method and experimental protocol

1.1. Measurement method

The rapid optogalvanic signal, the basis of this photoionization spectroscopy method, is described in detail elsewhere [3, 23, 25] and will be briefly explained here. The optogalvanic term comes from the fact that the signal is generated in an electric discharge and is measured through the discharge feed circuit. The laser-atom interaction volume is more precisely situated in the dark space of the hollow cathode discharge, where the electric field ranges from a few kV/cm at the cathode surface to practically zero at the dark space-negative glow boundary. As the name indicates, there is little light emitted from this region of the discharge when compared to the negative glow.

When electron-ion pairs are created in the dark space, e.g. by an ionizing laser pulse, charges are acclerated by the static electric field. The discharge feed circuit does the required work to accelerate the charges. If the discharge is maintained at constant voltage, this work induces a current pulse in the feed circuit. The time required for the electrons to reach the negative glow, where the static electric field is practically zero, is approximately 100 picoseconds, much less than the typical pulse duration of a gas laser (N_2 or excimer) or of a solid state laser (Q-switched YAG,...) which is about 10 nanoseconds. The photoionization current pulse due to the electrons accelerating is thus simultaneous with the laser pulse and can be distinguished from other optogalvanic effects with typical time constants of a few microseconds [26]. There is also a current pulse due to the ions accelerating toward the cathode surface. It is not easily measured because of the background noise and the fact that this pulse is stretched to many tens of nanoseconds because of the high mass of the uranium atoms. The area under the electron current pulse-time plot is proportional to the number of charges created during the laser pulse [3, 23, 25]. Acquiring this laser-induced current with respect to pulsed laser wavelength gives the ionization spectrum of the species in the dark space of the discharge.

The hollow cathode discharge is also an excellent sputtering source for the cathode material under well defined working conditions [27, 28]. Volume densities of 10^{11} cm^{-3} of atomic uranium in the ground state have been measured in the dark space of discharges with a natural uranium metallic cathode [1]. The proximity of an intense source of excited atoms, the negative glow, explains the presence in the dark space of metastable and radiative atoms of uranium in measurable quantities. The PIOG spectroscopy technique thus uses the discharge both as a source of atomic vapor of refractory elements in the ground and excited metastable and radiative states and as a photoionization detector.

1.2 Experimental protocol

Figure 1 presents the general experimental setup. In order to generate photoionization, we use a pulsed dye laser pumped by a nitrogen laser. The output energy from the dye laser is, at best, 200 μJ/pulse. The spot size in the hollow cathode dark space is approximately $1.5x10^{-3}$ cm^2 and the pulse duration is 8 nanoseconds (FWHM). The photon flux in the laser-atom interaction volume of $4.5x10^{-5}$ cm^3 is approximately $5.5x10^{14}$ photons/pulse or $4.5x10^{25}$ photons/cm^2/sec at the wavelengths of maximum output energy. We have covered the photon energies from 16500 to 20400 cm^{-1} by using three dyes, rhodamine 590, coumarine 540 and coumarine 500.

The laser pulse also passes through the negative glow of a second hollow cathode discharge and produces there a thermal optogalvanic signal. The atomic uranium absorption spectrum is an excellent wavelength standard [29, 30] and the pulsed optogalvanic signal reproduces this spectrum when well sampled. With this thermal optogalvanic spectrum, wavelengths of strong lines are measured to within 0.1 cm^{-1} of tabulated emission lines using the Fabry-Perot fringes even though dye laser scanning is non-linear and pointing accuracy is limited. Using this calibrated thermal optogalvanic

spectrum to measure wavelengths in different PIOG spectra, reproducibility is limited, in the worst cases, to 0.3 cm^{-1}.

We have measured the rapid optogalvanic spectrum in uranium hollow cathode discharges with three different set of operating conditions: a discharge in 150 mTorr of Xe as a buffer gas (U-Xe), a second discharge in 2 Torr of Ne (U-Ne) and finally the same discharge perturbed by continuous optical pumping of the 0-16900 cm^{-1} transition (U-Ne+cw). Using two different buffer gases, we could detect those lines associated with them and evaluate the influence of discharge operating parameters (for example, pressure and static electric field) on the measured spectrum. Optical pumping substantially changes the population of some uranium states, especially the ground state, which modifies the relative strength of some observed lines. These data will be useful when interpreting ionization schemes. We previously showed that, in order to observe a significant population change of the ground level using optical pumping, the discharge must operate at relatively high pressure [1]. Optical pumping was thus used in conjonction with the U-Ne discharge at 2 Torr pressure.

2- Uranium optogalvanic photoionization spectrum

Figure 2 is of the optogalvanic photoionization spectrum measured in the dark space of an uranium hollow cathode discharge. The discharge current is 50 mA and the buffer gas is 2 Torr of Neon. The U-Xe and U-Ne+cw spectra show no significant differences, at this scale, when compared with this spectrum, except for the presence of a continuous background of a few tens of mV along some sections of the U-Xe spectrum. The thermal optogalvanic spectrum on the second HCD (which is a measure of the absorption spectrum) and the Fabry-Perot fringes are not shown. Their only use is in calibrating the wavelength of the PIOG spectrum, as was discussed elsewhere [30].

Figure 3 shows the laser power with respect to photon energy on the same interval as that of figure 2. Since we do not measure laser power while acquiring the spectrum, these

curves have been constructed using the intensity at the center of gravity of each Fabry-Perot fringe.

We have tabulated approximately 900 rapid optogalvanic lines which are grouped in tables 1 through 6. These tables list the wavenumbers along with intensities in different operating conditions. These intensities are in units of ten millivolts (1 unit = 10 mV), as measured across the 50Ω resistance of the signal monitoring circuit (figure 1b). The continuous background was subtracted from the original intensities before they where tabulated. With our circuit and laser parameters, an intensity of one is equivalent to 2 x 10^7 electrons created in the dark space by a laser pulse. The tables are distinct because of the element of interest (U, Ne or Xe) and because of the ionization mechanisms. Lines were attributed an ionization mechanism based on rules that will be discussed in the next section.

Parts of the spectrum are measured with two different dyes. The wavelength of an observed line from one dye to the other is consistent but not its absolute intensity. All the spectra were measured starting from the high energy side. As the data collection takes from 2 to 4 hours, the characteristics of the discharge and of the laser beam may be affected, explaining in part why recorded lines do not always have comparable intensities. When a line is observed with two dyes, the largest recorded intensity is the one that is retained.

The strongest line has an intensity of 20. The weakest lines systematically tabulated have an intensity of 0.05. Weaker lines are considered only if they appear on more than one spectrum and are given an intensity of 0.02. The 16682.8 cm^{-1} line (table 6) will serve as an example. It is not strong enough to be measured on the U-Xe spectrum, just strong enough to be perceived on the U-Ne spectrum and clearly visible on the U-Ne+cw spectrum. This lower limit of visible lines is imposed by RF noise coming mainly from

the nitrogen laser's pulsed discharge. Using a laser generating less noise would probably allow us to identify more lines.

We compared the rapid optogalvanic recordings measured in discharges operating in neon or xenon. We observed that most high or medium (>0.5) intensity lines were on both spectra. We thus conclude that these are uranium lines. On the other hand, the spectrum measured in neon is considerably richer in lines having intensities less than 0.2.

The intensities of strong lines are slightly higher, sometimes by a factor of two, in the xenon spectrum except at wavenumbers greater than 19500 cm^{-1} where they are slightly weaker. The hollow cathode discharge is operated at its lower pressure limit, close to the maximum in sputtering efficiency. With these operating conditions, the density of the metal vapor varies rapidly with operating pressure [27]. The aging of the cathode (change in shape, oxidation) may also have an influence on the sputtering process. Apart from these effects, there are no notable differences between the rapid optogalvanic uranium spectrum in xenon and that in neon. In particular, the wavenumbers for the uranium lines are the same, to within the experimental error, in both spectra.

To our knowledge, there are only two other non-optogalvanic studies of the single color photoionization spectrum of uranium in the wavenumber interval of interest here [10, 22]. In both these cases, the neutral atomic uranium vapor is produced by heating a rhenium filament coated with uranium or a rhenium-uranium alloy filament. The laser parameters are essentially the same in all three cases, except for the laser intensity in the interaction volume (Donohue *et al* > Lévesque *et al* > Mago *et al*). In all cases, the measured linewidths are between 0.3 to 2 cm^{-1}.

Our rapid optogalvanic spectra are considerably richer than those acquired with atomic beams. For example, Donohue *et al* [22] found 32 lines in the uranium single color photoionization spectrum between 16580 and 17225 cm^{-1}. We find 122 rapid optogalvanic lines on the same wavenumber interval. Ten of the weakest lines observed

by Donohue *et al* are not found in our PIOG spectra. Similarly, Mago *et al* [10] found 72 single color photoionization lines between 17221 and 18025 cm^{-1}. We find 132 lines in this interval. The extra lines that we observe cannot be associated with the buffer gas, as will be shown in later sections.

Mago *et al* [10] observed 26 uranium lines that are not found in PIOG spectra. They could not associate a photoionization scheme to 15 of these lines. Since the experimental setup of Mago *et al* does not include a mass filter (in contradistinction to Donohue *et al*), these lines might be from another element (such as rhenium from the filament). Relative intensities vary from one technique to the other. The relative intensities measurable with the Mago *et al* technique are an order of magnitude greater than ours.

Almost all lines appearing in the atomic beam spectra of Donohue *et al* and Mago *et al* appear in the rapid optogalvanic spectrum within a wavenumber interval of ± 0.3 cm^{-1} (the wavenumber measurement error)[1, 10]. The photoionization schemes of these lines have, as starting levels, the ground or metastable states and go through excited energy levels of less than 42000 cm^{-1}, 8000 cm^{-1} under the first ionization limit [1, 10]. All these observations indicate that the static electric field and the numerous collisions in the dark space of the HCD do not perturb the levels involved in the ionization processes.

3- Guidelines for understanding the rapid single color optogalvanic spectrum

The current induced in the discharge circuit by the pulsed laser passing through the dark space (and generating the rapid optogalvanic signal) as a function of its wavelength presents itself as a line spectrum. Charge production thus becomes resonant at some fixed wavelengths. These resonances depend on the internal states of the uranium atom.

In preceeding work on the rapid optogalvanic effect [1, 2, 3, 4, 12, 13, 14] it was assumed that only photoionization could generate such an instantaneous effect. However, if the laser pulse initiates an electron surplus within a few nanoseconds, whatever the process, the rapid optogalvanic signal will be measured. The atoms in the dark space of a hollow

cathode discharge interact with an electric field of a few kV/cm and have collisions with many other species. We may thus imagine ionization mechanisms with optical laser pumping on excited states followed by ionization through interaction with the plasma in a time interval of less than the laser pulse duration. In addition to photoionization mechanisms, we will consider, in the next section, electric field- and collision-induced ionizations of highly excited states (Rydberg states in particular).

3.1 Resonant photoionization.

Uranium has a first ionization limit of 49958.4 cm^{-1}. For the photon energies considered here (16400 to 20500 cm^{-1}) it takes at least three photons for the atom in the ground state to reach the ionization continuum. This is also true for the metastable states present in the dark space of the HCD, the most energetic being at 7005 cm^{-1}. Lines from the photoionization spectra and spectroscopic data on uranium allow us to deduce additional information on excited and autoionizing states. Since we already know of 3500 levels of the neutral uranium atom and since a great number is still unknown, interpreting lines in the optogalvanic photoionization spectra is not an easy task, even using only those levels that are known. The goal of this section is to determine guidelines for our analysis, in order to match ionization schemes with observed lines and possibly identify new high-lying levels.

3.1.1. General guidelines. A line in the rapid optogalvanic spectrum indicates one or more resonances in the multiphoton ionization process. As it takes three photons to reach the ionization limit in our conditions, we conclude that there are three categories of possible photoionization schemes. In the first category (figure 4a) only one of the three photons is absorbed through a real atomic level. This resonance could be on the first, second or third step of the photoionization scheme. The second category (figure 4b) is comprised of the three types of processes involving two resonant levels. The third and final category has only one possible scheme, three resonant steps (figure 4c). The dotted lines in figure 4 are virtual relay levels.

If the photoionization scheme involves a real level on the first step, the process symbol will start with an A. If the second absorbed photon takes the atom to a real resonant level, the symbol will include a B, whatever the first step. The letter C indicates a resonant excitation to an autoionizing level. For example, a two photon transition to a real level followed by the resonant excitation of an autoionizing level is noted BC.

Moreover, one or more non-resonant real levels, close to a virtual intermediate level, can raise the lifetime of this virtual level and, thus, the probability of a multiphoton transition. This is called a quasi-resonance. We could complete the list of resonant photoionization schemes of figure 4 by taking into account these quasi-resonances. They are useful only when some other step in the process involves a real resonant level that determines the wavenumber. We indicate a quasi-resonance by an asterisk (*) to the right of the letter indicating on which step it occurs. The A*B scheme, for example, is a two photon transition to a real level enhanced by the presence of a quasi-resonant level on the first step.

All these resonant and quasi-resonant transitions must follow the rules for electric dipole transitions; that is, a change in parity when one photon is absorbed and the conservation of total angular momentum J ($\Delta J = 0, \pm 1$ for each absorbed photon).

It is important to classify these photoionization schemes with respect to their ionization efficiencies for the photon fluxes of our experiments (approximately 10^{25} photons/cm^2/sec). In the next paragraph, we will discuss the relative efficiencies of the schemes that generate measurable photoionization lines in our experiments on uranium atoms.

3.1.2. Efficiencies of photoionization schemes. Letokhov *et al* [9] and Hurst *et al* [31] evaluated the rate of resonant two photon photoionization with the help of rate equations for the populations of the excited and ground states. Mago *et al* [10] extended the same concepts to three photon photoionization schemes. They suggested that only the schemes of

figure 5 produce enough photoions to be measured in their RIS spectra. The cross sections used in their computations, for each step of the photoionization process, were those of some of the most intense lines in uranium. We used the same cross sections, except for the quasi-resonant steps. In this latter case, we considered levels up to 10 cm^{-1} away, which gives virtual level lifetimes of 3 picoseconds and corresponding cross sections four orders of magnitude smaller than those used by Mago *et al* [10]. The photon flux in the laser pulse is higher in our experiments ($F \approx 10^{25}$, compared to 10^{23} photons/cm^2/sec for Mago *et al*) but the photoionization processes that can be observed are the same since the other possible processes (i.e. with only one resonant photon) have cross sections that are orders of magnitudes smaller. In our experiments, we calculate that photoionization would be saturated in the ABC process. The six most probable schemes for our experiments are in figure 5, along with the maximum photoionization efficiency for each.

The schemes retained all have two resonances or a resonance and a quasi-resonance in the first two steps of the multiphoton process. The presence of an autoionizing state raises the photoionization rate up to the point of saturation but is not essential for a line to be measured. Moreover, three resonant photons processes are less probable than those with two resonant photons. In any case, the known autoionization state of highest energy is at 51 555 cm^{-1}, so we cannot find ABC schemes for wavenumbers of more than 17 200 cm^{-1}. Finally, the photoionization efficiency of the AB* scheme corresponds to the detection limit in our experimental measurements of PIOG spectra. This means that lines produces through this scheme will be observed, in the best cases, only when the ground level is involved. When analyzing the spectra we will thus only consider the AB and A*B schemes.

Before analyzing these relative efficiency estimates any further, we will discuss, in the next sub-section, the problems of spectral interference and the optical pumping technique.

3.1.3. Spectral interference and optical pumping. Notwithstanding the photoionization scheme, the observed line intensity also depends on the population of the lower level of the multiphoton transition. In the dark space of hollow cathode discharges, we find atoms in metastable and radiative states. We are not aware of any measurement of the population of metastable uranium or buffer gas atoms in this region of the discharge. However, we do observe many lines in our spectra originating from metastable uranium or buffer gas levels and from low-lying radiative levels (see, for example, table 3). Using the measured intensities, we evaluate the density of uranium metastable states (states of less than 7020 cm^{-1}) to be 10 to 30 times less than those for the ground and 620 cm^{-1} states. Their densities are thus of the order of 10^{10} atoms per cm^3 [1]. Since there are not many thermal electrons in this part of the discharge [28,32], the population distribution at these levels is probably very different from the Boltzman distribution of the atoms in the negative glow.

Uranium has 10 metastable levels and many excited states of low energy that could be candidates for the lower level of photoionization transitions. It is thus important to consider the possibility of interference; that is, finding many possible photoionization schemes for the same line but originating from different lower levels.

One way of resolving this difficulty would be by continuous [1,33] or pulsed [34] optical pumping, used to modify the population equilibrium in the photoionization volume. We thus measured the optogalvanic photoionization spectrum with continuous optical pumping on the uranium 16900.4 cm^{-1} line. This reduced the density of the ground level by a factor of two [1]. This also reduced the intensity of the lines starting from the ground level. We also observe reduced intensities for those lines originating from the first metastable 620 cm^{-1} level. The coupling between these two levels is probably through inelastic collisions with electrons or ions. Thus, while optically pumping, those lines with markedly reduced intensities are associated with the ground or 620 cm^{-1} levels. These are

the most populated uranium levels in the discharge, and the strongest lines (>1) are all transitions from these lower levels.

If we suppose that the total number of neutral uranium atoms is constant, before and during optical pumping, some levels must have larger populations to compensate for the depopulation of the ground level and first metastable level. However, since there is a great number of levels between the ground state and 16900.4 cm^{-1}, those levels with very low densities will be more affected than those already significantly populated. New lines thus appear in the optogalvanic photoionization spectrum with optical pumping. There are, for example, the 17045.2 (table 3), 17338.9, 17864.3 and 19308.2 cm^{-1} (table 5A) lines originating, respectively, from the 7864.2, 8118.6, 10288.6 and 8133.3 cm^{-1} levels.

3.1.4. The 16900.6 cm^{-1} uranium line. This photoionization line is singular in that it is the only one for which an ABC scheme as been found with resonances to within 0.5 cm^{-1}. Moreover, the first step in the multiphoton absorption process corresponds with the 16900.4 cm^{-1} transition, which generates one of the most intense lines of the uranium emission spectrum. However, the 50701.7 cm^{-1} autoionizing level is no longer resonant when the laser linewidth is reduced to 0.05 cm^{-1}. It is then an ABC* type process. Low (0.5 cm^{-1}) and high (0.05 cm^{-1}) resolution analysis of this line will serve to illustrate the conclusions of paragraph 3.1.2. At this wavenumber, we also find photoionization schemes of types BC, C and A*B, originating from the ground level and from the 620 and 3800 cm^{-1} metastable levels, respectively. There is no ABC scheme associated with the 33800.625 cm^{-1} level, going through the 16900.4 cm^{-1} and originating from the ground level because the electric dipole transition rules are not obeyed. Figure 6 presents the different photoionization schemes.

Figure 7A shows the rapid and thermal optogalvanic signals associated with this line at low resolution. We see that the maximum of the photoionization line, or rapid optogalvanic signal, is displaced 0.2 cm^{-1} toward higher energies with respect to the maximum thermal optogalvanic signal, which is assigned the 16900.4 cm^{-1} wavenumber of

the resonant absorption line. This confirms the hypothesis used in our wavenumber calibration procedure in that, in the second HCD, the thermal optogalvanic effect is not affected by photoionization since the laser beam is not sufficiently focused. The slow optogalvanic effect is thus dominated by thermal mechanisms.

The photoionization line is not symetrical, the slope is obviously steeper on the blue side. The maximum of the line is at an energy that corresponds to a three photon transition from the ground state to the 50701.7 cm^{-1} autoionizaing level.

However, when this wavenumber region is scanned at high laser resolution, the spectrum is quite different. We can see, on the thermal optogalvanic measurement of figure 7B, the one photon 16900.4 cm^{-1} absorption line and the two photon absorption line between the ground and the 33801.0 cm^{-1} levels. The relative intensities of these two lines do not represent the efficiency of excitation to their respective upper levels. Thermal optogalvanic signals depend on collisional mechanisms in the discharge and vary in strength because of different upper levels in the transitions being detected [26]. The wavelength assignment in figure 7b is consistent with the known energy diagram of UI and reproduces nicely the fluorescence spectrum measured by Broglia *et al* in comparable conditions.

At high resolution, the photoionization line has a wavenumber of 16900.47 cm^{-1}, which is almost the same as the maximum for the two photon transition. In this high resolution case (in contradistinction to the low resolution case), the photoionization line has a clearly larger linewidth than the thermal optogalvanic lines (0.06 and 0.03 cm^{-1} respectively).

At higher resolutions, the 50701.7 cm^{-1} autoionizing level is not resonant and could be an ABC* scheme. At these higher resolutions, the line intensity is weaker by a factor of five with respect to the low resolution case, even though we raised the spectral intensity of the laser by a factor of five. However, we concluded that this line was of type AB, the

wavenumber and the intensity of the line suggesting that the non-resonant autoionizing level does not significantly enhance the photoionization cross section.

On the photoionization spectrum, there is a weak line at 16900.8 cm^{-1}, 0.1 cm^{-1} away from the expected two photon transition between the 3800.83 and the 37602.24 cm^{-1} levels. This two photon transition cross section is enhanced by the presence of a real level 10 cm^{-1} away from the intermediate virtual level at 20712 cm^{-1}. The two photon transition to the 33800.6 cm^{-1} level and the three photon transitions to the autoionizing levels near 51321.7 cm^{-1} have only one resonant step and are not observed on the rapid optogalvanic spectrum.

The 16900.6 cm^{-1} optogalvanic photoionization line is a perfect example of how to use the different three photon schemes of section 3.1.2 and their relative efficiencies to analyze the photoionization spectra. Using this example as a guide, we expect the uranium optogalvanic photoionization spectrum will contain lines mostly of the AB or A*B types. The maximum displacement from the intermediate virtual level is 10 cm^{-1}. The maximum displacement between the real second step level and the measured wavenumber is 0.5 cm^{-1} (because of possible shifts induced in the maximum of the cross section by real non-resonant intermediate levels and uncertainty in the measured wavelength). Finally, let us note that our results suggest that the 50701.7 cm^{-1} autoionizing level is not greatly shifted by the static electric field of a few kV/cm found close to the cathode surface.

3.1.5. Limits of our analysis. In order to assess the validity of our analysis, it is interesting to look at the lines that would be expected using the known energy levels of uranium. This leads to the prediction of AB type lines with expected photoionization efficiencies of 0.3, but which are actually not measurable in our spectra, like those of figure 8. The schemes both involve the highest density uranium levels. The 17786.2 cm^{-1} line is very intense in emission, but the 20311.6 cm^{-1} line is not found in the uranium emission spectrum of the Los Alamos Scientific Laboratory [35]. The calculated photoionization efficiencies

represent maxima for these types of photoionization schemes. These values can clearly not be used to infer the existence of a given spectral line.

The rapid optogalvanic spectrum also contains lines for which we have found type AB schemes originating from the ground level, but for which there is still a doubt since their intensities rise when we reduce the population of the ground level by optical pumping. This is the case for the 17362.9 cm^{-1} line (table 6) for which we found an AB scheme involving the ground state and excited states from [10]. Moreover, the 16749.2 cm^{-1} line (table 6) could be an ABC type scheme involving the metastable 620 cm^{-1} level. This line is however to weak to to be an ABC line and is not even observed by Donohue *et al.*

The estimates for photoionization efficiencies presented in figure 5 are, thus, only guidelines and cannot be used to compute the intensities of selected transitions. In order to do this, we would have to know the Einstein coefficients for most transitions between the uranium levels, but only a hundred or so of these coefficients are known for the transitions in our wavenumber interval [36] and they suffer from large systematic error [37]. Moreover, these data are only for the first step of the multiphoton ionization cascade. We know only a few oscillator strengths for transitions between high lying states of uranium, and only a few electron configurations for these levels.

Therefor, we must not be surprised if large differences in measured intensity for different lines are observed, involving the same lower level and the same type of photoionization scheme. Nevertheless, before associating a lower level with a photoionization line, we verify that the first step in the AB or A*B type scheme is also observed in emission. We unfortunately do not have such a convenient tool for checking the second step of the photoionization process.

In section 4, we will analyze the uranium lines using the guidelines of section 3.1.2. However, beforehand, we will discuss the ionization mechanisms of highly excited states in the dark space of the HCD.

3.2 Ionization of highly excited states.

Up to the present, we have only considered the possibilty of creating electron-ion pairs by resonant photoionization. The absorption cross section for the ionizing photon is approximately 10^{-16} cm^2 when the upper level is a uranium autoionizing state and is approximately 10^{-17} cm^2 when the upper level is in the continuum, close to the ionization limit [9]. For a good part of our spectra, on the high wavenumber side, the absorption of two photons is insufficient to bring the atom from the ground or metastable states to the ionization continuum. A third photon brings the atom to more than 10 000 cm^{-1} over the first ionization limit, where the photoionization cross section should be much lower than when this photons brings the atom close to the ionization limit [9]. For neon, our wavenumber interval corresponds to the absorption of two photons by a metastable state that brings the atom into a Rydberg state [38, 39, 40]. In this case, a third photon would bring the atom into an energy state 20 000 cm^{-1} over the first ionization limit. These observations lead to searching into electric field ionization or collision ionization for highly excited states. However, this ionization must take place during the laser pulse for our measurement circuit, optimized for rapid photoionization signals, to detect it.

Excitation and subsequent ionization of Rydberg atoms must thus be considered. The principal properties of Rydberg atoms are simply expressed in terms of n, the principal quantum number. The cross section for the excitation to a Rydberg level is proportional to n^{-3} and is approximately 10^{-14} cm^2 for alkali atoms and for n=15 [9]. These atoms readily ionize when subjected to some electric fields, collisions or thermal radiation [9, 41, 42]. Ionization through Rydberg states should, in some cases, be more efficient than direct photoionization to the continuum or even through autoionizing states.

The laser-plasma interaction volume in the dark space of the 2 Torr neon discharge has a static electric field of approximately 4 kV/cm and is occupied by almost 5 x 10^{16} atoms per cm^3 [33]. With this atomic density, the collision frequencies between Rydberg atoms and neon atoms is approximately 10^9 Hz, 10^{10} Hz and 4 x 10^{10} Hz for n=6, 10 and 15 respectively. For n≥9, the difference in energy between the levels with principal quantum numbers n and n+1 is the same or less than the translation energy of the atoms. For n=20 and over, one collision is sufficient to ionize the atom [9].

Electric fields could also ionize high n levels. Letokhov *et al* [9] computed an ionization time of less than a nanosecond for levels of n≥16 and for electric fields of 7 kV/cm, close to the value found near the cathode surface in the xenon discharge [23]. However, the electric field could also separate, shift and mix the highly excited states of an atom, leading to a very complex absorption spectrum sensitive to the exact value of the electric field [41,42]. A strong absorption continuum also appears, in krypton, instead of the autoionizing Rydberg series when a 3 kV/cm electric field is applied [43].

On the other hand, levels with quantum defects δ of more than 0.01 are shifted only because of the quadratic Stark effect if n and the electric field are such that these levels are not perturbed by the neighboring hydrogen like levels [41, 42, 43]. For example, the levels of the s and s' series up to n=12 and those of the d and d' series up to n=7 of the neon atom will not be shifted by more than 1 cm^{-1} for a field of 3.5 kV/cm. The atoms in these levels should thus be ionized by collisions with other atoms in the discharge without being significantly shifted by the electric field.

In the next section, the lines observed in the rapid optogalvanic spectra are grouped in various tables, depending on the atom and the ionization scheme with which they are associated. Some 400 new excited levels of uranium, found in these experiments, are also presented.

4- Results

In addition to the guidelines we previously defined, spectroscopic data on the atoms in the discharges are needed in order to analyze the spectra. A table containing more than 3500 levels of neutral uranium was constructed using the levels of Blaise and Wyart [5] upgraded by many other sources of levels measured by different RIS techniques [10-21]. The emission spectrum from a hollow cathode discharge operated in neon, published by Los Alamos National Laboratory, was also used [35].

For the buffer gases, tables of levels from the NBS [44,45] and emission lines found in the CRC Handbook of Chemistry and Physics [46] were useful. The Racah notation is usually used in the case of the buffer gases. With this notation, s and d levels are odd and p levels are even. For neon, tables of two-photon transitions were also at our disposal for excitation to intermediate levels [38] and to Rydberg levels [39, 40]. The ionization limits of UII, XeII and NeII ions are too high to be considered in our experiments.

The rapid optogalvanic spectra were measured using two different buffer gases. Lines from these buffer gases were necessarely found only in the spectra associated with each of them. Using the spectroscopic data on the buffer gases, we attempted to analyze these lines. Since the ionization potentials are very high for xenon and neon (97834 and 173932 cm^{-1}, respectively) and since the first excited states are at energies corresponding to many optical photons, it is impossible to resonantly photoionize the atoms from the ground state with the laser intensity and wavenumber used in our experiments. On the other hand, these atoms have a group of four excited state levels with long effective lifetimes and with energies equal to the 2/3 of the ionization potentials (these four levels will now be designated as levels from the 1S group). From these levels, and with the photon energies used in the experiments we must consider ionization with 2 and 3 photons respectively for xenon and neon.

4.1. Xenon lines.

Twelve lines were found only in the rapid optogalvanic spectrum of U-Xe. These lines were analyzed using the spectroscopic data of xenon. Only three were interpreted.

The absorption of two photons is sufficient to ionize the atom from a level of the 1S group. The most probable ionization scheme is a resonant transition to another excited state followed by one photon photoionization in the continuum of states. Photoionization lines in Xe should thus be the same as emission lines involving levels of the 1S group. If we suppose that the cross section for one photon photoionization is approximately 10^{-17} cm^2, an ionization efficiency of 0.3 for this process with our experimental parameters is computed using the equations of Letokhov *et al* [9].

There are no transitions involving the 6s $[3/2]_2$ level in our wavenumber interval (16500 to 20500 cm^{-1}), but three are possible involving the 6s $[3/2]_1$ level. These three lines are visible in our PIOG spectrum and are listed in table1. These lines are intense and easy to identify. They should be useful when optimizing parameters in experiments involving elements for which the photoionization spectrum is not known (or not well known) or for measuring the density of xenon excited states in the discharge dark space.

The 6s'$[1/2]_{0,1}$ levels are almost 10 000 cm^{-1} higher than the 6s $[3/2]_1$ level. Only transitions to the 9p-13p levels are possible in our wavenumber interval. We observe no lines associated with these levels in our rapid optogalvanic spectrum. Taking the electric field close to the cathode surface (≈5.2 kV/cm), the quadratic Stark shift of these levels is less than the laser linewidth and cannot explain this observation.

Comparing the intensity of the PIOG lines of Xe with the PIOG line of uranium at 16900.6 cm^{-1}, and using the facts that the ionization efficiency for this last line is 1 and that the density of uranium ground state atoms in the dark space is 10^{11} cm^{-3}, we estimate the xenon density in the 6s $[3/2]_1$ state to be 10^{10} cm^{-3}.

The other nine lines, observed only in the U-Xe spectrum, which could not be interpreted using the xenon spectroscopic data, were classified as uranium lines.

Finally, a continuous background signal of a few tens of millivolts was measured in the U-Xe spectrum.This signal could be due to the absorption linking excited states with the continuum of states formed of autoionizing Rydberg states; that is, Rydberg levels over the first ionization limit perturbed by the electric field. This type of continuum was observed in krypton for an electric field of 3 kV/cm [43]. For xenon, two photons must be absorbed to reach this ionization continuum from the 6s $[3/2]_{1,2}$ levels, while it cannot be reached from the 6s' $[1/2]_{0,1}$ levels in our wavenumber interval. If we suppose that the densities of the 6s [3/2] levels are equal to 10^{10} cm^{-3} in the dark space and then take the intensity of the non-resonant rapid optogalvanic signal, we estimate the two photon continuum ionization efficiency to be approximately 0.1. The photoionization cross section can be calculated using the expression $N_i/N_0 = \sigma^{(2)}F^2\tau_L$, where τ_L is the pulse duration and $\sigma^{(2)}$, the second order photoionization cross section. The two photon absorption cross section to this continuum is thus approximately 4×10^{-44} cm^4s. The maximum of this non-resonant signal is close to the three photoionization lines of Xe ; that is, in the 19700 - 20500 cm^{-1} interval. The presence of real levels at ± 300 cm^{-1} from the virtual relay level of the two photon transition might contribute to raising the photoionization cross section.

4.2 Neon lines.

Many PIOG lines were found only in the U-Ne and U-Ne+cw spectra and were tentatively associated with neon. In order to photoionize neon from the 1S group of levels, three photons must be absorbed. However, over a good part of the spectra, the absorption of two photons brings the atoms to neon Rydberg levels that can then be rapidly ionized by collisions or electric fields. We thus considered two-photon resonant

transitions in order to analyze these lines. We also compared the photoionization spectra to the emission spectrum of neon.

The neon emission spectrum shows a few lines involving the 1S group levels in our wavenumber interval. The strongest is seen at 17081.9 cm^{-1} ($3s'\ [1/2]_1 \rightarrow 3p'\ [1/2]_0$). At this wavenumber, the PIOG spectrum shows a line associated with uranium, also measured and interpreted by Donohue *et al.* [22] Two weaker lines are observed which correspond to emission lines of neon and both involving the $3s\ [3/2]_2$ level (table 2A). The other emission lines involving levels of the 1S group are not seen in the PIOG spectra. The lines in table 2A are analyzed as type AB* photoionization transitions, where the quasi-resonances are with the 4d' [3/2] level at, 500 and 200 cm^{-1} respectively from the virtual relay levels.

In table 2B, we have grouped lines seen only in neon discharges and analyzed as neon two-photon transitions to levels not exceding n=12 for the s and s' series and n=7 for the d and d' series. These limits correspond to the last level of each series not perturbed by the linear Stark shift of the neighboring nf level. Under these principal quantum number limits, ns and nd series levels are negligibly shifted by the quadratic Stark effect when compared to the accuracy of our measurements. Computing Stark shifts over these limits is not within the scope of our work. The observed two photon neon transitions are all weak, except at 16876.9 cm^{-1} which we will discuss later. The 9s and 12s' levels are efficiently ionized by collisions with atoms in the discharge in a time shorter than the laser pulse duration (see section 3.2). For the 6s' and 6d' levels, with optical electron binding energies of 4000 and 2000 cm^{-1}, respectively, we must consider electron collision ionization and direct photoionization.

The $3s\ [3/2]_2 \rightarrow 4d'\ [5/2]_2$ (16876.9 cm^{-1}) line is the most intense of those associated with neon and is a special case since there is a real level 1.3 cm^{-1} away from the virtual relay level (figure 9). There is no transition possible to this real level since the electric dipole transition rule on total angular momentum does not allow it. But since this line is clearly

more intense than the other two-photon transitions in neon, we must consider the possibility that the electric field in the dark space mixes sufficiently the 3p levels of neon to significantly raise the two-photon excitation cross section for this line. This transition is thus virtually of the AB type.

We have extracted more than 900 lines from the PIOG spectra of U-Xe, U-Ne and U-Ne+cw discharges . A great number of these lines are observed only in the neon discharges. Although two-photon transitions to Rydberg states from the 1S group of levels are well known [39, 40], the presence of a 3kV/cm electric field (an uncertain value), renders computations of the exact wavenumber of these transitions rather difficult. However, since the excitation cross section to the Rydberg states drops rapidly with n* ($n^* = n-\delta$ is the effective principal quantum number) and since we barely measure the lines with small n* (table 2B), we classify all the lines that are not in tables 1, 2A and 2B as uranium lines.

4.3 Uranium lines.

Table 3 is a group of 140 lines for which it was possible to find at least one AB, A*B or ABC type photoionization scheme from the known levels of uranium. Lines measured also by Donohue *et al* [22] and Mago *et al* [10] are marked with a D or an M, respectively. We accept a ±10 cm^{-1} interval for step A. This value is dictacted by the presence of the 16900.8 cm^{-1} line in the high resolution spectrum of figure 7. This weak line, generated by high spectral laser energy density, is associated with an A*B photoionization scheme with a 10 cm^{-1} quasi-resonance on the intermediate level. The off resonance interval on the second step is limited to ±0.5 cm^{-1}, close to twice the uncertainty on the line's wavenumber. The analysis of the efficiency of the different photoionization schemes and the 16900.6 cm^{-1} example lead us to first consider the processes involving a real resonance at the second step. Since the known autoionizing levels are close to the first ionization limit, we find very few lines of the ABC type.

Table 4 groups uranium photoionization lines analyzed as allowed two-photon transitions (using electric dipole selection rules, $|\Delta J| \leq 2$ and same parity) for which there are at least two real levels within the ± 10 cm^{-1} interval of the intermediate relay level. This scheme is different from the A*B scheme in that the Js of the quasi-resonant intermediate levels are such that electric dipole transitions are impossible with the starting level or with the final level. Even though we have not found similar processes in the literature, we must nevertheless consider the possibilty of configuration and J mixing of neighboring levels by the electric field which, in turn, enhances two-photon transitions. This is similar to the process in figure 9 for the neon 16876.9 cm^{-1} line. We have identified 20 such possibilities.

The other lines of the rapid optogalvanic spectra cannot be identified using the known spectroscopic data on uranium and the relations given by Letokhov *et al* based on a simple rate equation model [9]. Lines at ± 2 cm^{-1} from an emission line from the Los Alamos uranium atlas and with starting levels of less than 10 000 cm^{-1} are grouped in tables 5A and 5B. In some rare cases, we also classified lines with a separation of up to 2.3 cm^{-1} when they were intense and well isolated. Other photoionization lines were associated with the ground state or the 620 cm^{-1} state , even though a large interval separated them from the corresponding emission line, because of their behavior in the presence of optical pumping, as for exemple the 19877.1 cm^{-1} line.

Many lines were interpreted by applying the guidelines of section 3.1. These stated that the photoionization lines of uranium could be explained only by looking for resonances (real levels) at the two first steps of the ionization process. We can thus propose for the lines of tables 5A and 5B the presence of an excited level at an energy equal to the starting level plus twice that of the absorbed excitation photons. The uncertainty of the new energy level is estimated to be ± 1 cm^{-1}.

When the line shows up only on the optically pumped spectrum, starting levels of more than 10000 cm^{-1} are considered up to 16900 cm^{-1}. It should be noted that lines with starting levels of more than 10 000 cm^{-1} usually go through highly excited or autoionizing states at the second step of the ionization process. In these cases, the lines could be interpreted as resonant two-photon transitions whose final state are ionized with 100% efficiency by collisions or electric fields. In contrast with less complex atoms, uranium has energy levels close to the ionization limit that do not behave like Rydberg states [11]. The behavior of these highly excited uranium states (>47000 cm^{-1}) in electric fields or during collisions is not well known. Although the 16900.6 cm^{-1} PIOG line seems to show that the 50701.7 cm^{-1} autoionizing level is not affected by the electric field, it is most probable that the accuracy of the levels close to or over the ionization limit is no more than 1 cm^{-1}.

Results grouped in table 5A have odd starting (and proposed) levels and those of table 5B have even starting (and proposed) levels. The analysis of the optogalvanic photoionization spectra leads us to propose 376 new odd levels and 14 new even levels of uranium.

Finally, table 6 lists the rest of the lines, those for which no satisfactory ionization scheme was found. This does not mean we find no ionization paths associated with these lines. As a matter of fact, we find many possible schemes. For instance, many lines correspond to differences between known uranium energy levels but not to known emission lines. Others, observed only with optical pumping, probably have starting levels over 10 000 cm^{-1}, for which the allowed transitions are not well known. We also neglected the AB* type processes. Some weak lines in close proximity to lines with A*B schemes could be interpreted this way.

Many lines could also be interpreted using a process similar to that generating the lines of table 4, but with only one quasi-resonant intermediate level. This is the case, for example, for the 19644.2 cm^{-1} line, which could be classified this way starting from the 620.3 cm^{-1}

level. Parity mixing of excited states could take place in the electric field of the discharge and explain some other lines. This is difficult to verify since it has the effect of considerably raising the number of possible levels (odd and even) for each step of the ionization process. If, in addition, J mixing is considered, the number of possible schemes becomes so great that it is equivalent to not having a satisfactory scheme to propose.

Discussion and conclusion

We have given, for the first time, a detailled analysis of the optogalvanic photoionization spectra of uranium between 16500 and 20500 cm^{-1}. The spectra, measured under three different sets of operating conditions, include close to 900 visible lines. The characteristic uranium single color photoionization lines observed in atomic beams are also found in the rapid optogalvanic spectra. The density of observed lines is greater in the optogalvanic case than with atomic beams. This density can be explained by a higher density of uranium atoms in the interaction volume, both in the ground and metastable or radiative states. Optical pumping on the strong 16900.4 cm^{-1} emission line enhances the density of excited state atoms not usually found in atom beams. Finally, the electric field of a few kV/cm in the laser - atom interaction volume raises the number of lines in the spectra by mixing of excited states.

This electric field was shown not to shift the photoionization lines also observed in zero field [10, 22]. These lines involve energy levels as high as 44000 cm^{-1} in the second step of the ionization process (tables 3 and 5A). Since there are no, or almost no, collision- or electric field-induced ionizations in zero field atomic beam experiments [10, 22], we conclude that these lines are the result of pure three photon photoionization. Thus, the uranium photoionization cross section is still significantly high, of the order of 3×10^{-18} cm^2, as far as 10000 cm^{-1} above the ionization limit. Moreover, a detailed analysis of the 16900.6 cm^{-1} uranium photoionization line leads to the conclusion that even autoionizing levels are not appreciably affected by the static electric field.

We presented analysis guidelines for three-photon PIOG spectra of complex elements. This analysis relies on expressions deduced from rate equations by Letokhov *et al* [9]. We interpreted in this way more than half of the lines associated with uranium, both by using known energy levels and by proposing close to 400 new excited state levels between 34000 and 52000 cm^{-1}.

The PIOG spectra also contain lines of the discharge buffer gas. In Xe, the spectra shows three intense buffer gas spectral lines easily identified because they correspond to emission lines. On the other hand, for neon we do not expect to find photoionization lines corresponding to emission lines. We nevertheless observe two weak photoionization lines at emission wavenumbers associated with a quasi-resonance of a few hundreds of cm^{-1}. We also observe other two-photon photoionization transitions, the strongest being associated with an intermediate non-allowed level. The rapid optogalvanic spectra of Xe and Ne being rather poor in the explored wavenumber interval, there is no major interference problem with the lines of uranium (or with other eventual cathode materials).

The measured line intensities have an accuracy of 0.1 to 0.2 units (1 to 2 mV) for strong lines, while the relative uncertainty for weak lines is close to 100%. Variations in intensity from spectrum to spectrum are caused by changes in cathode surface and geometry, and slight changes in operating conditions that affect various densities in the dark space. Fluctuating laser power, from one spectrum to the other, also affects intensity accuracy.

Many lines classified as uranium transitions are measured only in neon discharges. This could be due the higher ionization potential of neon when compared to that of xenon. The average electron energy is thus much greater in a neon discharge, enhancing the population of uranium excited states. Also, the xenon discharge is operated at lower pressures, hence more discharge noise, and weaker lines are thus more difficult to measure. Optical pumping enhances the spectrum and is used only in the neon discharge. Finally, the PIOG spectrum of the U-Xe discharge has a continuous noisy background on much of the wavenumber interval of interest. This continuous background is probably generated by two-photon transitions to autoionizing Rydberg states mixed by the discharge electric field.

If the discharge and laser were ideal, the limiting noise would come from statistical variations in the discharge current, equal to $N^{1/2}$, where N is the number of charges that

go through the cathode surface during the laser pulse [3]. For example, with a current of 50 mA and a laser pulse duration of 7 nanoseconds, the theoretical current fluctuations are 5×10^4 charges per pulse. If the measurement was done with only one laser pulse, this would correspond to approximately 0.02 units of intensity on the PIOG spectrum. However, we actually need an average of 15 pulses per point to get to this noise level. It would thus be possible, with a less noisy experimental setup, to enhance the limits of detection of our actual setup.

The optogalvanic photoionization spectroscopy technique is thus promising for the study of laser ionization spectra of refractory elements. It is easier to implement and less costly than the atomic beam method. The spectra obtained by this technique contain the information of those measured by atomic beam techniques. The density of atoms in the ground and excited states, for refractory elements, is much higher than in atomic beams.

It would be interesting to evaluate the resonant optogalvanic photoionization spectroscopy method with many laser pulses of different frequencies for excitation and ionization. This technique would help to confirm the energy levels we proposed. By separating the laser pulses in time, we could measure the effective lifetimes of the highly excited states, Rydberg and autoionizing, in the dark space of the electric discharge. Finally, the technique could be used with other complex and refractory elements. For example, our laboratory makes thorium hollow cathodes that are much more stable than their uranium counterparts. It would be interesting to test for the ultimate detection sensitivity with these discharges.

Acknowledgements

This research was funded in part by the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canad
The expert technical assistance of P.A. Dion and Y. Lemire is gratefully acknowledged.

References

[1] S. Lévesque, J.-M. Gagné and F. Babin, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **30** 1331 (1997).

[2] M. Broglia, F. Catoni and P. Zampetti, J. Phys. **Coll. C-7 44** 479 (1983).

[3] M. Broglia, F. Catoni, A. Montone and P. Zampetti, Phys. Rev. A **36** 705 (1987).

[4] J.-M. Gagné and F. Babin, J. Phys. II 2 827 (1992).

[5] J. Blaise and J.-F. Wyart, Niveaux d'énergie et spectres atomiques des actinides. Tables internationales de constantes, Paris (1992).

[6] Y. Demers, J.-M. Gagné, C. Dreze and P. Pianarosa, J. Opt. Soc. Am. B **3** 1678 (1986).

[7] R. Avril, A. Ginibre and A. Petit, Z. Phys. D **29** 91 (1994).

[8] P. Pianarosa, Y. Demers and J.-M. Gagné, J. Opt. Soc. Am. B **1** 704 (1984).

[9] V. S. Letokhov, V. I. Mishin and A. A. Puretzky, Prog. Quant. Electr. **5** 139 (1977).

[10] V. K. Mago, B. Lal, A. K. Ray, P R. K. Rao and D. Sharma, J. Phys. B:At. Mol. Phys. **20** 6531 (1987).

[11] R.W. Solarz, C. A. May, L. R. Carlson, E. F. Worden, S. A. Johnson and J. A. Paisner, Phys. Rev. A **14**, 1129 (1976).

[12] L. R. Carlson, J. A. Paisner, E. F. Worden, J. A. Johnson, C. A. May and A. W. Solarz, J. Opt. Soc. Am. **66** 846 (1976).

[13] E. Miron, R. David, G. Erez, S. Lavi and L. A. Levin, J. Opt. Soc. Am. **69** 256 (1979).

[14] A. Coste, R. Avril, P. Blancard, J. Chatelet, D. Lambert, J. Legre, S. Liberman and J. Pinard, J. Opt. Soc. Am. **72** 103 (1982).

[15] V. K. Mago, B. Lal, A. K. Ray, R. Kapoor, S. D. Sharma and P. R. K. Rao, J. Phys. B: At. Mol. Phys. **20** 6021 (1987).

[16] V. K. Mago, A. K. Ray, B. Lal and P. R. K. Rao, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **21** 955 (1988).

[17] B. M. Suri, K. Dasgupta, P. N. Bajaj, K. G. Manohar, R. Talukdar, P. K. Chakraborti and P. R. K. Rao, J. Opt. Soc. Am. B **4** 1835 (1987).

[18] P. N. Bajaj, K. G. Manohar, B. M. Suri, K. Dasgupta, R. Talukdar, D. K. Chakraborti

and P. R. K. Rao, Appl. Phys. B **47** 55 (1988).

[19] K. G. Manohar, P. N. Bajaj, B. M. Suri, R. Talukdar, K. Dasgupta, P. K. Chakraborti and P. R. K. Rao, Appl. Phys. B **48** 525 (1989).

[20] A. K. Ray, V. K. Mago, B. Lal and P. R. K. Rao, J. Opt. Soc. Am. B **7** 145 (1990).

[21] A. K. Ray, B. Lal, V. K. Mago and P. R. K. Rao, J. Opt. Soc. Am. B **9** 1979 (1992).

[22] D. L. Donohue, J. P. Young and D. H. Smith, Appl. Spectrosc. **39** 93 (1985).

[23] F. Babin and J.-M. Gagné, Appl. Phys. B **54** 35 (1992).

[24] G. Widiger, B. Willke and M. Kock, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **27** 899 (1994).

[25] G. Stockhausen, W. Mende and M. Kock, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **29** 665 (1996).

[26] B. Barbieri, N. Beverini and A. Sasso, Rev. Mod. Phys. **62** 603 (1990).

[27] J.-M.Gagné, B. Leblanc, B. Mongeau, M. Carleer and L. Bertrand, Appl. Opt. **18** 1084 (1979).

[28] R. K. Marcus, Glow discharge spectroscopies Plenum Press, New York (1993).

[29] N. J. Dovichi, D. S. Moore and R. A. Keller, Appl. Opt. **21** 1468 (1982).

[30] S. Lévesque, F. Babin and J.-M. Gagné, IEEE Trans. Instrum. Meas. **42** 251 (1993).

[31] G. S. Hurst, M. G. Payne, S. D. Kramer and J. P. Young, Rev. Mod. Phys. **51** 767 (1979).

[32] C. S. Willett, Introduction to gas lasers: population inversion mechanisms. Pergamon Press, Oxford (1974).

[33] F. Babin Photoionisation sélective d'éléments réfractaires. Ph. D. Thesis, École Polytechnique de Montréal (1990).

[34] K. Dasgupta, K. G. Manohar, P. N. Bajaj, B. M. Suri, R. K. Talukdar, P. K. Chakraborti and P. R. K. Rao, J. Opt. Soc. Am. B **5**, 1257 (1988).

[35] B. A. Palmer, R. A. Keller and R. Jr. Engleman, An atlas of uranium emission intensities in a hollow cathode discharge. Los Alamos Scientific Laboratory, **LA-8251-MS** informal report (1980).

[36] C. H. Corliss, J. Reas. NBS **80A** 1 (1976).

[37] T. M. Bieniewski, J. Opt. Soc. Am. **68** 1173 (1978).

[38] G. A. Bickel and K. K Innes, Appl. Opt. **24** 3620 (1985).

[39] S. N. Thakur and K. Narayanan, Opt. Commun. **94** 59 (1992).

[40] N. K. Piracha, B. Suleman, S. H. Khan and M. A. Baig, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys **28** 2525 (1995).

[41] D. Kleppner, M. G. Littman and M. L. Zimmerman, Rydberg states of atoms and molecules: Chap 3 Rydberg atons in strong fields. Cambridge university press, Stebbings R F and Dunning F B editors, Cambridge (1983).

[42] T. F. Gallagher, Rydberg atoms. Cambridge university press, Cambridge (1994).

[43] C. Delsart and J.-C. Keller, Phys. Rev. A **28** 845 (1983).

[44] National Bureau of Standands, Atomic energy levels vol III. **Circular 467** United States department of commerce (1958).

[45] V. Kaufman and L. Minnhagen, J. Opt. Soc. Am. **62** 92 (1972).

[46] Handbook of chemistry and physics. CRC press, 63rd edition Boca Raton, (Florida) (1982).

Figure captions

Figure 1. a) Schematic view of the experimental setup. M: mirror, : b.s. Beam splitter. b) Electronic circuit for the rapid optogalvanic signal collection. The pair of diodes is used to prevent HF discharge instabillities damaging the boxcar and, therefore, must show fast response time, typically better than 1 ns.

Figure 2. U-Ne single color rapid optogalvanic spectrum.

Figure 3. Laser power vs wavenumber for the U-Ne spectrum

Figure 4. The seven possible resonant schemes for three-photon photoionization. a) With one resonance. b) With two resonances. c) With three resonances. Dotted lines represent virtual levels.

Figure 5. Resonant and quasi-resonant photoionization schemes producing a better than 10^{-3} efficiency (N_i/N_0) according to the expressions of Letokhov *et al* [9] and the cross sections of Mago *et al* [10]. $\sigma^{(i)}$ is i^{th} order absorption cross section. The photoionization efficiencies are obtained for a photon flux (F) of 10^{25} cm^{-2} s^{-1}. Dotted lines represent virtual levels.

Figure 6. Possible photoionization schemes of UI starting from the fundamental and metastable levels and for wavenumbers around the 16900.4 cm^{-1} absorption line. All the levels are expressed in cm^{-1}. LR and HR stand for low and high resolution respectively. δ is the energy difference between the virtual relay level and the real level.

Figure 7. a) Low resolution (0.5 cm^{-1}) rapid and thermal optogalvanic spectra around 16900 cm^{-1}. The full scale of the rapid optogalvanic signal axis corresponds to 200 mV. b)

High resolution (0.05 cm^{-1}) rapid and thermal optogalvanic spectra around 16900.5 cm^{-1}. The full scale of the rapid optogalvanic signal axis corresponds to 50 mV.

Figure 8. Examples of AB excitation schemes for which no line is observed in the rapid optogalvanic spectrum.

Figure 9. Proposed scheme for the 16876.9 cm^{-1} photoionizaton line of neon. Dotted lines represent virtual levels.

Table captions

Table 1: Photoionization lines ascribed to xenon. Δ is the observed shift to the resonant level.

Table 2A Photoionization lines ascribed to neon which correspond to emission lines of neon. Δ is the observed shift to the resonant level.

Table 2B Photoionization lines ascribed to neon wich correspond to two photon absorption transitions of neon. Except for the 16876.9 cm^{-1} line, the third stage of the process involves collision ionization rather than photoionization. Δ is the observed shift to the resonant level.

Table 3. Uranium photoinization lines for which we could find an ABC, AB or A*B photoionization scheme. The lines marked with a D or a M were observed in beam experiments by Donohue *et al* [22] or Mago *et al* [10] respectively. Δ is the observed shift to the resonant level. Underlined J values are those supported by this work.

Table 4. Uranium photoionization lines which correspond to two photon transitions with J mixing on real levels neighboring the virtual intermediate state. Δ is the observed shift to the resonant level. Underlined J values are those supported by this work.

Table 5A. Uranium photoionization lines which correspond to tabulated emission lines falling on an odd level. The proposed new level on the second stage of the multiphoton process is thus odd. The lines marked with a D or a M were observed in beam experiments by Donohue *et al* [22] or Mago *et al* [10] respectively. Δ is the observed shift to the resonant level.

Table 5B. Uranium photoionization lines which correspond to tabulated emission lines falling on an even level. The proposed new level on the second stage of the multiphoton process is thus even. Δ is the observed shift to the resonant level.

Table 6. Observed photoionization lines which we could not interpret according to the rules stated in this paper. The lines marked with a D or a M were observed in beam experiments by Donohue *et al* [22] or Mago *et al* [10] respectively.

Table 1: Photoionization lines ascribed to xenon. Δ is the observed shift to the resonant level.

Wavenumber cm^{-1}	Intensity U-Xe	Starting level	Intermediate level	Δ cm^{-1}
19882.1	0.6	$6s\ [3/2]_1$	$7p[1/2]_1$	0.15
20306.6	0.4	$6s\ [3/2]_1$	$7p[5/2]_2$	0.1
20334.1	0.7	$6s\ [3/2]_1$	$6p'[3/2]_2$	0.15

Table 2A Photoionization lines ascribed to neon which correspond to emission lines of neon. Δ is the observed shift to the resonant level.

Wavenumber	Intensity		Starting level	Intermediate level	Δ
cm^{-1}	U-Ne	U-Ne + cw			cm^{-1}
16730	0.05	0.02	$3s[3/2]_2$	$3p'[3/2]_1$	0.3
16996.5	0	0.1	$3s[3/2]_2$	$3p'[1/2]_1$	0.1

Table 2B Photoionization lines ascribed to neon wich correspond to two photon absorption transitions of neon. Except for the 16876.9 cm^{-1} line, the third stage of the process involves collision ionization rather than photoionization. Δ is the observed shift to the resonant level.

Wavenumber	Intensity		Starting level	Intermediate level	Δ
cm^{-1}	U-Ne	U-Ne + cw			cm^{-1}
16876.9	0.25	0.15	$3s[3/2]_2$	$4d'[5/2]_3$	0.3
17443.3	0	0.1	$3s'[1/2]_0$	$6s'[1/2]_0$	0
17877.6	0	0.1	$3s'[1/2]_1$	$6d'[3/2]_2$	0.4
19014.8	0	0.1	$3s[3/2]_2$	$9s[3/2]_2$	0.2
19465.4	0	0.1	$3s'[1/2]_0$	$12s'[1/2]_0$	0.2

Table 3. Uranium photoinization lines for which we could find an ABC, AB or A*B photoionization scheme. The lines marked with a D or a M were observed in beam experiments by Donohue *et al* [22] or Mago *et al* [10] respectively. Δ is the observed shift to the resonant level. Underlined J values are those supported by this work.

Wnb	Intensities			Starting level (J)	First excit. level A (J)	Δ	Second excit. level B (J)	Δ
cm^{-1}	U-Xe	U-Ne	+cw	cm^{-1}	cm^{-1}	cm^{-1}	cm^{-1}	cm^{-1}
16580.3	0.00	0.10	0.00	7864.2 (5)	24448.0 (5)	3.5	41024.7 (5)	0.1
16604.0	0.20	0.10	0.20	7326.1 (7)	23926.8 (8)	3.2	40534.3 (5,6,7)	0.2
16608.6	0.00	0.05	0.00	5988.1 (0)	22599.9 (1)	3.3	39205.2 (2,3,4)	0.1
16667.4	0.40	0.30	0.40	4275.7 (6)	20943.4 (6)	0.3	37610.9 (5,6,7)	0.4
16669.2	0.00	0.05	0.05	7864.2 (5)	24535.3 (5)	1.9	41202.8 (5,6,7)	0.2
16672.6	0.00	0.00	0.10	7864.2 (5)	24535.3 (5)	1.5	41209.4 (5)	0.0
16698.4	0.00	0.05	0.00	7326.1 (7)	24026.2 (6)	1.7	40722.3 (6,7,8)	0.6
16699.8	0.00	05	0.02	7326.1 (7)	24026.2 (6)	0.3	40725.3 (6)	0.4
16706.6	0.00	0.05	0.05	3868.5 (3)	20569.2 (4)	5.9	37281.9 (4,5,6)	0.2
16733.0	0.40	0.30	0.15	620.3 (5)	17361.9 (6)	8.6	34086.6 (5)	0.3
16744.8[D]	0.00	0.00	0.10	7326.1 (7)	24066.6 (7)	4.4	40815.3 (6,7)	0.4
16780.9[D]	0.00	0.00	0.10	7864.2 (5)	24650.4 (5)	5.3	41426.5 (5,6)	0.5
16802.4[D]	0.20	0.25	0.30	4275.7 (6)	21078.7 (5)	0.6	37881.2 (6,7)	07
16804.5	0.10	0.00	0.20	7864.2 (5)	24671.4 (6)	2.7	41472.9 (5,6,7)	0.3
16883.6[D]	0.00	0.10	0.10	7103.9 (3)	23987.5 (2)	0.0	40870.1 (3,4,5)	1.0
16900.6[D]	20.0	20.0	8.00	0.0 (6)	16900.4 (7)	0.2	33801.0 (6,7,8)	0.2
16905.2	0.00	0.02	0 .10	3800.8 (7)	20712.2 (8)	6.2	37611.1 (6,7,8)	0.1

Table 3. (suite)

Wnb cm^{-1}	Intensities U-Xe	U-Ne	+cw	Starting level (J) cm^{-1}	First excit. level A (J) cm^{-1}	Δ cm^{-1}	Second excit. level B (J) cm^{-1}	Δ cm^{-1}
16927.1	0.20	0.20	0.40	7005.5 (6)	23932.9 (5)	0.2	40859.7 (5)	0.0
16932.4[D]	0.00	0.02	0.10	7005.5 (6)	23932.9 (5)	5.1	40870.1 (3,4,5)	0.2
16938.5	0.00	0.00	0.10	6249.0 (6)	23197.0 (7)	9.5	40125.9 (6,7)	0.1
16945.1	0.00	0.00	0.05	6249.0 (6)	23197.0 (7)	2.9	40138.8 (5,6,7)	0.4
16947.8[D]	0.20	0.30	0.40	6249.0 (6)	23197.0 (7)	0.2	40144.9 (6)	0.3
16965.2[D]	0.00	0.00	0.10	6249.0 (6)	23212.5 (5)	1.7	40178.8 (5,6,7)	0.6
16985.7	0.00	0.00	0.10	4275.7 (6)	21265.1 (6)	3.7	38247.1 (6,7)	0.0
16987.1	0.00	0.00	0.10	4275.7 (6)	21265.1 (6)	2.3	38250.6 (5,6,7)	0.7
16992.2[D]	0.00	0.02	0.10	4275.7 (6)	21265.1 (6)	2.8	38260.1 (6,7,8)	0.0
17017.2	0.00	0.05	0.15	7191.7 (2)	24207.1 (3)	1.8	41225.9 (3,4,5)	0.2
17045.2	0.00	0.00	0.15	7864.2 (5)	24906.9 (6)	2.5	41954.1 (3,4,5)	0.5
17052.6[D]	0. 00	0.00	0.20	4275.7 (6)	21330.0 (5)	1.7	38381.0 (6,7)	0.1
17075.1[D]	0.00	0.15	0.15	7005.5 (6)	24082.4 (5)	1.7	41155.3 (5)	0.4
17081.8[D]	0.30	0.20	0.20	6249.0 (6)	23325.2 (5)	5.6	40412.3 (5,6)	0.3
17081.8[D]	0.30	0.20	0.20	7005.5 (6)	24082.4 (5)	8.0	41169.6 (5)	0.5
17081.8[D]	0.30	0.20	0.20	7103.9 (3)	24195.7 (4)	10.0	41489.5 (3,4,5)	0.2
17101.2	0.00	0.10	0.15	5762.1 (5)	22862.5 (6)	0.8	39964.3 (5,6,7)	0.2
17106.5	0.00	0.05	0.10	7326.1 (7)	24433.3 (6)	0.6	41539.3 (5,6,7)	0.2
17126.8	0.00	0.05	0.30	7326.1 (7)	24451.8 (8)	1.2	41579.8 (5,6,7)	0.1

Table 3. (suite)

Wnb	Intensities			Starting level (J)	First excit. level A (J)	Δ	Second excit. level B (J)	Δ
cm^{-1}	U-Xe	U-Ne	+cw	cm^{-1}	cm^{-1}	cm^{-1}	cm^{-1}	cm^{-1}
17143.0[D]	0.10	0.20	0.25	3800.8 (7)	20943.4 (6)	0.4	38087.0 (6,7)	0.2
17187.7	0.00	0.00	0.10	7005.5 (6)	24185.8 (7)	7.6	41380.7 (5,6,7)	0.2
17215.0	0.10	0.05	0.30	7005.5 (6)	24220.7 (5)	0.1	41435.6 (3,4,5)	0.1
17218.7	0.20	0.10	0.30	7005.5 (6)	24220.7 (5)	3.6	41443.1 (5)	0.2
17221.2[D,M]	0.30	0.50	0.50	5991.3 (4)	23212.5 (5)	0.0	40433.8 (6)	0.1
17260.1[M]	0.70	0.50	1.20	4275.7 (6)	21536.1 (5)	0.3	38796.1 (4,5,6)	0.2
17280.3	0.00	0.05	0.02	620.3 (5)	17893.9 (4)	6.8	35180.7 (5,6)	0.2
17281.7	0.00	0.10	0.10	6249.0 (6)	23534.4 (5)	3.7	40812.0 (6,7)	0.4
17286.8[M]	1.40	1.20	1.20	620.3 (5)	17908.2 (5)	1.1	35194.0 (6)	0.0
17299.1	0.00	0.15	0.40	6249.0 (6)	23543.5 (7)	4.6	40847.0 (6,7,8)	0.2
17300.0	0.00	0.10	0.02	5762.1 (5)	23069.7 (6)	7.7	40362.0 (6,7)	0.1
17308.8[M]	0.20	0.30	0.60	4275.7 (6)	21584.7 (6)	0.2	38893.8 (5,6,7)	0.5
17322.3	0.10	0.10	0.15	6249.0 (6)	23572.1 (6)	0.8	40893.5 (6)	0.1
17352.7	0.00	0.05	0.00	0.0 (6)	17361.9 (6)	9.2	34705.3 (5,6)	0.1
17359.0[M]	1.30	1.50	0.70	0.0 (6)	17361.9 (6)	2.9	34718.1 (6)	0.1
17360.9[M]	0.50	0.60	1.00	4275.7 (6)	21637.0 (5)	0.4	38997.5 (4,5,6)	0.0
17360.9[M]	0.50	0.60	1.00	0.0(6)	17361.9 (6)	1.0	34721.7 (5,6,7)	0.1
17373.2	0.00	0.20	0.00	0.0 (6)	17369.6 (5)	3.7	34746.3 (6)	0.1

Table 3. (suite)

Wnb	Intensities			Starting level (J)	First excit. level A (J)	Δ	Second excit. level B (J)	Δ
cm^{-1}	U-Xe	U-Ne	+cw	cm^{-1}	cm^{-1}	cm^{-1}	cm^{-1}	cm^{-1}
17439.3[M]	0.00	0.10	0.15	5991.3 (4)	23430.2 (4)	0.4	40870.1 (3,4,5)	0.2
17449.4	0.00	0.00	0.05	5991.3 (4)	23432.8 (5)	7.9	40890.3 (5,6,7)	0.2
17495.3[M]	0.10	0.05	0.10	5991.3 (4)	23486.7 (5)	0.1	40982.2 (4,5)	0.3
17530.2[M]	0.10	0.10	0.20	6249.0 (6)	23779.3 (7)	0.0	41309.4 (5,6)	0.0
17530.2[M]	0.10	0.10	0.20	7005.5 (6)	24535.3 (5)	0.5	42065.9 (4,5,6)	0.0
17608.6[M]	0.40	0.25	0.25	3800.8 (7)	21410.0 (8)	0.5	39017.9 (7,8,9)	0.1
17633.0[M]	1.10	0.70	0.60	620.3 (5)	18253.9 (6)	0.6	35886.8 (5,6)	0.5
17675.9[M]	0.10	0.02	0.02	3868.5 (3)	21545.2 (4)	0.8	39220.2 (3,4,5)	0.1
17677.8	0.00	0.00	0.10	5762.1 (5)	23432.8 (5)	7.1	41117.8 (4,5)	0.1
17717.0[M]	0.40	0.20	0.20	4275.7 (6)	21993.2 (6)	0.4	39710.2 (5,6,7)	0.5
17723.7[M]	0.10	0.10	0.10	5762.1 (5)	23486.7 (5)	0.9	41209.4 (5)	0.1
17735.4[M]	0.30	0.20	0.30	4453.4 (4)	22189.2 (3)	0.4	39924.2 (2,3,4)	0.0
17735.4[M]	0.30	0.20	0.30	7005.5 (6)	24741.2 (5)	0.3	42476.3 (4,5,6)	0.0
17743.3[M]	0.00	0.10	0.10	5991.3 (4)	23734.7 (4)	0.1	41478.0 (3,4,5)	0.1
17777.0[M]	0.10	0.05	0.10	6249.0 (6)	24026.2 (6)	0.2	41802.8 (5,6,7)	0.2
17782.9[M]	0.20	0.10	0.05	3800.8 (7)	21584.7 (6)	1.0	39366.7 (5,6,7)	0.1
17800.3	0.00	0.00	0.10	5762.1 (5)	23560.6 (4)	1.7	41362.7 (5)	0.0
17803.8[M]	0.00	0.00	0.15	5762.1 (5)	23560.6 (4)	5.2	41369.8 (5)	0.1
17805.8[M]	0.00	0.00	0.10	5762.1 (5)	23572.1 (6)	4.2	41373.3 (5,6)	0.4

Table 3. (suite)

Wnb	Intensities			Starting level (J)	First excit. level A (J)	Δ	Second excit. level B (J)	Δ
cm^{-1}	U-Xe	U-Ne	+cw	cm^{-1}	cm^{-1}	cm^{-1}	cm^{-1}	cm^{-1}
17810.5[M]	0.40	0.20	0.30	5762.1 (5)	23572.1 (6)	0.5	41383.1 (5)	0.0
17817.8[M]	0.00	0.10	0.20	6249.0 (6)	24066.6 (7)	0.3	41884.8 (6,7,8)	0.2
17901.2[M]	0.50	0.30	0.60	7005.5 (6)	24906.9 (6)	0.2	42808.3 (5,6,7)	0.4
17923.9[M]	0.50	0.20	0.30	4453.4 (4)	22377.8 (5)	0.4	40301.8 (4,5,6)	0.6
17955.9[M]	0.10	0.05	0.10	4453.4 (4)	22409.7 (3)	0.3	40365.9 (2,3,4)	0.7
17961.2[M]	0.20	0.10	0.20	3868.5 (3)	21830.4 (3)	0.7	39791.2 (2,3,4)	0.3
17966.0[M]	0.60	0.35	0.50	3800.8 (7)	21766.5 (6)	0.3	39732.7 (6,7,8)	0.1
17966.0[M]	0.60	0.35	0.50	3800.8 (7)	21768.0 (7)	1.1	39732.7 (6,7,8)	0.1
17969.5[M]	0.20	0.05	0.10	4453.4 (4)	22421.8 (5)	1.2	40392.3 (5,6)	0.1
17981.2[M]	0.30	0.10	0.20	3868.5 (3)	21849.5 (2)	0.1	39831.3 (1,2,3)	0.4
17981.2[M]	0.30	0.10	0.20	5991.3 (4)	23972.6 (4)	0.2	41953.4 (3,4,5)	0.3
17988.7[M]	0.30	0.20	0.20	620.3 (5)	18607.8 (4)	1.2	36597.9 (3,4,5)	0.2
18096.4	0.00	0.00	0.10	4275.7 (6)	22368.5 (7)	3.6	40468.4 (4,5,6)	0.1
18104.7	0.20	0.00	0.05	3868.5 (3)	21976.0 (4)	2.9	40077.9 (5,6,7)	0.0
18129.4	0.00	0.00	0.10	4453.4 (4)	22584.6 (4)	1.8	40713.0 (4,5)	0.8
18147.2	0.00	0.00	0.10	4275.7 (6)	22421.8 (5)	1.1	40569.8 (5)	0.3
18180.5	0.30	0.10	0.10	4453.4 (4)	22634.1 (4)	0.2	40814.4 (5)	0.0
18193.3	0.50	0.30	0.40	3800.8 (7)	21993.2 (6)	1.0	40187.1 (6)	0.3
18198.5	0.00	0.00	0.10	3800.8 (7)	21993.2 (6)	6.2	40197.9 (4,5,6)	0.1

Table 3. (suite)

Wnb	Intensities			Starting level (J)	First excit. level A (J)	Δ	Second excit. level B (J)	Δ
cm^{-1}	U-Xe	U-Ne	+cw	cm^{-1}	cm^{-1}	cm^{-1}	cm^{-1}	cm^{-1}
18200.2	0.00	0.05	0.10	3800.8 (7)	21993.2 (6)	7.9	40201.2 (5,6,7)	0.0
18234.5	0.00	0.05	0.15	4453.4 (4)	22691.5 (3)	3.6	40922.4 (4,5)	0.0
18304.0	0.10	0.05	0.05	4275.7 (6)	22582.7 (6)	3.0	40883.8 (5)	0.1
18357.2	1.50	0.60	0.90	4275.7 (6)	22633.2 (7)	0.3	40990.0 (5,6)	0.1
18439.4	0.10	0.00	0.00	4453.4 (4)	22891.7 (3)	1.1	41332.0 (4,5)	0.2
18479.0	0.50	0.20	0.25	4275.7 (6)	22754.1 (6)	0.7	41233.4 (5,6)	0.3
18503.8	0.10	0.00	0.05	620.3 (5)	19127.2 (4)	3.1	37627.7 (2,3,4)	0.2
18508.3	0.10	0.00	0.10	3800.8 (7)	22311.8 (6)	2.7	40817.3 (6,7,8)	0.1
18510.7	1.20	0.50	0.60	4275.7 (6)	22786.6 (5)	0.2	41297.1 (4,5)	0.0
18511.9	0.30	0.05	0.10	4275.7 (6)	22786.6 (5)	1.0	41299.2 (5)	0.3
18514.4	0.10	0.05	0.10	3800.8 (7)	22311.8 (6)	3.4	40829.7 (4,5)	0.1
18516.4	0.10	0.00	0.10	3800.8 (7)	22311.8 (6)	5.4	40833.6(5)	0.0
18567.7	0.60	0.30	0.30	3800.8 (7)	22368.5 (7)	0.1	40936.8 (6,7)	0.6
18575.4	1.10	0.60	0.50	620.3 (5)	19192.4 (4)	3.3	37771.2 (5,6,7)	0.1
18581.3	0.30	0.20	0.05	620.3 (5)	19192.4 (4)	9.2	37782.7 (5,6,7)	0.2
18636.4	0	0.1	0	4275.7 (6)	22918.6 (7)	6.5	41548.2 (5,6,7)	0.3
18658.7	0.00	0.05	0.05	3800.8 (7)	22464.3 (6)	4.8	41117.8 (4,5)	0.4
18666.3	0.30	0.20	0.30	3800.8 (7)	22464.3 (6)	2.8	41133.9 (4,5)	0.5
18714.3	0	0	0.2	3868.5 (3)	22584.6 (4)	1.8	41297.1 (4,5)	0.0

Table 3. (suite)

Wnb	Intensities			Starting level (J)	First excit. level A (J)	Δ	Second excit. level B (J)	Δ
cm^{-1}	U-Xe	U-Ne	+cw	cm^{-1}	cm^{-1}	cm^{-1}	cm^{-1}	cm^{-1}
18715.4	0.20	0.00	0.20	3868.5 (3)	22584.6 (4)	0.7	41299.2 (5)	0.1
18720.5	0.00	0.00	0.10	3868.5 (3)	22584.6 (4)	4.4	41309.4 (5,6)	0.1
18786.1	0.30	0.20	0.30	3800.8 (7)	22584.6 (4)	2.3	41373.3 (5,6)	0.3
18828.4	0.30	0.10	0.00	3800.8 (7)	22633.2 (7)	3.9	41457.4 (5,6,7)	0.2
18830.8	0.10	0.10	0.10	0.0 (6)	18839.3 (7)	8.5	37661.5 (6,7)	0.1
18834.9	0.70	0.40	0.40	3800.8 (7)	22633.2 (7)	2.6	41470.2 (5,6,7)	0.5
18835.5	0.00	0.20	0.00	3868.5 (3)	22700.4 (4)	3.6	41539.3 (5,6,7)	0.2
18836.1	0.80	0.40	0.40	3800.8 (7)	22634.1 (4)	2.8	41472.9 (5,6,7)	0.1
18840.5	0.30	0.10	0.05	0.0 (6)	18839.3 (7)	1.2	37681.5 (6,7,8)	0.5
18847.0	0.10	0.00	0.10	0.0 (6)	18839.3 (7)	7.7	37693.8 (6,7,8)	0.2
18853.4	0.35	0.20	0.30	620.3 (5)	19471.9 (5)	1.9	38326.6 (5,6,7)	0.5
18940.9	0.70	0.60	0.40	0.0 (6)	18932.8(5)	8.1	37881.2 (6,7)	0.6
18953.9	0.00	0.10	0.10	3800.8 (7)	22754.1 (6)	0.7	41709.0 (3,4,5)	0.4
19266.2	0.30	0.15	0.10	4275.7 (6)	23543.5 (7)	1.6	42808.3 (5,6,7)	0.2
19689.3	0	0.2	0.1	620.3 (5)	20311.6 (5)	1.9	39999.1 (5,6,7)	0.2
19694.3	0.00	0.10	0.20	620.3 (5)	20311.6 (5)	3.1	40008.7 (5,6,7)	0.2
19804.2	0.10	0.10	0.10	620.3 (5)	20420.5 (6)	4.0	40228.5 (6,7)	0.2
19950.3	0.30	0.70	0.25	620.3 (5)	20569.2 (4)	1.4	40520.8 (5)	0.1
20001.1	0.40	1.00	0.40	620.3 (5)	20621.3 (5)	0.1	40622.3 (5)	0.2

Table 3. (suite)

Wnb	Intensities			Starting level (J)	First excit. level A (J)	Δ	Second excit. level B (J)	Δ
cm^{-1}	U-Xe	U-Ne	+cw	cm^{-1}	cm^{-1}	cm^{-1}	cm^{-1}	cm^{-1}
20034.8	0.00	0.40	0.30	620.3 (5)	20661.5 (6)	6.4	40690.4 (5)	0.5
20038.2	0.10	0.40	0.10	620.3 (5)	20661.5 (6)	3.0	40696.8 (6)	0.1
20043.3	0.50	0.30	0.30	620.3 (5)	20661.5 (6)	2.1	40706.6 (6)	0.3
20100.2	0.55	0.40	0.40	620.3 (5)	20719.0 (4)	1.5	40820.5 (4,5,6)	0.2
20114.5	0.00	0.20	0.20	0.0 (6)	20114.3 (5)	0.2	40228.5 (6,7)	0.5
20139.2	0.00	0.25	0.00	0.0 (6)	20148.0 (5)	8.8	40278.0 (6,7,8)	0.4
20214.5	0.30	1.50	0.15	0.0 (6)	20218.8 (6)	4.3	40428.6 (5,6)	0.4
20217.1	0.90	2.50	0.50	0.0 (6)	20218.8 (6)	1.7	40433.8 (6)	0.4
20221.2	2.60	8.00	1.20	0.0 (6)	20218.8 (6)	2.4	40442.0 (6)	0.4
20318.9	0.50	0.30	0.15	0.0 (6)	20311.6 (5)	7.4	40637.9 (6,7)	0.1
20320.6	0.60	0.05	0.25	620.3 (5)	20943.4 (6)	2.5	41261.6 (4-5)	0.1
20323.6	1.30	2.20	0.80	620.3 (5)	20943.4 (6)	0.5	41267.1 (5)	0.4
20415.9	0.30	0.50	0.05	0.0 (6)	20420.5 (6)	4.6	40831.4 (6)	0.4
20421.0	2.40	5.00	1.20	0.0 (6)	20420.5 (6)	0.5	40841.8 (6,7)	0.2
20430.0	0.00	0.40	0.10	0.0 (6)	20420.5 (6)	9.5	40859.7 (5)	0.3
20451.9	0.20	0.40	0.00	620.3 (5)	21078.7 (5)	6.5	41523.7 (5,6,7)	0.4
20464.0	2.80	5.00	1.10	0.0 (6)	20464.5 (7)	0.5	40927.8 (6)	0.2

Table 4. Uranium photoionization lines which correspond to two photon transitions with J mixing on real levels neighboring the virtual intermediate state. Δ is the observed shift to the resonant level. Underlined J values are those supported by this work

Wnb	Intensities			Starting level (J)	Relay states (J)	Δ	Second excit. level (J)	Δ
cm^{-1}	U-Xe	U-Ne	+cw	cm^{-1}	cm^{-1}	cm^{-1}	cm^{-1}	cm^{-1}
16828.1	0	0.02	0.2	7005.5 (6)	23825.4 (4)	8.3	40661.9(6,7)	-0.2
					23842.0 (4)	8. 0		
16828.1	0	0.02	0.2	7103.9 (3)	23926.8 (8)	5.2	40760.0 (5,6,7)	0.1
					23932.9 (5)	-0.8		
16921.7	0	0.1	0	5988.1 (0)	22908.8 (2)	1.0	39831.3 (1,2,3)	0.2
					22918.6 (7)	8.8		
16923.3	0	0	0.1	7103.9 (3)	24022.1 (3)	5.2	40950.2 (5)	0.3
					24026.2 (6)	1.0		
16946.6	0	0.05	0.1	7645.6 (8)	24583.2 (2)	9.0	41539.3 (5,6,7)	-0.5
					24591.2 (2)	1.0		
17059.3	0	0.1	0.1	7103.9 (3)	24154.4 (2)	8.9	41222.7 (5)	-0.2
					24172.4 (6)	-9.2		
17181.8	0	0.05	0.10	7005.5.(6)	24185.8 (7)	1.5	41369.80(5)	0.7
					24195.7 (4)	-8.4		
17381.5[M]	0.2	0.2	0.4	5991.3 (4)	23364.8 (1)	8.0	40754.6 (6,7)	-0.3
					23375.5 (4)	-2.7		
					23378.8 (2)	-5.9		

Table 4 (suite)

Wnb	Intensities			Starting level (J)	Relay states (J)	Δ	Second excit. level (J)	Δ
cm^{-1}	U-Xe	U-Ne	+cw	cm^{-1}	cm^{-1}	cm^{-1}	cm^{-1}	cm^{-1}
17480.8	0	0	0.5	7103.9 (3)	24581.2 (8)	3.5	42065.9 (4,5,6)	-0.4
					24583.2 (2)	1.5		
					24591.2 (2)	-6.5		
17593.3	0.00	0.00	0.10	6249.0 (6)	23842.0 (4)	0.4	41435.60(3,4,5)	0.0
					23843.7 (9)	-1.4		
					23848.6 (7)	-6.3		
17603.7	0	0	0.1	5762.1 (5)	23364.8 (1)	1.0	40969.6 (5,6,7)	-0.1
					23375.5 (4)	-9.7		
18126.5	0.2	0.1	0.15	4453.4 (4)	22574.9 (2)	5.0	40706.6 (6)	-0.2
					22582.7 (6)	-2.7		
					22584.6 (4)	-4.7		
18258.3	0.1	0.05	0.05	0.0 (6)	18253.9 (6)	4.4	36516.2 (3,4,5)	0.4
					18260.5 (2)	-2.2		
18353.1	0.1	0.1	0.15	4275.7 (6)	22624.3 (3)	4.5	40982.2 (4,5)	-0.3
					22633.2 (7)	-4.4		
					22634.1 (4)	-5.3		
18363.5	0.1	0	0	4275.7 (6)	22633.2 (7)	6.1	41003.2 (4,5)	-0.5
					22634.1 (4)	5.1		
18611.8	0.1	0	0	3800.8 (7)	22409.6 (3)	3.0	41024.7 (5)	-0.3

Table 4 (suite)

Wnb	Intensities			Starting level (J)	Relay states (J)	Δ	Second excit. level (J)	Δ
cm^{-1}	U-Xe	U-Ne	+cw	cm^{-1}	cm^{-1}	cm^{-1}	cm^{-1}	cm^{-1}
					22421.8 (5)	-9.1		
18613.3	0.4	0.2	0.35	3800.8 (7)	22409.6 (3)	4.5	41027.1 (3,4,5)	0.3
					22421.8 (5)	-7.6		
19100.5	0.2	0.3	0.3	4275.7 (6)	23375.5 (4)	0.7	42476.3 (4,5,6)	0.4
					23378.7 (2)	-2.5		
19117.1	0	0	0.05	0.0(6)	19115.5 (3)	1.6	38233.8 (5,6,7)	0.4
					19119.8 (2)	-2.7		
20104.8	0.50	0.40	0.10	620.3 (5)	20719.0 (4)	6.1	40829.7 (4,5)	0.2
					20727.6 (1)	-2.5		

Table 5A. Uranium photoionization lines which correspond to tabulated emission lines falling on an odd level. The proposed new level on the second stage of the multiphoton process is thus odd. The lines marked with a D or a M were observed in beam experiments by Donohue *et al* [22] or Mago *et al* [10] respectively. Δ is the observed shift to the resonant level.

Wnb	Intensities			Starting level (J)	First excit. level (J)	Δ	Proposed new odd level (J)
cm^{-1}	U-Xe	U-Ne +cw		cm^{-1}	cm^{-1}	cm^{-1}	cm^{-1}
16607.8	0.00	0.00	0.05	8133.3(4)	24741.2(5)	0.2	41348.9(4-6)
16607.8	0.00	0.00	0.05	4453.4(4)	21062.3(3)	1.1	37669.0(2-4)
16613.5[D]	0.00	0.00	0.05	6249.0(6)	22862.5(6)	0.1	39476.0(5-7)
16616.3	0.00	0.00	0.20	5762.1(5)	22377.8(5)	0.6	38994.7(4-6)
16642.6[D]	0.00	0.05	0.00	5991.3(4)	22634.1(4)	0.2	39276.5(3-5)
16721.0	0.00	0.02	0.10	7103.9(3)	23825.4(4)	0.4	40545.9(3-5)
16741.3	0.40	0.20	0.10	620.3(5)	17361.9(6)	0.3	34102.9(5-7)
16783.5	0.30	0.25	0.30	3868.5(3)	20651.2(2)	0.8	37435.5(1-3)
16823.5	0.00	0.10	0.15	5762.1(5)	22584.6(4)	1.0	39409.1(3-5)
16860.3	0.00	0.10	0.10	3800.8(7)	20661.5(6)	0.4	37521.4(5-7)
16873.0	0.00	0.00	0.10	5762.1(5)	22634.1(4)	0.9	39508.1(3-5)
16873.0	0.00	0.00	0.10	7645.6(8)	24517.3(9)	1.3	41391.6(8-10)
16874.9	0.00	0.00	0.10	4453.4(4)	21330.0(5)	1.7	38203.2(4-6)
16875.9	0.20	0.02	0.00	4453.4(4)	21330.0(5)	0.7	38205.2(4-6)
16925.6	0.00	0.05	0.10	7191.7(2)	24118.3(3)	1.0	41042.9(2-4)
16925.6	0.00	0.05	0.10	7005.5(6)	23932.8(5)	1.7	40856.7(4-6)

Table 5A. (suite)

Wnb	Intensities			Starting level (J)	First excit. level (J)	Δ	Proposed new odd level (J)
cm^{-1}	U-Xe	U-Ne +cw		cm^{-1}	cm^{-1}	cm^{-1}	cm^{-1}
16936.5	0.00	0.05	0.10	8857.0(2)	25793.9(3)	0.4	42730.0(2-4)
16954.6[D]	0.00	0.00	0.10	4453.4(4)	21407.9(3)	0.2	38362.6(2-4)
17006.4	0.00	0.00	0.15	7326.1(7)	24333.8(7)	1.3	41338.9(6-8)
17050.0	0.00	0.02	0.05	7103.9(3)	24154.4(2)	0.4	41203.9(1-3)
17055.1[D]	0.00	0.05	0.20	4275.71(6)	21330.0(5)	0.8	38385.9(4-6)
17084.6	0.00	0.00	0.20	4453.4(4)	21536.8(3)	1.2	38622.6(2-4)
17091.9	0.10	0.05	0.05	4453.4(4)	21545.1(4)	0.2	386372(3-5)
17093.3[D]	0.10	0.20	0.30	5762.1(5)	22854.9(5)	0.5	39948.7(4-6)
17108.2	0.00	0.00	0.10	7326.1(7)	24433.3(6)	1.1	41542.5(5-7)
17118.2	0.00	0.05	0.02	8118.6(7)	25235.7(6)	1.1	42355.0(5-7)
17144.7	0.00	0.00	0.10	7864.2(5)	25009.7(6)	0.8	42153.6(5-7)
17150.7	0.00	0.02	0.10	4275.7(6)	21426.5(7)	0.1	38577.1(6-8)
17179.7	0.10	0.10	0.00	7005.5(6)	24185.8(7)	0.6	41364.9(6-8)
17195.5	0.10	0.00	0.10	3868.5(3)	21062.3(3)	1.6	38259.5(2-4)
17195.5	0.10	0.00	0.10	5991.3(4)	23186.9(4)	0.1	40382.3(3-5)
17196.4	0.10	0.15	0.10	5991.3(4)	23186.9(4)	0.8	40384.1(3-5)
17201.3	0.00	0.05	0.10	8857.0(2)	26058.9(3)	0.6	43259.6(2-4)
17228.1	0.00	0.00	0.20	7103.9(3)	24331.8(2)	0.3	41560.1(1-3)
17230.8	0.00	0.00	0.10	8118.6(7)	25349.0(6)	0.5	42580.2(5-7)

Table 5A. (suite)

Wnb	Intensities			Starting level (J)	First excit. level (J)	Δ	Proposed new odd level (J)
cm^{-1}	U-Xe	U-Ne +cw		cm^{-1}	cm^{-1}	cm^{-1}	cm^{-1}
17235.6	0.00	0.02	0.10	7326.1(7)	24560.4(7)	1.3	41797.3(6-8)
17255.5	0.00	0.00	0.10	7326.1(7)	24581.2(8)	0.4	41837.1(7-9)
17296.0	0.00	0.00	0.10	6249.0(6)	23543.5(7)	1.5	40841.0(6-8)
17313.6	0.20	0.20	0.40	7864.2(5)	25178.1(5)	0.3	42491.4(4-6)
17333.7	0.00	0.02	0.10	5991.3(4)	23325.2(5)	0.2	40658.7(4-6)
17338.9	0.00	0.00	0.30	8118.6(7)	25458.7(7)	1.2	42796.4(6-8)
17345.9	0.00	0.00	0.02	7103.9(3)	24449.4(4)	0.4	41795.7(3-5)
17345.9	0.00	0.00	0.02	7326.1(7)	24671.4(6)	0.6	42017.9(5-7)
17362.9[M]	0.40	0.60	0.70	4275.7(6)	21637.0 (5)	1.65	39001.5(4-6)
17364.1	0.10	0.20	0.20	3868.5(3)	21232.9(2)	0.3	38596.7(1-3)
17372.1	0.00	0.00	0.10	8857.0(2)	26227.9(1)	1.2	43601.2(0-0)
17378.3	0.00	0.10	0.10	5988.1(0)	23364.8(1)	1.6	40744.7(0-0)
17408.1	0.00	0.10	0.02	10069.2(7)	27477.6(8)	0.3	44885.4(7-9)
17444.4	0.00	0.00	0.05	8133.3(4)	25577.7(4)	0.0	43022.1(3-5)
17472.5	0.00	0.10	0.30	5991.3(4)	23464.2(3)	0.4	40936.3(2-4)
17580.5[M]	0.20	0.05	0.10	7326.1(7)	24906.9(6)	0.3	42487.1(5-7)
17683.8[M]	0.10	0.00	0.15	8878.5(3)	26562.3(4)	0.0	44246.1(3-5)
17708.9	0.10	0.10	0.10	8118.6(7)	25825.6(6)	2.0	43536.4(5-7)
17749.6	0.00	0.00	0.10	10069.2(7)	27818.5(8)	0.3	45568.4(7-9)

Table 5A. (suite)

Wnb cm^{-1}	Intensities U-Xe	U-Ne +cw		Starting level (J) cm^{-1}	First excit. level (J) cm^{-1}	Δ cm^{-1}	Proposed new odd level (J) cm^{-1}
17782.4	0.00	0.05	0.05	3800.8(7)	21584.7(6)	1.5	39365.6(5-7)
17794.0[M]	0.10	0.02	0.10	8857.0(2)	26650.4(2)	0.7	44445.0(1-3)
17804.8	0.00	0.00	0.10	10347.3(8)	28152.7(7)	0.5	45956.9(6-8)
17847.2	0.00	0.00	0.10	11403.5(4)	29250.5(4)	0.2	47097.9(3-5)
17864.3	0.00	0.00	0.20	10288.6(6)	28152.7(7)	0.3	46017.2(6-8)
17963.0	0.10	0.00	0.10	8878.5(3)	26840.8(4)	0.7	44804.5(3-5)
18003.0	0.10	0.05	0.00	7005.5(6)	25009.7(6)	1.2	43011.5(5-7)
18005.6	0.10	0.00	0.05	7005.5(6)	25009.7(6)	1.4	43016.7(5-7)
18023.3[M]	0.00	0.00	0.10	7326.1(7)	25349.0(6)	0.4	43372.7(5-7)
18026.6	0.30	0.10	0.20	7645.6(8)	25672.5(7)	0.2	43698.8(6-8)
18028.4	0.10	0.05	0.05	7326.1(7)	25672.5(7)	0.2	43382.9(6-8)
18057.0	0.20	0.20	0.25	7103.9(3)	25160.8(3)	0.1	43217.9(2-4)
18062.2	0.00	0.00	0.10	7326.1(7)	25388.9(8)	0.6	43450.5(7-9)
18063.3	0.20	0.10	0.30	5762.1(5)	23825.4(4)	0.0	41888.7(3-5)
18074.9	0.20	0.05	0.20	6249.0(6)	24322.9(6)	1.0	42398.8(5-7)
18074.9	0.20	0.05	0.20	7864.2(5)	25938.2(6)	0.9	44014.0(5-7)
18090.0	0.30	0.10	0.30	5991.3(4)	24082.4(5)	1.1	42171.3(4-6)
18093.6	0.10	0.05	0.10	7005.5(6)	25098.6(5)	0.5	43192.7(4-6)
18112.3	0.10	0.05	0.10	7864.2(5)	25975.7(4)	0.8	44088.8(3-5)

Table 5A. (suite)

Wnb	Intensities			Starting level (J)	First excit. level (J)	Δ	Proposed new odd level (J)
cm^{-1}	U-Xe	U-Ne +cw		cm^{-1}	cm^{-1}	cm^{-1}	cm^{-1}
18132.8	0.00	0.05	0.05	7326.1(7)	25458.7(7)	0.2	43591.7(6-8)
18155.9	0.20	0.10	0.20	8118.6(7)	26274.9(7)	0.3	44430.4(6-8)
18169.5	0.10	0.05	0.00	3868.5(3)	22038.0(4)	0.1	40207.5(3-5)
18171.4	0.30	0.20	0.30	5762.1(5)	23932.8(5)	0.6	42104.9(4-6)
18183.1	0.00	0.00	0.10	6249.0(6)	24433.3(6)	1.1	42615.2(5-7)
18186.7	0.10	0.10	0.10	4275.7(6)	22464.3(6)	1.9	40649.1(5-7)
18238.2	0.00	0.05	0.10	7864.2(5)	26103.7(6)	1.3	44340.6(5-7)
18240.2	0.00	0.10	0.10	7864.2(5)	26103.7(6)	0.7	44344.6(5-7)
18241.0	0.00	0.00	0.10	7864.2(5)	26103.7(6)	1.5	44346.2(5-7)
18251.0	0.00	0.00	0.15	10685.8(8)	28936.1(9)	0.7	47187.8(8-10)
18255.2	0.10	0.00	0.10	3800.8(7)	22056.3(6)	0.3	40311.2(5-7)
18261.8	0.10	0.10	0.30	7864.2(5)	26125.6(4)	0.4	44387.8(3-5)
18297.7	0.30	0.20	0.10	0.0(6)	18295.8(7)	1.9	36595.4(6-8)
18312.0	0.10	0.10	0.05	620.3(5)	18932.8(5)	0.4	37244.3(4-6)
18320.1	0.10	0.10	0.15	3868.5(3)	22189.2(3)	0.7	40508.7(2-4)
18335.4	0.10	0.05	0.15	8118.6(7)	26454.1(8)	0.1	44789.4(7-9)
18336.1	0.20	0.05	0.15	8118.6(7)	26454.1(8)	0.6	44790.8(7-9)
18341.3	0.00	0.05	0.00	7191.7(2)	25533.0(3)	0.1	43874.3(2-4)
18341.3	0.00	0.05	0.00	7864.2(5)	26207.3(4)	1.8	44546.8(3-5)

Table 5A. (suite)

Wnb	Intensities			Starting level (J)	First excit. level (J)	Δ	Proposed new odd level (J)
cm^{-1}	U-Xe	U-Ne +cw		cm^{-1}	cm^{-1}	cm^{-1}	cm^{-1}
18341.3	0.00	0.05	0.00	8878.5(3)	27219.7(3)	0.1	45561.1(2-4)
18404.8	0.20	0.10	0.00	0.0(6)	18406.5(5)	1.7	36809.6(4-6)
18451.4	0.10	0.10	0.10	7103.9(3)	25555.7(2)	0.3	44006.7(1-3)
18452.6	0.00	0.00	0.10	10069.2(7)	28523.1(7)	1.3	46974.4(6-8)
18453.4	0.10	0.02	0.02	7005.5(6)	25458.7(7)	0.2	43912.3(6-8)
18490.7	0.10	0.00	0.10	8878.5(3)	27370.1(4)	0.8	45859.9(3-5)
18527.1	0.20	0.15	0.30	7005.5(6)	25534.2(5)	1.6	44059.7(4-6)
18528.6	0.20	0.10	0.10	7005.5(6)	25534.2(5)	0.1	44062.7(4-6)
18543.6	0.10	0.10	0.10	5991.3(4)	24535.3(5)	0.4	43078.5(4-6)
18563.2	0.70	0.30	0.30	7645.6(8)	26208.8(7)	0.0	44772.0(6-8)
18578.3	0.10	0.10	0.10	8133.3(4)	26713.0(5)	1.5	45289.9(4-6)
18585.7	0.10	0.10	0.05	4275.7(6)	22862.5(6)	1.0	41447.1(5-7)
18590.0	0.10	0.05	0.30	11457.3(6)	30047.4(6)	0.1	48637.3(5-7)
18593.6	0.10	0.05	0.20	7326.1(7)	25918.1(8)	1.6	44513.3(7-9)
18622.0	0.30	0.20	0.30	5991.3(4)	24613.8(4)	0.4	43235.3(3-5)
18624.4	0.00	0.15	0.00	5991.3(4)	24613.8(4)	2.0	43240.1(3-5)
18627.2	0.10	0.05	0.05	8133.3(4)	26760.4(4)	0.1	45387.7(3-5)
18630.1	0.00	0.00	0.05	4453.4(4)	23082.3(4)	1.2	41713.6(3-5)
18634.0	0.10	0.05	0.10	6249.0(6)	24884.2(7)	1.1	43517.0(6-8)

Table 5A. (suite)

Wnb cm^{-1}	Intensities U-Xe	U-Ne	+cw	Starting level (J) cm^{-1}	First excit. level (J) cm^{-1}	Δ cm^{-1}	Proposed new odd level (J) cm^{-1}
18640.9	0.30	0.20	0.20	8118.6(7)	26758.9(7)	0.6	45400.4(6-8)
18670.6	0.10	0.20	0.20	5762.1(5)	24433.3(6)	0.6	43103.3(5-7)
18686.7	0.10	0.10	0.05	5762.1(5)	24449.4(4)	0.6	43135.5(3-5)
18686.7	0.10	0.10	0.05	5991.3(4)	24677.7(3)	0.3	43364.7(2-4)
18690.7	0.10	0.10	0.00	7103.9(3)	25793.9(3)	0.7	44485.3(2-4)
18696.4	0.10	0.02	0.10	7864.2(5)	26562.3(4)	1.7	45257.0(3-5)
18701.6	0.20	0.10	0.15	7864.2(5)	26566.9(6)	1.1	45267.4(5-7)
18706.0	0.20	0.10	0.10	3868.5(3)	22574.9(2)	0.4	41280.5(1-3)
18716.9	0.00	0.00	0.10	3868.5(3)	22584.6(4)	0.8	41302.3(3-5)
18733.6	0.40	0.10	0.10	4453.4(4)	23186.9(4)	0.1	41920.6(3-5)
18746.9	0.10	0.05	0.10	7645.6(8)	26391.3(7)	1.3	45139.4(6-8)
18759.2	0.00	0.10	0.00	0.0(6)	18759.2(6)	0.0	37518.4(5-7)
18759.2	0.00	0.10	0.00	4453.4(4)	23212.5(5)	0.1	41971.8(4-6)
18767.6	0.10	0.10	0.00	7864.2(5)	26631.4(5)	0.4	45399.4(4-6)
18768.5	0.00	0.20	0.00	7864.2(5)	26631.4(5)	1.3	45401.2(4-6)
18777.2	0.10	0.05	0.10	7326.1(7)	26103.7(6)	0.3	44880.5(5-7)
18781.7	0.90	0.30	0.40	3800.8(7)	22582.7(6)	0.1	41364.2(5-7)
18781.7	0.90	0.30	0.40	4275.7(6)	23057.7(7)	0.3	41839.1(6-8)
18790.8	0.10	0.05	0.15	10819.9(3)	29610.1(4)	0.6	48401.5(3-5)

Table 5A. (suite)

Wnb	Intensities			Starting level (J)	First excit. level (J)	Δ	Proposed new odd level (J)
cm^{-1}	U-Xe	U-Ne +cw		cm^{-1}	cm^{-1}	cm^{-1}	cm^{-1}
18843.1	0.00	0.00	0.10	16244.5(8)	35088.2(9)	0.6	53930.7(8-10)
18850.0	0.40	0.30	0.30	5762.1(5)	24613.8(4)	1.7	43462.1(3-5)
18851.5	0.50	0.20	0.30	5762.1(5)	24613.8(4)	0.2	43465.1(3-5)
18860.8	0.10	0.10	0.30	8118.6(7)	26979.3(8)	0.1	45840.2(7-9)
18866.0	0.00	0.10	0.00	7326.1(7)	26192.4(8)	0.3	45058.1(7-9)
18871.7	0.30	0.30	0.00	4453.4(4)	23325.2(5)	0.1	42196.8(4-6)
18882.8	0.20	0.20	0.20	3868.5(3)	22752.4(2)	1.1	41634.1(1-3)
18884.5	0.00	0.05	0.10	3868.5(3)	22752.4(2)	0.6	41637.5(1-3)
18885.7	0.20	0.20	0.20	3868.5(3)	22752.4(2)	1.8	41639.9(1-3)
18899.2	0.00	0.00	0.10	8857.0(2)	27757.9(3)	1.7	46655.4(2-4)
18900.3	0.20	0.10	0.20	5991.3(4)	24892.7(3)	1.1	43791.9(2-4)
18907.5	0.30	0.10	0.10	5762.1(5)	24671.4(6)	1.8	43577.1(5-7)
18920.6	0.30	0.10	0.20	4275.7(6)	23197.0(7)	0.7	42116.9(6-8)
18920.6	0.30	0.10	0.20	4453.4(4)	23375.5(4)	1.4	42294.6(3-5)
18922.5	0.20	0.05	0.00	4275.7(6)	23197.0(7)	1.2	42120.7(6-8)
18922.5	0.20	0.05	0.00	4453.4(4)	23375.5(4)	0.5	42298.4(3-5)
18930.1	0.1	0.2	0.02	0.0(6)	18932.8(5)	2.7	37860.2(4-6)
18930.1	0.1	0.2	0.02	620.3(5)	19552.5(4)	2.1	38480.5(3-5)
18931.5	2.90	2.70	1.00	0.0(6)	18932.8(5)	1.3	37863.0(4-6)

Table 5A. (suite)

Wnb	Intensities			Starting level (J)	First excit. level (J)	Δ	Proposed new odd level (J)
cm^{-1}	U-Xe	U-Ne +cw		cm^{-1}	cm^{-1}	cm^{-1}	cm^{-1}
18931.5	2.90	2.70	1.00	620.3(5)	19552.5(4)	0.7	38483.3(3-5)
18933.1	4.20	3.80	1.00	0.0(6)	18932.8(5)	0.3	37866.2(4-6)
18933.1	4.20	3.80	1.00	620.3(5)	19552.5(4)	0.9	38486.5(3-5)
18947.5	0.60	0.35	0.20	7326.1(7)	26274.9(7)	1.2	45221.1(6-8)
18957.0	0.00	0.00	0.10	13535.2(9)	32493.6(10)	1.4	51449.2(9-11)
18961.7	0.30	0.10	0.25	7645.6(8)	26608.5(7)	1.1	45569.0(6-8)
18962.3	0.10	0.00	0.00	7645.6(8)	26608.5(7)	0.5	45570.2(6-8)
18964.2	0.10	0.00	0.10	7645.6(8)	26608.5(7)	1.4	45574.0(6-8)
18968.0	0.10	0.00	0.05	8118.6(7)	27086.4(8)	0.2	46054.6(7-9)
18973.9	0.00	0.30	0.10	5991.3(4)	24966.6(3)	1.4	43939.1(2-4)
18974.8	0.00	0.00	0.10	5991.3(4)	24966.6(3)	0.5	43940.9(2-4)
18977.4	0.00	0.10	0.05	4453.4(4)	23432.8(5)	2.0	42408.2(4-6)
18980.1	0.00	0.05	0.00	4453.4(4)	23432.8(5)	0.7	42413.6(4-6)
18980.1	0.00	0.05	0.00	5762.1(5)	24741.2(5)	0.9	43722.3(4-6)
18984.6	0.00	0.05	0.10	6249.0(6)	25235.7(6)	2.1	44218.2(5-7)
18986.3	0.00	0.00	0.10	6249.0(6)	25235.7(6)	0.4	44221.6(5-7)
18989.3	0.20	0.30	0.15	3800.8(7)	22789.8(8)	0.3	41779.4(7-9)
19005.7	0.20	0.20	0.10	7645.6(8)	26652.1(8)	0.8	45657.0(7-9)
19009.7	0.00	0.10	0.00	4453.4(4)	23464.2(3)	1.1	42472.8(2-4)

Table 5A. (suite)

Wnb	Intensities			Starting level (J)	First excit. level (J)	Δ	Proposed new odd level (J)
cm^{-1}	U-Xe	U-Ne +cw		cm^{-1}	cm^{-1}	cm^{-1}	cm^{-1}
19020.2	0.00	0.00	0.05	7103.9(3)	26125.6(4)	1.5	45144.3(3-5)
19022.3	0.00	0.15	0.05	3868.5(3)	22891.7(3)	0.9	41913.1(2-4)
19028.1	0.10	0.10	0.10	7864.2(5)	26892.5(6)	0.2	45920.4(5-7)
19030.5	0.00	0.00	0.05	8118.6(7)	27150.5(8)	1.4	46179.6(7-9)
19034.5	0.00	0.00	0.05	4453.4(4)	23486.7(5)	1.2	42522.4(4-6)
19063.6	0.00	0.05	0.10	3800.8(7)	22862.5(6)	2.0	41928.0(5-7)
19070.8	0.00	0.20	0.10	3868.5(3)	22940.7(2)	1.4	42010.1(1-3)
19070.8	0.00	0.20	0.10	6249.0(6)	25319.3(5)	0.6	44390.6(4-6)
19077.8	0.00	0.00	0.10	5988.1(0)	25066.7(1)	0.8	44143.7(0-0)
19080.2	0.10	0.10	0.02	4453.4(4)	23534.4(5)	0.8	42613.8(4-6)
19080.2	0.10	0.10	0.02	5988.1(0)	25066.7(1)	1.6	44148.5(0-0)
19092.3	0.00	0.20	0.10	7005.5(6)	26098.5(7)	0.6	45190.1(6-8)
19098.4	0.30	0.10	0.00	6249.0(6)	25349.0(6)	1.5	44445.8(5-7)
19098.4	0.30	0.10	0.00	7005.5(6)	26103.7(6)	0.3	45202.3(5-7)
19103.5	0.00	0.05	0.05	5991.3(4)	25096.2(3)	1.4	44198.3(2-4)
19103.5	0.00	0.05	0.05	7103.9(3)	26208.0(3)	0.6	45310.9(2-4)
19107.2	0.40	0.45	0.20	4453.4(4)	23560.6(4)	0.0	42667.8(3-5)
19118.8	0.10	0.10	0.02	8133.3(4)	27252.4(5)	0.3	46370.9(4-6)
19120.1	0.00	0.02	0.10	7864.2(5)	26983.9(5)	0.4	46104.4(4-6)

Table 5A. (suite)

Wnb	Intensities			Starting level (J)	First excit. level (J)	Δ	Proposed new odd level (J)
cm^{-1}	U-Xe	U-Ne +cw		cm^{-1}	cm^{-1}	cm^{-1}	cm^{-1}
19146.2	0.30	0.30	0.10	5762.1(5)	24906.9(6)	1.4	44054.5(5-7)
19155.5	0.10	0.02	0.00	4275.7(6)	23432.8(5)	1.6	42586.7(4-6)
19156.5	0.00	0.00	0.20	4275.7(6)	23432.8(5)	0.6	42588.7(4-6)
19161.3	0.30	0.30	0.00	620.3(5)	19783.3(6)	1.7	38942.9(5-7)
19162.5	0.20	0.00	0.00	620.3(5)	19783.3(6)	0.5	38945.3(5-7)
19165.4	0.10	0.05	0.05	8878.5(3)	28044.4(3)	0.4	47209.3(2-4)
19168.2	0.10	0.10	0.10	5991.3(4)	25160.8(3)	1.3	44327.7(2-4)
19178.7	0.20	0.20	0.10	5762.1(5)	24940.5(4)	0.2	44119.5(3-5)
19195.7	0.00	0.10	0.10	6249.0(6)	25445.7(7)	1.0	44640.4(6-8)
19196.9	0.00	0.00	0.10	6249.0(6)	25445.7(7)	0.2	44642.8(6-8)
19201.0	0.00	0.00	0.05	11677.0(7)	30878.3(7)	0.3	50079.0(6-8)
19204.5	0.00	0.10	0.00	7005.5(6)	26208.8(7)	1.2	45414.5(6-8)
19206.9	0.00	0.05	0.00	620.3(5)	19826.7(6)	0.6	39034.1(5-7)
19210.3	0.00	0.00	0.10	5762.1(5)	24974.3(5)	1.9	44182.7(4-6)
19214.0	0.00	0.20	0.10	3868.5(3)	23082.3(4)	0.2	42296.5(3-5)
19214.0	0.00	0.20	0.10	6249.0(6)	25462.7(6)	0.4	44677.0(5-7)
19216.0	0.00	0.05	0.10	8133.3(4)	27349.7(5)	0.4	46565.3(4-6)
19220.4	0.00	0.25	0.20	7005.5(6)	26225.6(6)	0.4	45446.3(5-7)
19228.1	0.00	0.00	0.15	10255.0(5)	29484.2(5)	1.1	48711.2(4-6)

Table 5A. (suite)

Wnb	Intensities			Starting level (J)	First excit. level (J)	Δ	Proposed new odd level (J)
cm^{-1}	U-Xe	U-Ne +cw		cm^{-1}	cm^{-1}	cm^{-1}	cm^{-1}
19246.2	0.30	0.30	0.10	7103.9(3)	26349.0(4)	1.1	45596.3(3-5)
19252.7	0.00	0.10	0.00	5762.1(5)	25017.1(4)	2.3	44267.5(3-5)
19257.3	0.10	0.00	0.02	3800.8(7)	23057.7(7)	0.5	42315.4(6-8)
19261.2	0.20	0.20	0.10	8133.3(4)	27394.8(5)	0.3	46655.7(4-6)
19281.8	0.30	0.25	0.20	7005.5(6)	26287.6(6)	0.3	45569.1(5-7)
19287.1	0.00	0.10	0.02	7005.5(6)	26290.9(5)	1.8	45579.7(4-6)
19295.2	0.20	0.25	0.10	4275.7(6)	23572.1(6)	1.2	42866.1(5-7)
19300.2	0.00	0.00	0.10	7005.5(6)	26305.1(5)	0.6	45605.9(4-6)
19304.6	0.00	0.00	0.10	11633.2(5)	30936.7(5)	1.1	50242.4(4-6)
19308.2	0.00	0.00	0.20	8133.3(4)	27443.3(5)	1.8	46749.7(4-6)
19319.4	0.20	0.20	0.15	7326.1(7)	26645.6(7)	0.1	45964.9(6-8)
19325.2	0.00	0.05	0.02	7191.7(2)	26518.7(3)	1.8	45842.1(2-4)
19328.2	0.30	0.50	0.25	7191.7(2)	26518.7(3)	1.2	45848.1(2-4)
19332.0	0.00	0.05	0.10	11633.2(5)	30965.4(6)	0.2	50297.2(5-7)
19359.7	0.00	0.15	0.05	8118.6(7)	27477.6(8)	0.8	46838.0(7-9)
19370.8	0.00	0.00	0.10	4453.4(4)	23825.4(4)	1.1	43195.0(3-5)
19391.2	0.00	0.05	0.15	10685.8(8)	30077.1(8)	0.1	49468.2(7-9)
19397.5	0.20	0.30	0.40	7864.2(5)	27261.6(6)	0.2	46659.2(5-7)
19402.7	0.00	0.10	0.10	7864.2(5)	27267.3(5)	0.4	46669.6(4-6)

Table 5A. (suite)

Wnb	Intensities			Starting level (J)	First excit. level (J)	Δ	Proposed new odd level (J)
cm^{-1}	U-Xe	U-Ne +cw		cm^{-1}	cm^{-1}	cm^{-1}	cm^{-1}
19402.7	0.00	0.10	0.10	8118.6(7)	27521.1(6)	0.2	46924.0(5-7)
19405.3	0.10	0.10	0.10	3868.5(3)	23272.5(3)	1.3	42679.1(2-4)
19405.3	0.10	0.10	0.10	8133.3(4)	27538.0(3)	0.6	46943.9(2-4)
19413.5	0.00	0.10	0.00	8133.3(4)	27548.2(4)	1.4	46960.3(3-5)
19420.2	0.10	0.20	0.15	4453.4(4)	23873.3(3)	0.4	43293.8(2-4)
19421.1	0.10	0.00	0.00	4453.4(4)	23873.3(3)	1.3	43295.6(2-4)
19422.4	0.00	0.02	0.02	6249.0(6)	25672.5(7)	1.0	45093.8(6-8)
19424.5	0.00	0.02	0.10	6249.0(6)	25672.5(7)	1.1	45098.0(6-8)
19440.2	0.20	0.05	0.15	4275.7(6)	23715.3(6)	0.6	43156.1(5-7)
19440.2	0.20	0.05	0.15	7645.6(8)	27086.4(8)	0.6	46526.0(7-9)
19441.7	0.00	0.00	0.10	7645.6(8)	27086.4(8)	0.9	46529.0(7-9)
19487.1	0.00	0.10	0.30	7864.2(5)	27349.7(5)	1.7	46838.4(4-6)
19487.1	0.00	0.10	0.30	8118.6(7)	27605.8(6)	0.0	47092.8(5-7)
19491.0	0.00	0.02	0.10	10347.3(8)	29837.6(7)	0.7	49329.3(6-8)
19494.2	0.80	1.70	0.40	620.3(5)	20114.3(5)	0.2	39608.7(4-6)
19503.3	0.80	1.20	0.80	4275.7(6)	23779.3(7)	0.2	43282.3(6-8)
19503.3	0.80	1.20	0.80	7645.6(8)	27150.5(8)	1.6	46652.2(7-9)
19503.3	0.80	1.20	0.80	7864.2(5)	27366.6(6)	0.9	46870.8(5-7)
19504.6	0.20	0.20	0.20	4275.7(6)	23779.3(7)	1.0	43284.9(6-8)

Table 5A. (suite)

Wnb	Intensities			Starting level (J)	First excit. level (J)	Δ	Proposed new odd level (J)
cm^{-1}	U-Xe	U-Ne +cw		cm^{-1}	cm^{-1}	cm^{-1}	cm^{-1}
19504.6	0.20	0.20	0.20	7645.6(8)	27150.5(8)	0.3	46654.8(7-9)
19507.3	0.10	0.20	0.20	3868.5(3)	23378.7(2)	3.0	42883.1(1-3)
19514.0	0.00	0.02	0.10	10288.6(6)	29801.9(6)	0.7	49316.6(5-7)
19527.4	2.50	4.40	1.20	620.3(5)	20148.0(5)	0.3	39675.1(4-6)
19529.0	0.10	0.40	0.02	620.3(5)	20148.0(5)	1.3	39678.3(4-6)
19537.4	0.00	0.00	0.10	11457.3(6)	30994.8(6)	0.1	50532.1(5-7)
19542.0	0.10	0.30	0.15	5991.3(4)	25534.2(5)	0.9	45075.3(4-6)
19542.0	0.10	0.30	0.15	6249.0(6)	25791.6(6)	0.6	45333.0(5-7)
19547.7	0.00	0.00	0.10	8857.0(2)	28403.6(2)	1.1	47952.4(1-3)
19561.6	0.00	0.20	0.15	7005.5(6)	26566.9(6)	0.2	46128.7(5-7)
19562.6	0.00	0.02	0.20	7005.5(6)	26566.9(6)	1.2	46130.7(5-7)
19566.7	0.00	0.25	0.40	7326.1(7)	26892.5(6)	0.3	46459.5(5-7)
19575.8	0.00	0.20	0.00	6249.0(6)	25825.6(6)	0.7	45400.6(5-7)
19575.8	0.00	0.20	0.00	7864.2(5)	27440.7(4)	0.7	47015.8(3-5)
19591.7	0.00	0.15	0.20	10081.0(5)	29674.0(5)	1.3	49264.4(4-6)
19595.7	0.10	0.00	0.05	3868.5(3)	23464.2(3)	0.0	43059.9(2-4)
19599.3	2.30	4.40	1.70	620.3(5)	20218.8(6)	0.8	39818.9(5-7)
19602.0	0.00	0.00	0.10	7005.5(6)	26608.5(7)	1.0	46209.5(6-8)
19624.3	0.00	0.00	0.10	7005.5(6)	26631.4(5)	1.6	46254.1(4-6)

Table 5A. (suite)

Wnb	Intensities			Starting level (J)	First excit. level (J)	Δ	Proposed new odd level (J)
cm^{-1}	U-Xe	U-Ne +cw		cm^{-1}	cm^{-1}	cm^{-1}	cm^{-1}
19624.3	0.00	0.00	0.10	8133.3(4)	27757.9(3)	0.3	47381.9(2-4)
19628.4	0.10	0.20	0.25	4453.4(4)	24082.4(5)	0.6	43710.2(4-6)
19641.0	0.1	0.3	0	0.0(6)	19647.5(7)	6.5	39282.0(6-8)
19646.5	0.00	0.10	0.05	0.0(6)	19647.5(7)	1.0	39293.0(6-8)
19649.3	0.30	0.60	0.10	0.0(6)	19647.5(7)	1.8	39298.6(6-8)
19650.7	0.00	0.40	0.20	0.0(6)	19647.5(7)	3.2	39301.4(6-8)
19653.9	0.00	0.00	0.10	7326.1(7)	26979.3(8)	0.7	46633.9(7-9)
19655.0	0.00	0.10	0.10	7326.1(7)	26979.3(8)	1.8	46636.1(7-9)
19658.5	0.00	0.00	0.05	4275.7(6)	23932.8(5)	1.4	43592.7(4-6)
19658.5	0.00	0.00	0.05	8118.6(7)	27778.0(7)	0.9	47435.6(6-8)
19662.5	0.00	0.05	0.05	5991.3(4)	25655.3(4)	1.5	45316.3(3-5)
19664.7	0.00	0.10	0.10	4453.4(4)	24118.3(3)	0.1	43782.8(2-4)
19678.0	0.00	0.20	0.10	7645.6(8)	27324.5(7)	0.9	47001.6(6-8)
19684.3	0.10	0.20	0.20	7864.2(5)	27548.2(4)	0.3	47232.8(3-5)
19694.3	0.00	0.10	0.20	3868.5(3)	23560.6(4)	2.2	43257.1(3-5)
19699.7	0.00	0.10	0.20	8118.6(7)	27818.5(8)	0.2	47518.0(7-9)
19707.4	0.10	0.20	0.15	7005.5(6)	26713.0(5)	0.1	46420.3(4-6)
19730.7	0.00	0.10	0.10	10685.8(8)	30416.6(8)	0.1	50147.2(7-9)
19740.4	0.00	0.30	0.20	7864.2(5)	27605.8(6)	1.2	47345.0(5-7)

Table 5A. (suite)

Wnb	Intensities			Starting level (J)	First excit. level (J)	Δ	Proposed new odd level (J)
cm^{-1}	U-Xe	U-Ne +cw		cm^{-1}	cm^{-1}	cm^{-1}	cm^{-1}
19744.4	0.20	0.20	0.35	3800.8(7)	23543.5(7)	1.7	43289.6(6-8)
19750.3	0.40	0.60	0.40	4275.7(6)	24026.2(6)	0.2	43776.3(5-7)
19754.4	0.10	0.20	0.20	4453.4(4)	24207.1(3)	0.8	43962.2(2-4)
19754.4	0.10	0.20	0.20	7005.5(6)	26759.9(5)	0.1	46514.3(4-6)
19759.3	0.10	0.10	0.25	7326.1(7)	27086.4(8)	1.0	46844.7(7-9)
19767.6	0.30	0.40	0.45	8118.6(7)	27887.0(7)	0.8	47653.8(6-8)
19771.6	0.10	0.30	0.20	3800.8(7)	23572.1(6)	0.3	43344.0(5-7)
19771.6	0.10	0.30	0.20	3868.5(3)	23639.6(3)	0.5	43411.7(2-4)
19771.6	0.10	0.30	0.20	5762.1(5)	25534.2(5)	0.5	45305.3(4-6)
19773.7	0.10	0.10	0.15	5762.1(5)	25534.2(5)	1.6	45309.5(4-6)
19775.5	0.1	0.3	0.05	0.0(6)	19783.3(6)	7.8	39551.0(5-7)
19781.6	0.40	0.90	0.15	0.0(6)	19783.3(6)	1.7	39563.2(5-7)
19785.0	0.00	0.15	0.20	7005.5(6)	26791.7(6)	1.1	46575.5(5-7)
19792.3	0.10	0.20	0.10	4275.7(6)	24066.6(7)	1.4	43860.3(6-8)
19797.5	0.2	0.6	0.05	620.3(5)	20420.5(6)	2.7	40215.3(5-7)
19801.8	0.00	0.00	0.10	5991.3(4)	25793.9(3)	0.8	45594.9(2-4)
19815.4	0.00	0.10	0.10	5991.3(4)	25805.8(5)	0.9	45622.1(4-6)
19818.5	0.30	0.30	0.45	7864.2(5)	27682.2(5)	0.5	47501.2(4-6)
19827.4	0.00	0.20	0.00	0.0(6)	19826.7(6)	0.7	39654.8(5-7)

Table 5A. (suite)

Wnb	Intensities			Starting level (J)	First excit. level (J)	Δ	Proposed new odd level (J)
cm^{-1}	U-Xe	U-Ne +cw		cm^{-1}	cm^{-1}	cm^{-1}	cm^{-1}
19848.8	0.10	0.40	0.15	6249.0(6)	26098.5(7)	0.6	45946.6(6-8)
19855.0	0.00	0.10	0.00	6249.0(6)	26103.7(6)	0.4	45959.0(5-7)
19858.6	0.10	0.15	0.25	7103.9(3)	26962.3(4)	0.3	46821.1(3-5)
19868.0	0.00	0.20	0.20	8878.5(3)	28745.6(4)	0.9	48614.5(3-5)
19877.1	0.5	1.7	0.1	0.0(6)	19885.5(7)	8.4	39754.2(6-8)
19884.7	3.50	4.30	1.60	0.0(6)	19885.5(7)	0.8	39769.4(6-8)
19887.5	0.20	0.20	0.20	3868.5(3)	23755.6(2)	0.4	43643.5(1-3)
19887.5	0.20	0.20	0.20	7005.5(6)	26892.5(6)	0.5	46780.5(5-7)
19889.9	0.00	0.10	0.15	7864.2(5)	27753.1(4)	1.0	47644.0(3-5)
19897.0	0.30	0.20	0.30	4275.7(6)	24172.4(6)	0.3	44069.7(5-7)
19903	0.7	2.1	0.25	620.3(5)	20525.4(5)	2.1	40426.3(4-6)
19909.0	0.00	0.05	0.10	4275.7(6)	24185.8(7)	1.1	44093.7(6-8)
19914.7	0.10	0.02	0.15	3800.8(7)	23715.3(6)	0.2	43630.2(5-7)
19914.7	0.10	0.02	0.15	5991.3(4)	25906.1(5)	0.1	45820.7(4-6)
19945.2	0.20	0.40	0.30	4275.7(6)	24220.7(5)	0.3	44166.1(4-6)
19948.4	0.10	0.10	0.02	620.3(5)	20569.2(4)	0.5	40517.1(3-5)
19956.7	0.00	0.20	0.10	7103.9(3)	27060.8(4)	0.2	47017.3(3-5)
19961.1	0.00	0.02	0.20	6249.0(6)	26208.8(7)	1.3	46171.2(6-8)
19966.3	0.10	0.20	0.40	10081.0(5)	30047.4(6)	0.1	50013.6(5-7)

Table 5A. (suite)

Wnb	Intensities			Starting level (J)	First excit. level (J)	Δ	Proposed new odd level (J)
cm^{-1}	U-Xe	U-Ne +cw		cm^{-1}	cm^{-1}	cm^{-1}	cm^{-1}
19970.7	0.20	0.40	0.40	5991.3(4)	25961.7(3)	0.3	45932.7(2-4)
19976.3	0.10	0.30	0.20	3800.8(7)	23779.3(7)	2.1	43753.4(6-8)
19983.4	0.20	0.40	0.40	5991.3(4)	25975.7(4)	1.0	45958.1(3-5)
19989.0	0.00	0.10	0.40	8118.6(7)	28107.6(8)	0.0	48096.6(7-9)
19993.7	0.00	0.00	0.10	4453.4(4)	24448.0(5)	0.9	44440.8(4-6)
19995.2	0.00	0.20	0.15	4453.4(4)	24449.4(4)	0.8	44443.8(3-5)
20007.6	0.00	0.10	0.30	10069.2(7)	30077.1(8)	0.3	50084.4(7-9)
20018.2	0.00	0.02	0.30	10347.3(8)	30365.4(7)	0.2	50383.7(6-8)
20026.6	0.00	0.40	0.40	6249.0(6)	26274.9(7)	0.8	46302.2(6-8)
20028.1	0.00	0.00	0.30	7191.7(2)	27219.7(3)	0.1	47247.9(2-4)
20033.0	0.00	0.02	0.10	8118.6(7)	28152.7(7)	1.0	48184.6(6-8)
20049.8	0.40	0.30	0.10	3800.8(7)	23848.6(7)	2.0	43900.4(6-8)
20054.3	0.35	0.20	0.10	5762.1(5)	25818.2(4)	1.8	45870.7(3-5)
20058.1	0.20	0.40	0.35	4275.7(6)	24333.8(7)	0.0	44391.9(6-8)
20061.1	0.00	0.00	0.30	8133.3(4)	28194.3(4)	0.1	48255.5(3-5)
20065.3	0.00	0.02	0.10	7005.5(6)	27072.4(6)	1.6	47136.1(5-7)
20067.0	0.00	0.00	0.05	7005.5(6)	27072.4(6)	0.1	47139.5(5-7)
20068.0	0.00	0.02	0.05	7005.5(6)	27072.4(6)	1.1	47141.5(5-7)
20078.2	0.00	0.00	0.10	7864.2(5)	27941.3(6)	1.2	48020.6(5-7)

Table 5A. (suite)

Wnb cm^{-1}	Intensities U-Xe	U-Ne +cw		Starting level (J) cm^{-1}	First excit. level (J) cm^{-1}	Δ cm^{-1}	Proposed new odd level (J) cm^{-1}
20080.4	0.20	0.40	0.50	4453.4(4)	24535.3(5)	1.5	44614.2(4-6)
20080.4	0.20	0.40	0.50	8133.3(4)	28213.6(5)	0.1	48294.1(4-6)
20102.1	0.45	0.40	0.25	3868.5(3)	23972.6(4)	2.0	44072.7(3-5)
20109.1	0.00	0.20	0.40	10069.2(7)	30178.2(7)	0.1	50287.4(6-8)
20110.5	0.00	0.00	0.20	7864.2(5)	27972.8(5)	1.9	48085.2(4-6)
20122.1	0.00	0.00	0.30	11677.0(7)	31798.5(7)	0.7	51921.2(6-8)
20126.8	0.80	0.80	0.70	3800.8(7)	23926.8(8)	0.8	44054.4(7-9)
20142.7	0.30	0.60	0.90	6249.0(6)	26391.3(7)	0.5	46534.4(6-8)
20147.1	0.00	0.00	0.30	10987.6(6)	31134.9(6)	0.2	51281.8(5-7)
20155.3	0.00	0.00	0.20	8118.6(7)	28272.5(6)	1.4	48429.2(5-7)
20159.0	0.10	0.40	0.40	4275.7(6)	24433.3(6)	1.4	44593.7(5-7)
20159.0	0.10	0.40	0.40	4453.4(4)	24613.8(4)	1.3	44771.4(3-5)
20172.8	0.40	0.60	0.50	4275.7(6)	24448.0(5)	0.5	44621.3(4-6)
20172.8	0.40	0.60	0.50	7645.6(8)	27818.5(8)	0.0	47991.2(7-9)
20176.7	0.20	0.40	0.50	5762.1(5)	25938.2(6)	0.5	46115.5(5-7)
20223.5	0.10	0.20	0.30	8133.3(4)	28355.4(5)	1.3	48580.3(4-6)
20250.8	0.10	0.30	0.20	5991.3(4)	26241.8(3)	0.3	46492.9(2-4)
20250.8	0.10	0.30	0.20	7864.2(5)	28114.8(5)	0.2	48365.8(4-6)
20257.8	0.00	0.05	0.10	4275.7(6)	24535.3(5)	1.8	44791.3(4-6)

Table 5A. (suite)

Wnb	Intensities			Starting level (J)	First excit. level (J)	Δ	Proposed new odd level (J)
cm^{-1}	U-Xe	U-Ne +cw		cm^{-1}	cm^{-1}	cm^{-1}	cm^{-1}
20261.5	0.20	0.30	0.30	7005.5(6)	27267.3(5)	0.2	47528.5(4-6)
20265.3	0.10	0.20	0.30	3800.8(7)	24066.6(7)	0.4	44331.4(6-8)
20265.3	0.10	0.20	0.30	7103.9(3)	27370.1(4)	0.8	47634.5(3-5)
20284.4	0.50	0.70	1.00	4275.7(6)	24560.4(7)	0.3	44844.5(6-8)
20296.9	0.00	0.02	0.05	10069.2(7)	30365.4(7)	0.7	50663.0(6-8)
20304.4	0.10	0.20	0.30	5762.1(5)	26066.7(5)	0.2	46370.9(4-6)
20317.3	0.00	0.00	0.05	8118.6(7)	28435.9(7)	0.0	48753.2(6-8)
20331.6	0.20	0.00	0.20	8118.6(7)	28451.1(8)	0.8	48781.8(7-9)
20359.1	0.00	0.15	0.15	6249.0(6)	26608.5(7)	0.4	46967.2(6-8)
20363.4	0.20	0.40	0.35	5762.1(5)	26125.6(4)	0.1	46488.9(3-5)
20371.0	0.10	0.20	0.35	3800.8(7)	24172.4(6)	0.5	44542.8(5-7)
20383.7	0.10	0.00	0.05	3800.8(7)	24185.8(7)	1.3	44568.2(6-8)
20393.0	0.00	0.00	0.10	3868.5(3)	24263.1(4)	1.6	44654.5(3-5)
20428.4	0.00	0.00	0.10	8133.3(4)	28562.6(5)	0.9	48990.1(4-6)
20439.9	0.10	0.10	0.20	4453.4(4)	24892.7(3)	0.6	45333.2(2-4)
20453.8	0.20	0.30	0.20	5991.3(4)	26445.0(5)	0.1	46898.9(4-6)
20460.1	0.00	0.20	0.02	620.3(5)	21078.7(5)	1.7	41540.5(4-6)
20470.4	0.10	0.10	0.10	7005.5(6)	27475.5(7)	0.4	47946.3(6-8)

Table 5B. Uranium photoionization lines which correspond to tabulated emission lines falling on an even level. The proposed new level on the second stage of the multiphoton process is thus even. Δ is the observed shift to the resonant level.

Wnb.	Intensities			Starting level (J)	First excit. level (J)	Δ	Proposed new even level (J)
cm^{-1}	U-Xe	U-Ne +cw		cm^{-1}	cm^{-1}	cm^{-1}	cm^{-1}
16643.3	0.00	0.10	0.20	7020.7(4)	23663.6(3)	0.4	40307.3(2-4)
16731.8	0.00	0.10	0.10	7020.7(4)	23753.1(3)	0.6	40484.3(2-4)
16887.3	0.00	0.10	0.10	7020.7(4)	23908.9(3)	0.9	40795.3(2-4)
16953.3	0.20	0.15	0.15	7020.7(4)	23973.2(3)	0.8	40927.3(2-4)
17050.0	0.00	0.02	0.05	10051.3(5)	23973.2(3)	0.8	44151.3(2-4)
17248.5	0.00	0.00	0.10	7020.7(4)	24267.7(3)	1.6	41517.7(2-4)
17290.0	0.00	0.00	0.20	7020.7(4)	24311.1(4)	0.4	41600.7(3-5)
17479.0	0.00	0.00	0.05	7020.7(4)	24499.9(3)	0.2	41978.7(2-4)
17516.4	0.00	0.05	0.00	10051.3(5)	27567.9(5)	0.2	45084.1(4-6)
17518.9	0.00	0.00	0.05	7020.7(4)	24539.2(5)	0.5	42058.5(4-6)
18067.4	0.00	0.00	0.15	10051.3(5)	28119.4(5)	0.7	46186.1(4-6)
20073.3	0.00	0.00	0.10	7020.7(4)	27093.2(6)	0.8	47167.3(5-7)
20162.9	0.10	0.20	0.20	7020.7(4)	27184.2(5)	0.6	47346.5(4-6)
20240.6	0.00	0.15	0.10	7020.7(4)	27262.2(4)	0.9	47501.9(3-5)

Table 6. Observed photoionization lines which we could not interpret according to the rules stated in this paper. The lines marked with a D or a M were observed in beam experiments by Donohue *et al* [22] or Mago *et al* [10] respectively

Wnb	Intensities			Wnb	Intensities		
cm^{-1}	U-Xe	U-Ne	+cw	cm^{-1}	U-Xe	U-Ne	+cw
16597.6	0	0.05	0.1	16795.7	0	0	0.1
16619.5	0	0	0.05	16811.2	0.1	0.1	0.05
16648.9	0	0	0.1	16933.2	0	0.05	0.05
16677.4	0	0	0.1	16950.4	0	0	0.15
16681.9	0	0	0.15	16957.2	0	0.02	0.1
16682.8	0	0.02	0.2	16978.5	0	0.1	0.1
16687.8	0	0.05	0	17012.5	0	0.05	0.2
16717.8	0	0.02	0.1	17038.6	0	0	0.15
16723.8	0	0.05	0.3	17061.9	0	0	0.5
16727.8[D]	0	0.1	0.1	17063.7	0	0	0.3
16746.3	0	0.02	0.1	17070	0	0.2	0.1
16749.2	0	0.1	0.1	17079.9	0	0	0.1
16750.3	0	0	0.05	17089	0.1	0.02	0.02
16756.2	0	0.1	0.02	17098.1	0	0	0.1
16772.2	0	0.02	0.1	17123	0	0.05	0.05
16778.3	0	0	0.1	17130.3	0	0.1	0.05
16792.1	0	0	0	17132.5	0	0.1	0.02

Table 6. (suite)

Wnb	Intensities			Wnb	Intensities		
cm^{-1}	U-Xe	U-Ne	+cw	cm^{-1}	U-Xe	U-Ne	+cw
17146.5	0.1	0.02	0.05	17386.7	0	0.1	0
17153.5	0	0	0.2	17391.4	0	0	0.1
17171.7[D]	0	0.05	0.1	17392.8	0	0	0.1
17190.2	0	0	0.1	17398.8	0	0	0.2
17224.9	0	0	0.1	17404.8	0	0	0.1
17250.2	0	0.05	0.1	17414.7	0	0.05	0.15
17253	0	0.05	0.02	17445.4	0	0	0.05
17258	0	0.05	0.1	17446.5	0	0	0.05
17268.6	0	0.1	0	17448.2	0	0	0.1
17277.7	0	0	0.1	17453	0.1	0.02	0.15
17303[M]	0	0.05	0.02	17475.3	0	0	0.1
17328.1	0	0.1	0	17477.7	0.0	0.0	0.05
17329.5	0.1	0.2	0.2	17685[M]	0.1	0	0.1
17343.9	0.1	0.2	0.3	17692.6	0	0	0.1
17347.4	0	0	0.2	17699[M]	0.1	0.4	0.4
17350.7	0	0.05	0.05	17700.7[M]	0.1	0	0.1
17355.4	0.1	0	0.15	17726.2	0	0.05	0.1
17356.3	0	0.1	0	17746.6	0	0	0.1
17382.7	0.1	0	0.3	17748.8	0.1	0.1	0.1

Table 6. (suite)

Wnb	Intensities			Wnb	Intensities		
cm^{-1}	U-Xe	U-Ne	+cw	cm^{-1}	U-Xe	U-Ne	+cw
17813.6[M]	0	0	0.1	18073.6	0.1	0	0
17830[M]	0.1	0.05	0.05	18087.7	0	0	0.1
17831.5[M]	0.1	0.05	0.1	18123.2	0.1	0.05	0
17845.4	0	0.05	0.1	18136.5	0	0	0.1
17851.9	0.1	0.05	0.05	18141.3	0.1	0.1	0.1
17856.6	0	0	0.15	18177.4	0.7	0.3	0.3
17897.5	0	0	0.1	18204.	0.1	0	0
17907.2[M]	0.1	0	0	18215.7	0.05	0.05	0
17948.4	0	0	0.1	18218.2	0.1	0.05	0
17977.7	0	0	0.05	18264.4	0.1	0	0.1
17982.8[M]	0.1	0.05	0.02	18265.9	0.1	0	0
17986.2	0	0.05	0.1	18269.4	0.1	0	0
18011.8	0	0	0.1	18272.1	0	0.05	0.05
18014.1	0	0	0.1	18274.6	0	0	0.1
18017.6	0.1	0	0.1	18287.2	0	0	0.05
18020.1	0	0	0.1	18295	0.2	0.1	0.15
18033.9	0	0.1	0.1	18305.9	0.2	0	0
18046	0.1	0	0.15	18314.9	0.1	0.1	0.1
18072	0.05	0	0.1	18316.8	0.1	0	0

Table 6. (suite)

Wnb	Intensities			Wnb	Intensities		
cm^{-1}	U-Xe	U-Ne	+cw	cm^{-1}	U-Xe	U-Ne	+cw
18326	0.1	0.05	0	18497.7	0.1	0.1	0.15
18327.4	0.1	0	0	18500.5	0.1	0.05	0.05
18345.8	0.1	0.1	0.2	18532.1	0.3	0.15	0.1
18347.6	0.1	0.05	0	18538.5	0	0	0.2
18360.6	0.1	0	0	18550.9	0.1	0.1	0.05
18366.2	0.1	0.1	0	18556.6	0	0	0.1
18370.3	0.1	0.05	0	18560.8	0.8	0.4	0.6
18383	0	0	0.05	18572.4	0	0.1	0
18403.3	0.1	0	0	18586.6	0	0.15	0
18411.7	0.3	0.2	0.3	18599.1	0.2	0	0
18418.8	0.1	0.05	0.15	18607	0.1	0	0.1
18420	0	0	0.2	18615.2	0.1	0	0.15
18441.6	0.1	0.1	0.1	18619.1	0.2	0.1	0.15
18444.7	0.1	0	0.2	18642.4	0	0.25	0
18448.2	0.2	0.1	0.2	18646.4	0	0.2	0
18448.9	0.1	0	0	18654.3	0	0.1	0.05
18472.6	0.1	0	0	18676.9	0.1	0.05	0.1
18474	0.1	0	0	18678.9	0	0	0.1
18475.9	0.1	0.1	0	18682.6	0	0.02	0.1

Table 6. (suite)

Wnb	Intensities			Wnb	Intensities		
cm^{-1}	U-Xe	U-Ne	+cw	cm^{-1}	U-Xe	U-Ne	+cw
18692.6	0.2	0.15	0.1	18805.7	0.1	0	0
18693.2	0	0.2	0	18811.9	0.1	0.4	0.1
18693.2	0	0.2	0	18822.9	0.4	0.2	0.15
18709.2	0	0.15	0	18853.4	0.35	0.2	0.3
18712.1	0	0.05	0.1	18855	0.15	0.05	0.1
18719.5	0	0.1	0	18859.7	0	0.6	0
18725.3	0.2	0.2	0.2	18862.1	0.1	0.1	0
18728.6	0.1	0.02	0	18864.3	0.05	0	0
18730.8	0	0.2	0	18870.6	0.2	0	0
18737.9	0	0	0.1	18875.9	0.1	0	0.05
18739.6	0.05	0.02	0.1	18878.5	0.1	0.05	0
18742.1	0	0.2	0	18880.4	0	0.1	0
18743.1	0	0	0.1	18888.4	0.4	0.3	0.4
18761.3	0.4	0.2	0.2	18891.7	0.3	0.3	0.2
18763.9	0.2	0.2	0.1	18894	0.1	0.1	0.15
18784	0	0.1	0.1	18904	0	0	0.1
18794	0.2	0.1	0.02	18919.3	0	0.05	0.15
18799.8	0.1	0.1	0.1	18928.7	0	0.2	0
18803.3	0.1	0	0	18937.1	0	0.1	0

Table 6. (suite)

Wnb	Intensities			Wnb	Intensities		
cm^{-1}	U-Xe	U-Ne	+cw	cm^{-1}	U-Xe	U-Ne	+cw
18941.4	0.5	0.2	0.1	19151.5	0	0.1	0
18969	0.1	0	0.2	19153.5	0	0.1	0
18971.9	0.1	0	0	19159.9	0	0.05	0
18992.4	0	0.1	0	19164.1	0	0.1	0
18995.7	0	0.2	0	19176.7	0	0.05	0
19002.2	0	0	0.1	19185.2	0	0.05	0.1
19013	0	0	0.1	19190.2	0	0.1	0.1
19016	0	0.05	0.1	19199.3	0.1	0.05	0
19035.8	0.1	0.05	0.1	19223.4	0	0.05	0.1
19038.1	0	0.1	0	19230.2	0	0.1	0
19041	0	0.05	0	19237	0	0.1	0.1
19045.3	0	0.1	0.05	19238.7	0	0.1	0
19057.3	0	0.2	0	19272.1	0	0.1	0
19075.3	0.1	0.05	0	19274.2	0	0	0.2
19083.5	0	0.05	0	19292.3	0	0	0.1
19122.9	0	0.05	0.02	19305.5	0	0.1	0
19129.1	0.1	0	0.1	19337.9	0	0.02	0.1
19134.5	0	0.02	0.1	19346.8	0	0	0.1
19142.2	0	0	0.1	19351.9	0	0.1	0

Table 6. (suite)

Wnb	Intensities			Wnb	Intensities		
cm^{-1}	U-Xe	U-Ne	+cw	cm^{-1}	U-Xe	U-Ne	+cw
19353.4	0	0	0.1	19569	0	0.1	0
19365.7	0	0.1	0.15	19577.8	0	0.2	0
19367.5	0	0.1	0.05	19581.6	0	0	0.25
19373.2	0	0.05	0.05	19584.8	0	0	0.15
19382.8	0	0	0.1	19589.8	0	0.1	0.2
19387.8	0	0.1	0	19605.7	0	0.1	0
19426.9	0	0.1	0.2	19609.1	0	0.1	0.25
19427.6	0.1	0	0	19610.7	0.1	0.1	0.05
19434.4	0	0	0.25	19616.1	0	0	0.1
19436.9	0	0.2	0.1	19620.9	0	0.1	0.1
19458.6	0.3	0.3	0.3	19629.6	0	0.1	0
19462.3	0	0	0.1	19634.1	0	0.1	0.02
19475.3	0	0	0.2	19642.7	0	0	0.05
19492.3	0.2	0	0	19644.2	0.3	0.8	0.05
19499.5	0	0	0.1	19660.1	0	0	0.05
19502.1	0.1	0	0	19672.2	0.1	0.25	0.05
19522.5	0	0	0.1	19674.5	0	0.05	0.05
19533.2	0	0.05	0.05	19686.8	0	0	0.05
19556.6	0	0.15	0.2	19696.8	0	0	0.1

Table 6. (suite)

Wnb	Intensities			Wnb	Intensities		
cm^{-1}	U-Xe	U-Ne	+cw	cm^{-1}	U-Xe	U-Ne	+cw
19703.2	0	0	0.1	19828.8	0.1	0	0.1
19705.1	0.1	0.2	0.1	19832.5	0	0	0.1
19709.3	0	0.1	0	19838.9	0	0.2	0.35
19715.4	0	0	0.05	19843.9	0	0.05	0.1
19719	0.1	0.2	0.2	19845.5	0.1	0.3	0.1
19720.9	0	0	0.2	19852	0.1	0.05	0
19726.5	0	0.2	0.2	19856.8	0	0.15	0
19741.1	0.2	0	0.02	19860.9	0.1	0.02	0.1
19743.7	0.2	0	0	19862.6	0.2	0.3	0.3
19746.2	0	0.02	0.15	19870.8	0	0.05	0.15
19763.5	0	0.2	0.1	19880.1	0	0.5	0.35
19764.1	0.1	0	0	19893.1	0.3	0.6	0.2
19778.1	0	0.05	0.2	19895.6	0	0	0.3
19779.6	0	0.4	0.25	19898	0	0.02	0.3
19796.7	0.1	0	0.05	19900.7	0	0.05	0.05
19799.2	0	0	0.05	19904.8	0	0	0.2
19808	0.1	0.1	0.25	19910.4	0.1	0.6	0.1
19811.7	0	0.2	0.05	19915.8	0.2	0.5	0.02
19824.7	0.1	0.3	0.3	19917.3	0.1	0.2	0.3

Table 6. (suite)

Wnb	Intensities			Wnb	Intensities		
cm^{-1}	U-Xe	U-Ne	+cw	cm^{-1}	U-Xe	U-Ne	+cw
19920.7	0.4	0.1	0.1	20036.8	0	0.02	0.2
19923.2	0	0.2	0.1	20040.1	0	0	0.1
19931.3	0.1	0.2	0.1	20041.1	0	0.1	0.1
19934.4	0.2	0.5	0.35	20044.9	0	0.05	0.2
19936.6	0.1	0.1	0.1	20051.8	0	0	0.2
19938.4	0.1	0.2	0.1	20062.4	0.1	0.2	0.3
19942.6	0	0.1	0.25	20069.8	0.1	0.3	0.4
19951.6	0.1	0.3	0.3	20071.1	0	0.1	0.2
19954.3	0	0.05	0.1	20085.1	0.2	0.4	0.3
19958.7	0	0.1	0.2	20088	0.1	0.1	0.2
19973.8	0.1	0.3	0.15	20089.9	0	0	0.1
19986.9	0	0.1	0.02	20091.1	0	0	0.05
19991.4	0	0.2	0	20094.8	0	0.1	0.1
20005.7	0	0.1	0.1	20114.5	0	0.2	0.2
20010.2	0	0.1	0.15	20118.1	0	0.2	0.1
20012.8	0.1	0	0.05	20121.2	0.2	0.5	0.3
20016.3	0	0.02	0.3	20128.4	0.4	0.9	0.8
20021.1	0	0.1	0.1	20130.3	0	0	0.1
20031.5	0	0.1	0.1	20136.9	0	0.1	0

Table 6. (suite)

Wnb	Intensities			Wnb	Intensities		
cm^{-1}	U-Xe	U-Ne	+cw	cm^{-1}	U-Xe	U-Ne	+cw
20138.7	0	0	0.1	20256.2	0	0.05	0.2
20139.2	0	0.25	0	20268.9	0.1	0.1	0.15
20144	0.3	0.4	0.5	20272.2	0.2	0.3	0.4
20152.8	0.1	0.4	0.4	20280.1	0.2	0.2	0.2
20165.3	0	0	0.1	20281.8	0.2	0.2	0.3
20171.2	0	0.4	0.4	20290	0.3	0.4	0.4
20179	0	0.1	0.02	20294.4	0	0.4	0.3
20181.1	0.1	0.1	0.15	20298.3	0	0	0.1
20192.4	0.1	0.1	0.1	20301.6	0	0.3	0.02
20197	0.3	0.3	0.35	20329.7	0.2	0.4	0.2
20199.1	0.1	0.1	0.3	20343	0.1	0.3	0.1
20200.5	0	0.05	0.1	20347.9	0	0.1	0.1
20201.7	0	0.45	0	20351	0	0	0.1
20205.5	0	0.02	0.1	20353.9	0	0.1	0.2
20208.5	0	0.2	0.2	20367.2	0	0	0.1
20218.8	0	0.7	0	20377.9	0	0.4	0.05
20231	0.1	0.3	0.3	20381	0	0.4	0.3
20238.5	0	0.3	0.2	20392.2	0	0	0.1
20245.4	0.1	0.3	0.4	20400.9	0	0	0.1

Table 6. (suite)

Wnb	Intensities		
cm^{-1}	U-Xe	U-Ne	+cw
20405.2	0.1	0.3	0.4
20409.1	0.1	0	0.15
20410.9	0	0	0.1
20424	0	0.1	0.15
20431.4	0	0	0.1
20436.6	0.1	0.3	0.15
20441.5	0	0	0.1
20447	0.2	0.4	0.1
20455.6	0	0	0.2
20476.5	0	0.4	0.1

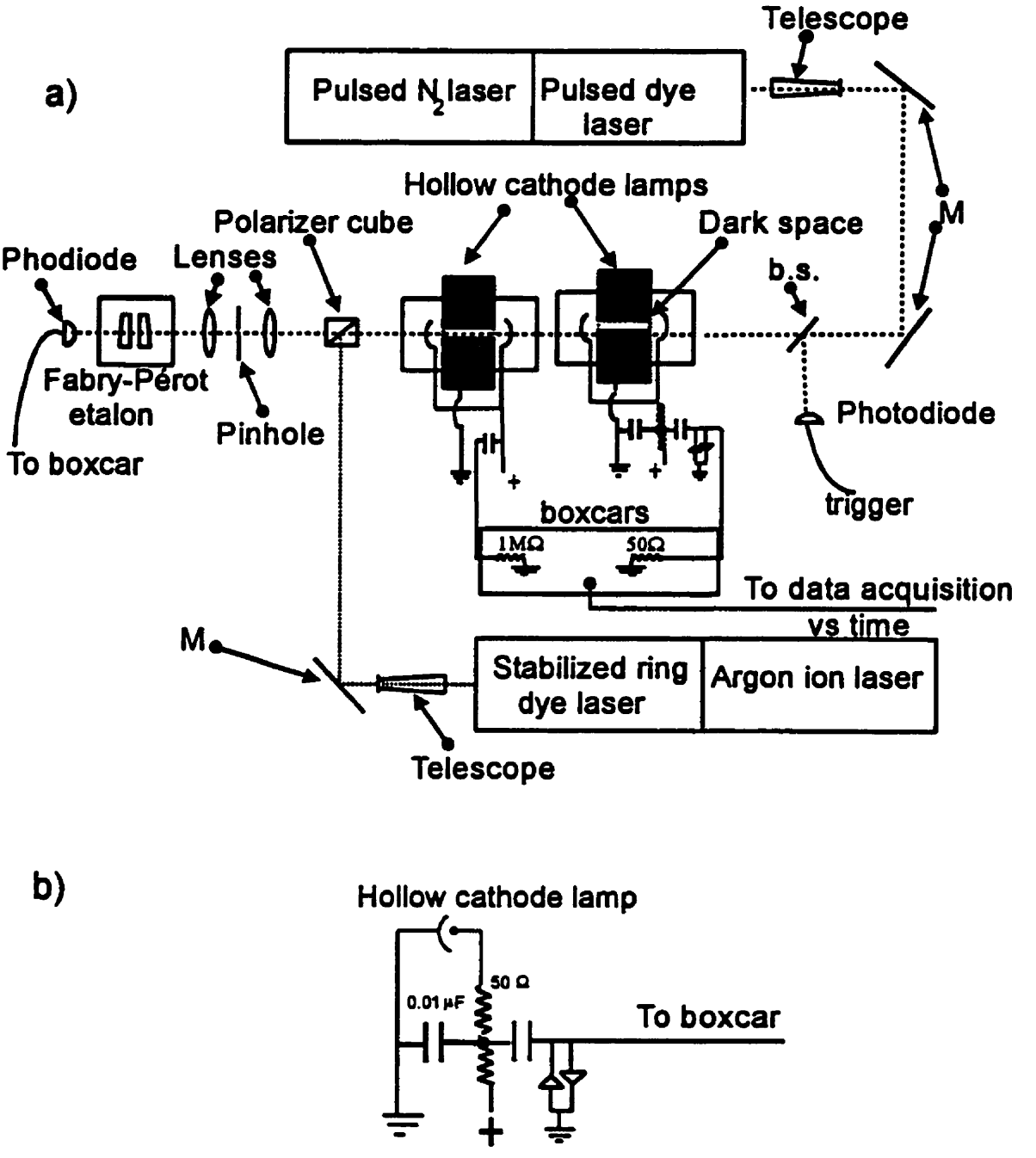


Figure 1. a) Schematic view of the experimental setup. M: mirror, : b.s. Beam splitter. b) Electronic circuit for the rapid optogalvanic signal collection. The pair of diodes is used to prevent HF discharge instabillities damaging the boxcar and, therefore, must show fast response time, typically better than 1 ns.

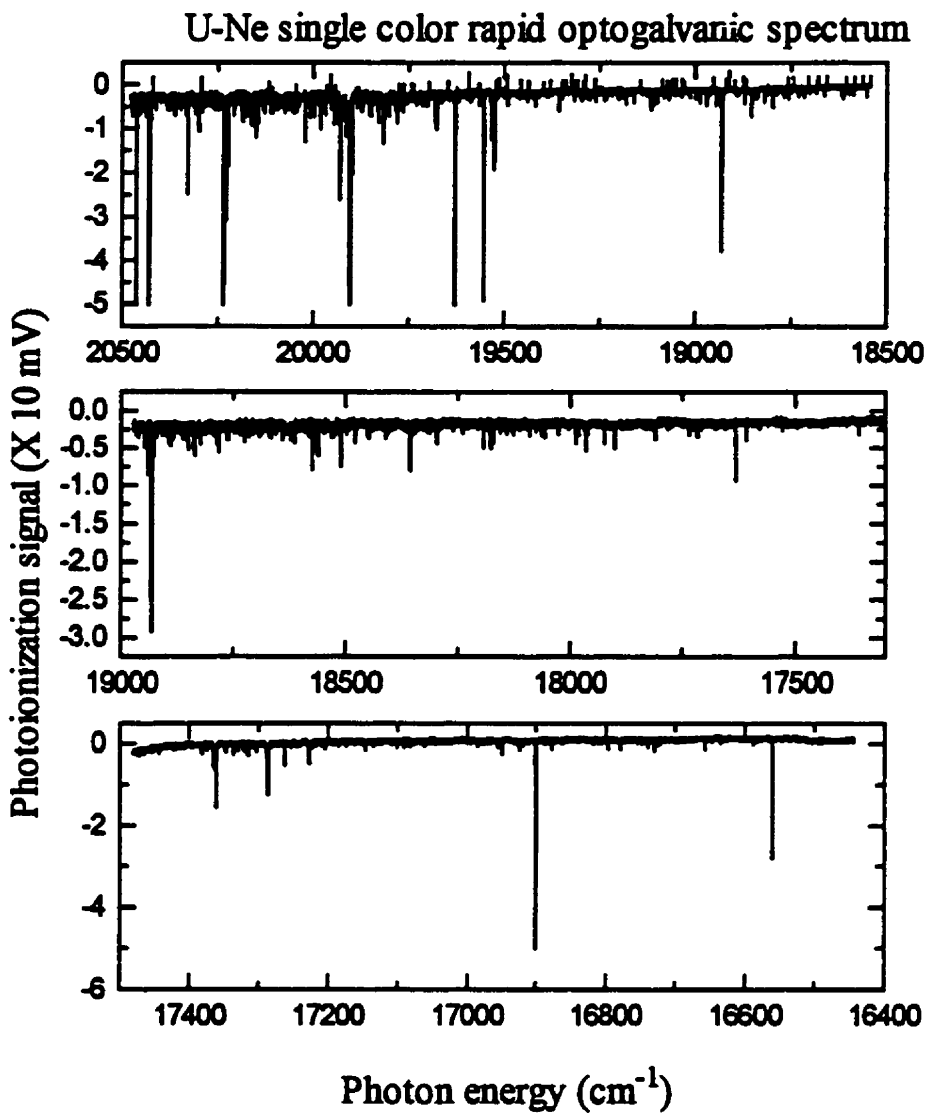


Figure 2. U-Ne single color rapid optogalvanic spectrum.

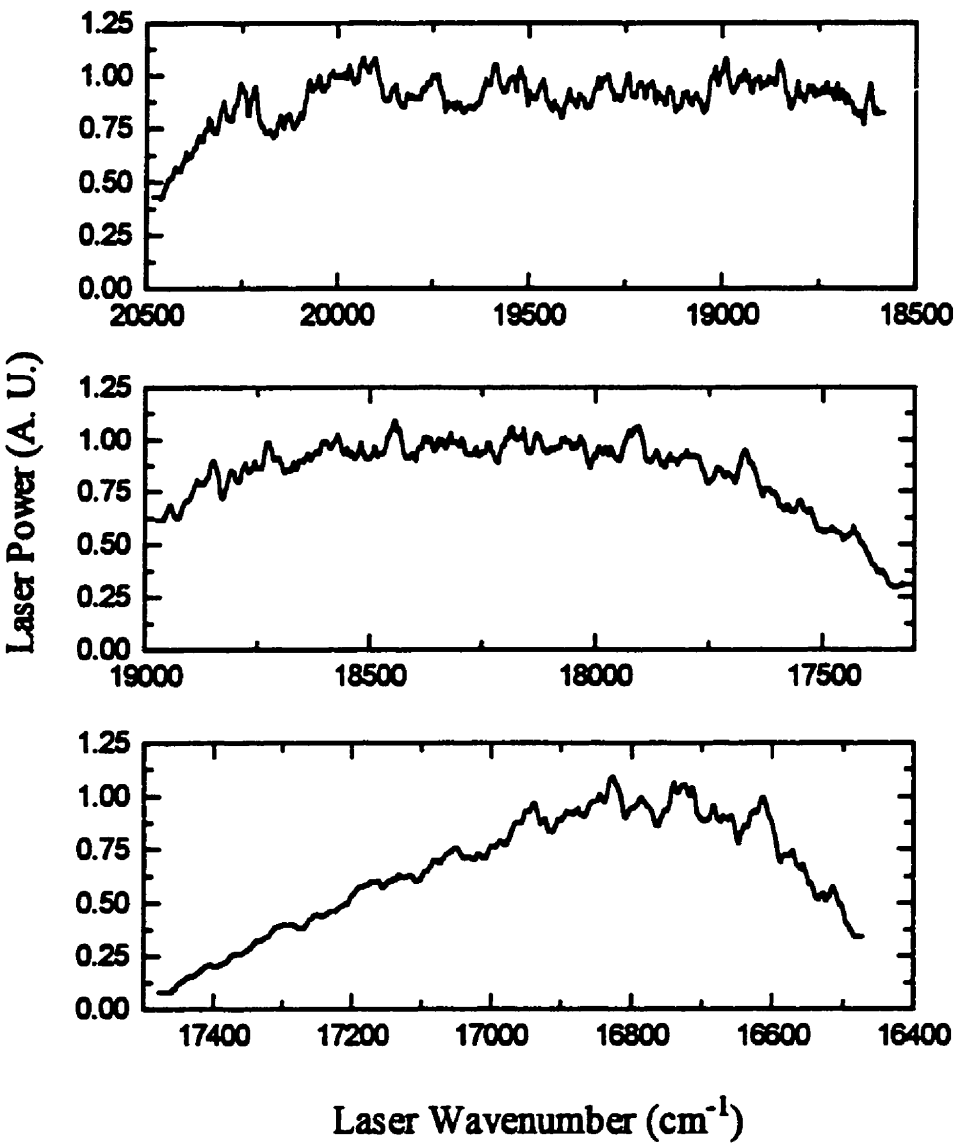


Figure 3. Laser power vs wavenumber for the U-Ne spectrum

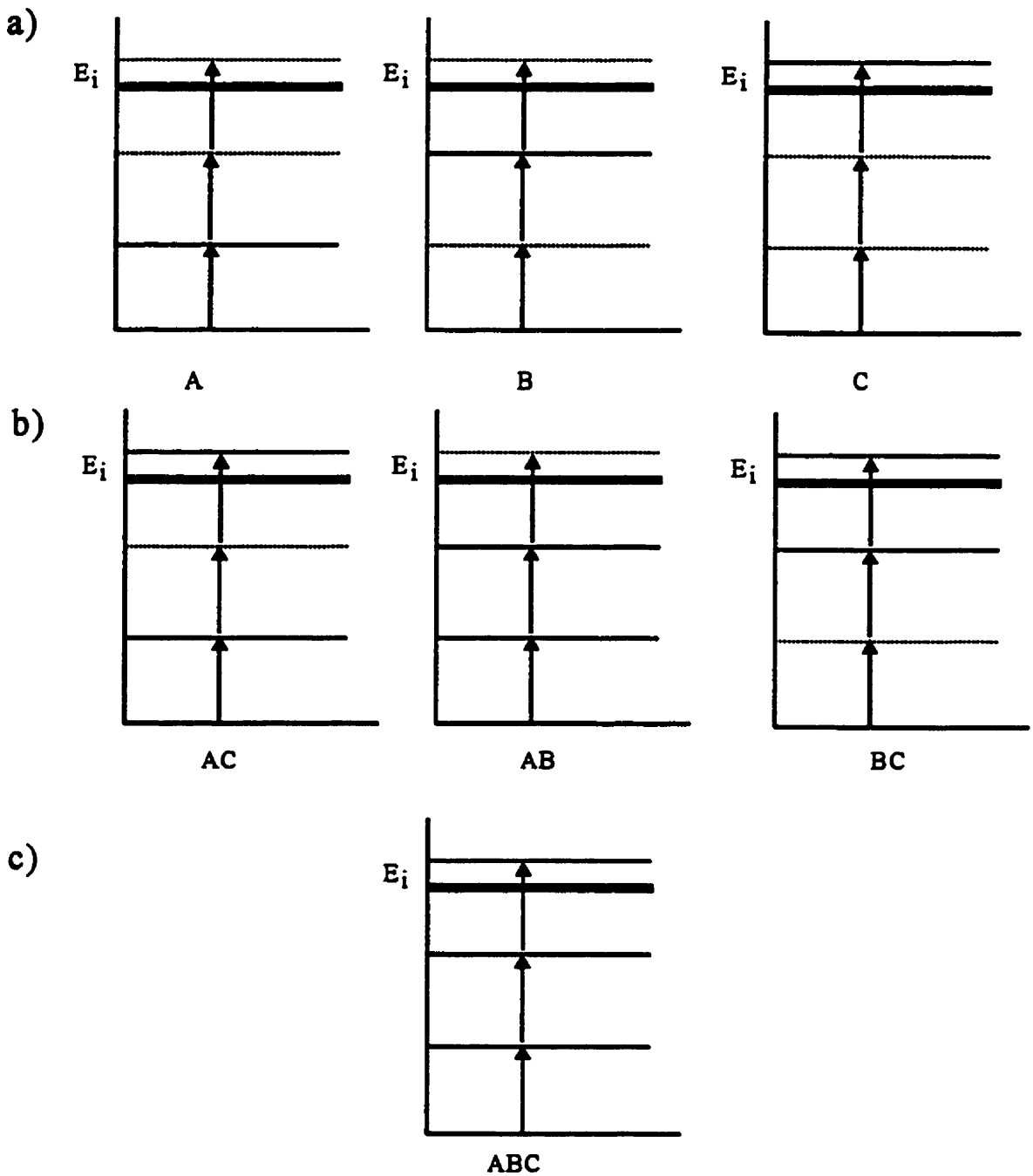


Figure 4. The seven possible resonant schemes for three-photon photoionization. a) With one resonance. b) With two resonances. c) With three resonances. Dotted lines represent virtual levels.

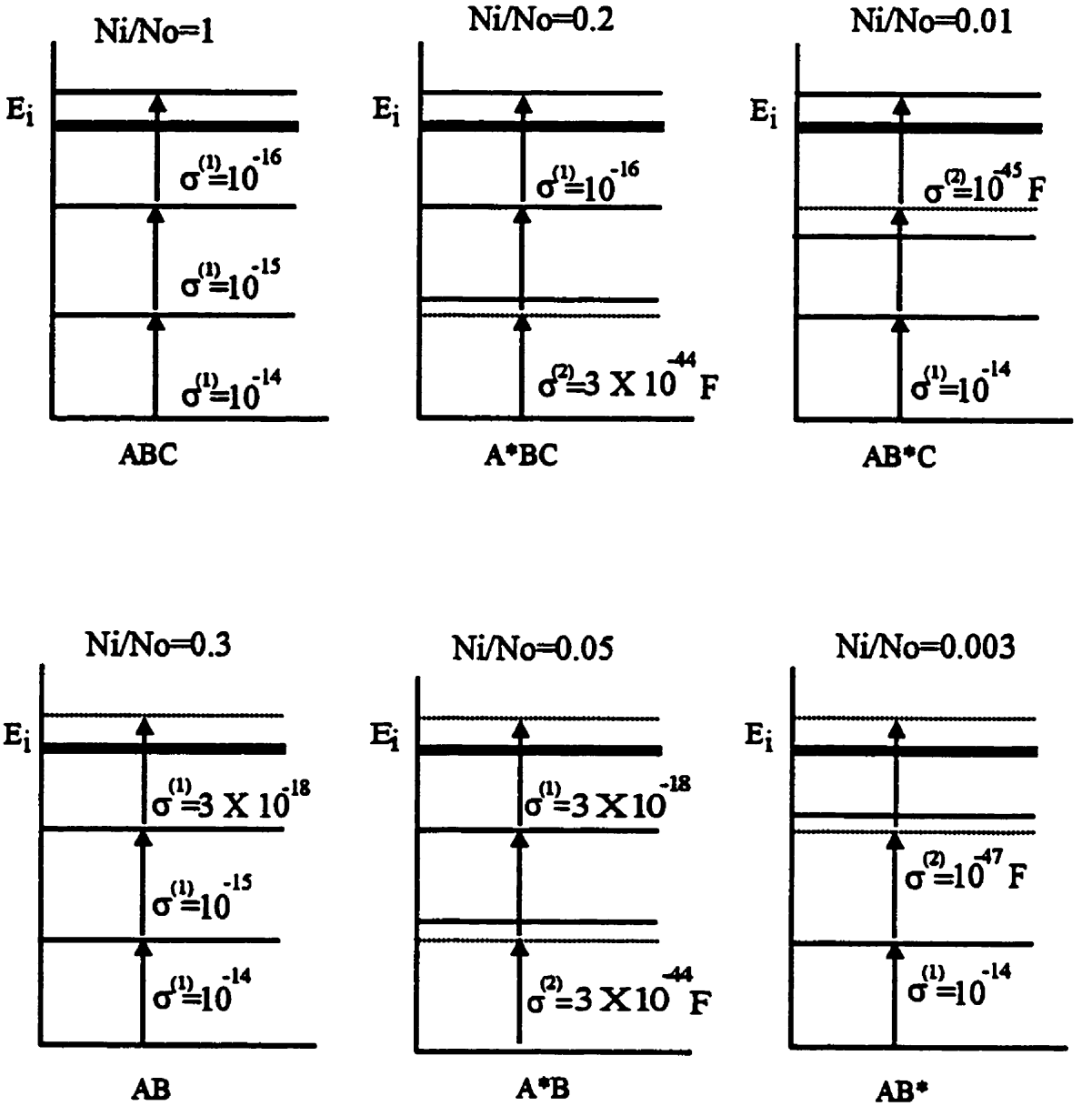


Figure 5. Resonant and quasi-resonant photoionization schemes producing a better than 10^{-3} efficiency (N_i/N_0) according to the expressions of Letokhov *et al* [9] and the cross sections of Mago *et al* [10]. $\sigma^{(i)}$ is i^{th} order absorption cross section. The photoionization efficiencies are obtained for a photon flux (F) of 10^{25} cm^{-2} s^{-1}. Dotted lines represent virtual levels.

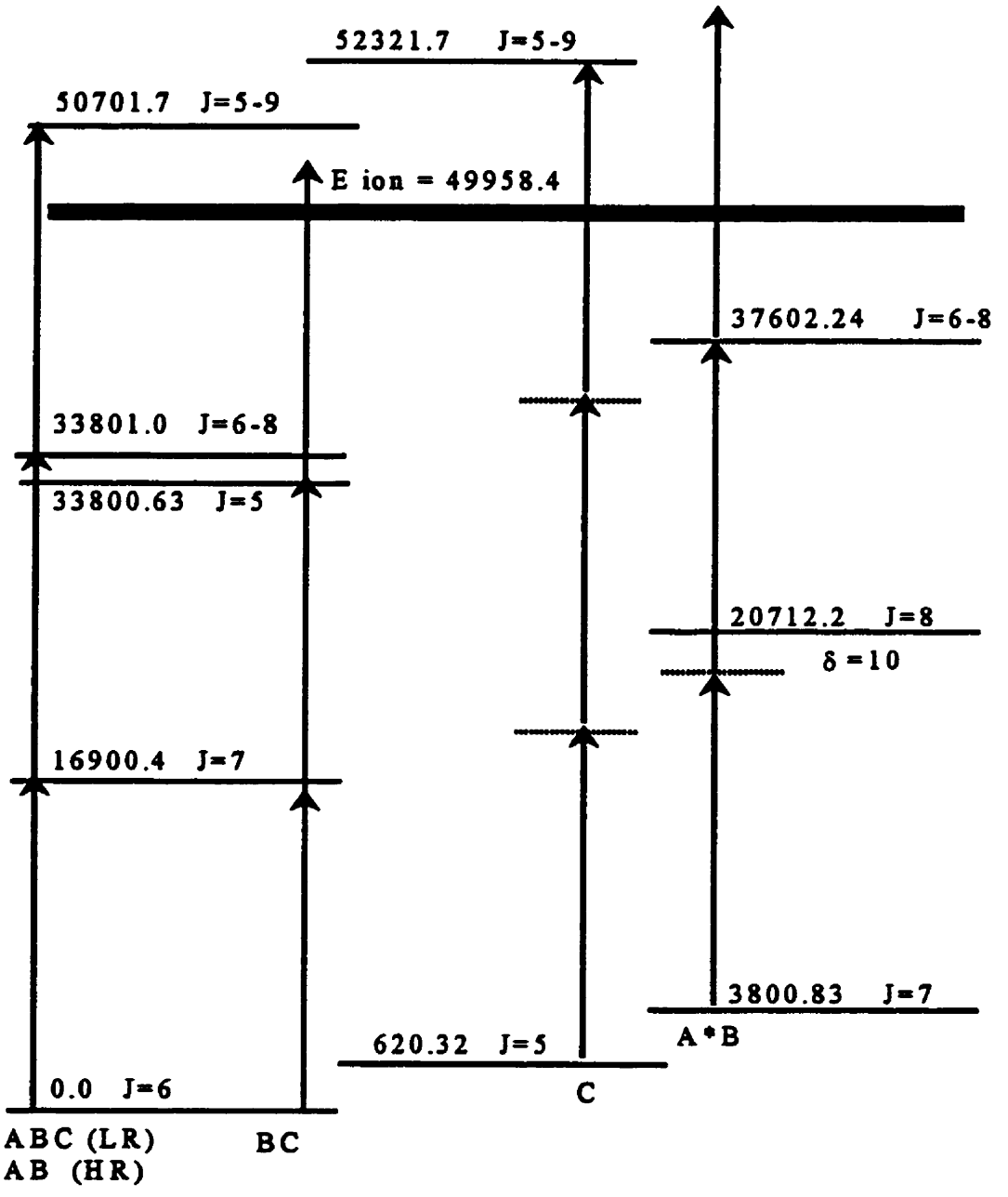


Figure 6. Possible photoionization schemes of UI starting from the fundamental and metastable levels and for wavenumbers around the 16900.4 cm^{-1} absorption line. All the levels are expressed in cm^{-1}. LR and HR stand for low and high resolution respectively. δ is the energy difference between the virtual relay level and the real level.

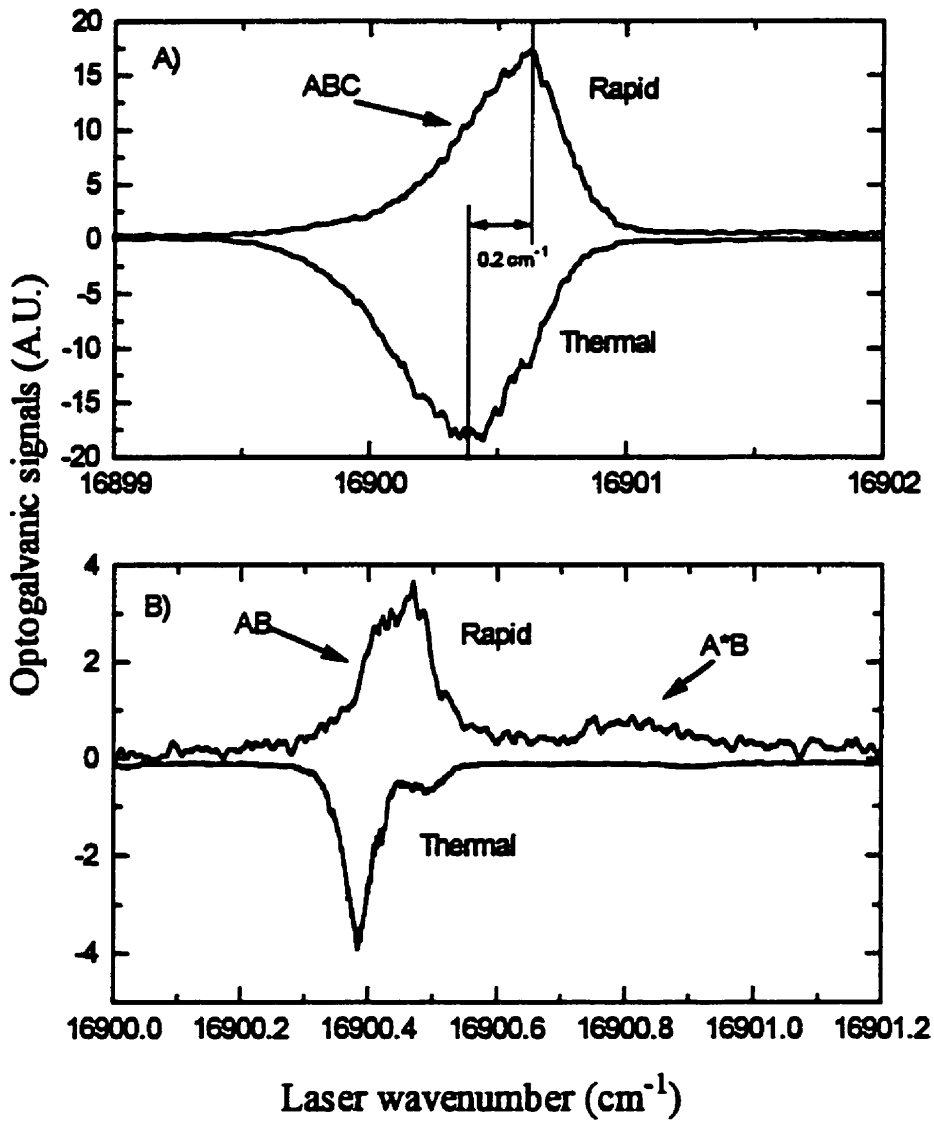


Figure 7. a) Low resolution (0.5 cm^{-1}) rapid and thermal optogalvanic spectra around 16900 cm^{-1}. The full scale of the rapid optogalvanic signal axis corresponds to 200 mV. b) High resolution (0.05 cm^{-1}) rapid and thermal optogalvanic spectra around 16900.5 cm^{-1}. The full scale of the rapid optogalvanic signal axis corresponds to 50 mV.

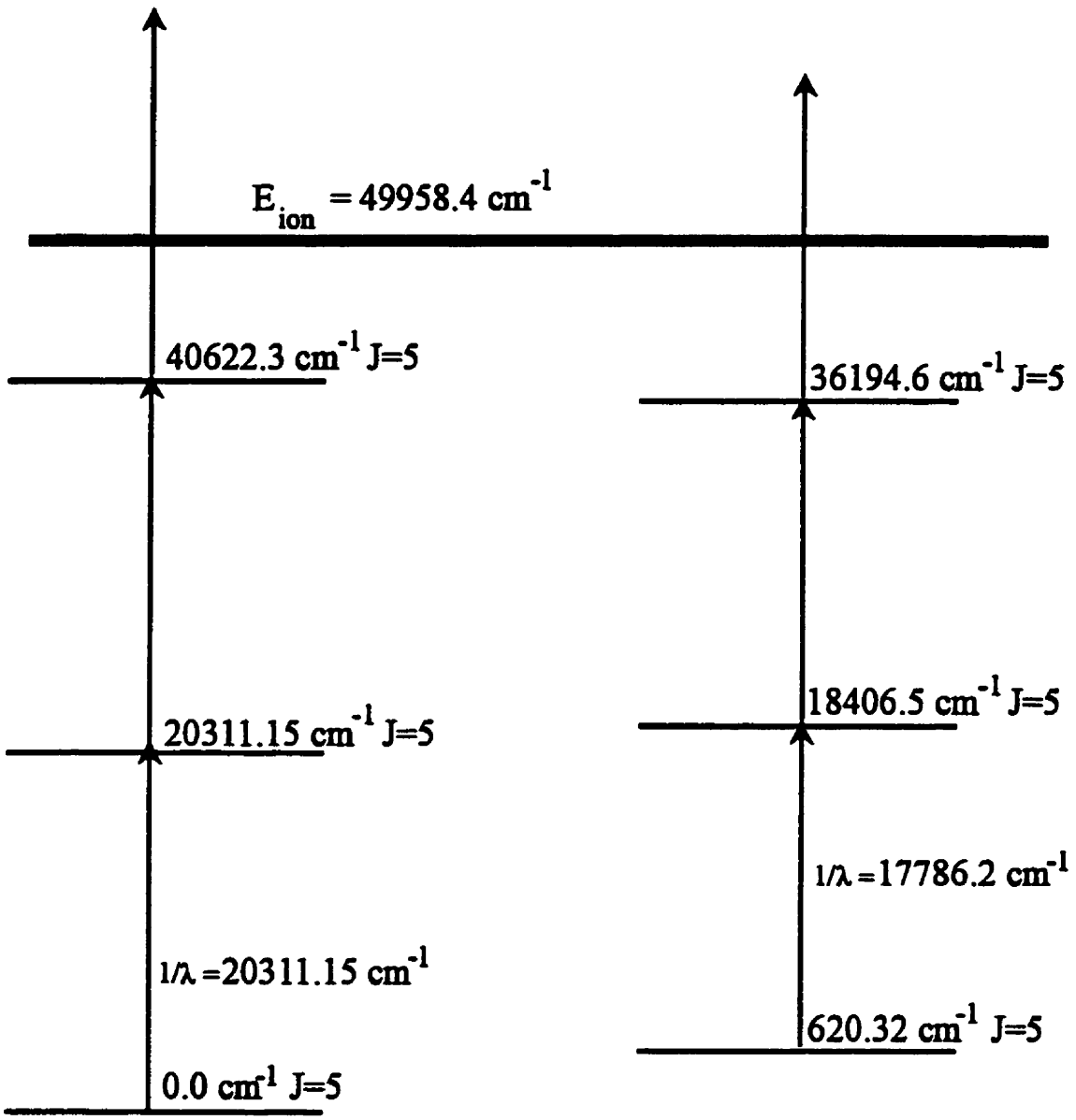


Figure 8. Examples of AB excitation schemes for which no line is observed in the rapid optogalvanic spectrum.

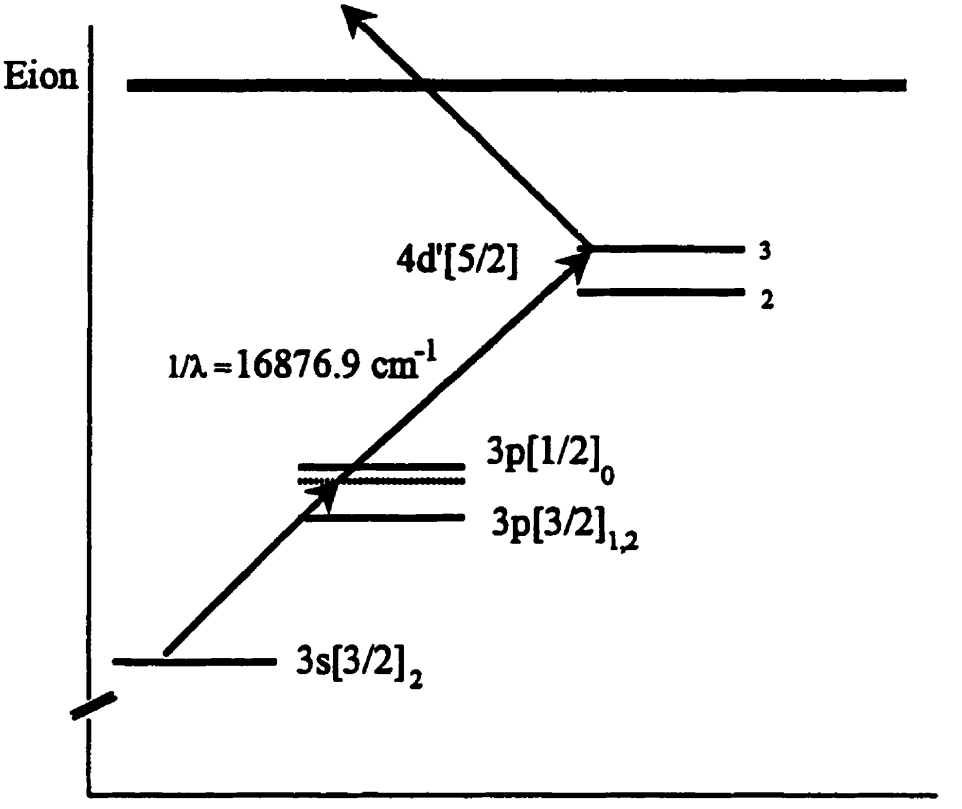


Figure 9. Proposed scheme for the 16876.9 cm^{-1} photoionizaton line of neon. Dotted lines represent virtual levels.

ANNEXE IV

Spectres optogalvaniques rapides de décharges cathode creuse U-Xe et U-Ne.

Introduction.

Nous présentons les spectres optogalvaniques rapides tels que mesurés. Nous avons cependant limité l'axe des ordonnées à 1 Volt afin de pouvoir distinguer les raies faibles. De ce fait les raies les plus fortes sont écrêtées sur ces figures, ce qui ne signifie pas qu'elles le soient sur l'enregistrement original.

Cet annexe est divisé en trois sections correspondant aux trois colorants utilisés. Nous avons choisi de présenter les spectres avec les trois conditions de décharge étudiées un au dessus de l'autre, pour que le lecteur apprécie les différences et les similitudes qu'ils présentent.

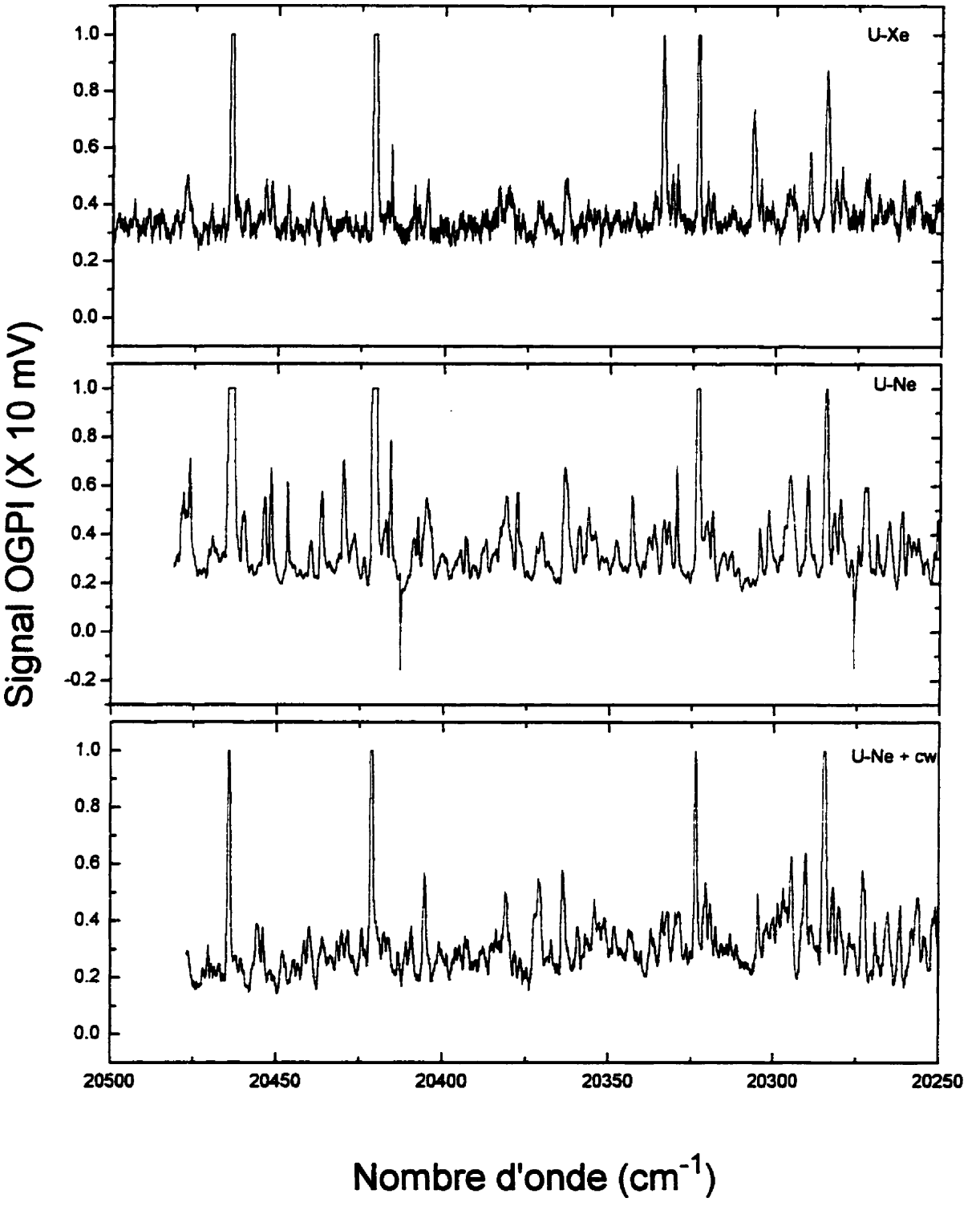
Il reste à mettre en évidence certains artefacts et imperfections que l'on rencontre sur ces spectres. Le spectre observé avec le néon et pour la plage de nombre d'onde correspondant au coumarin 500 (spectre a :U-Ne) montre plusieurs pics étroits et d'intensité négative. Le spectre optogalvanique rapide n'admet pas de raies avec des intensités négatives, à moins d'imaginer un mécanisme permettant de soustraire rapidement des électrons de l'espace sombre. Ces pics sont causés par des instabilités de la décharge. Leur forme et leur largeur spectrale permettent de les discriminés facilement des vrais raies optogalvaniques rapides. Un nettoyage de la lampe à cathode creuse réduit considérablement ces instabilités.

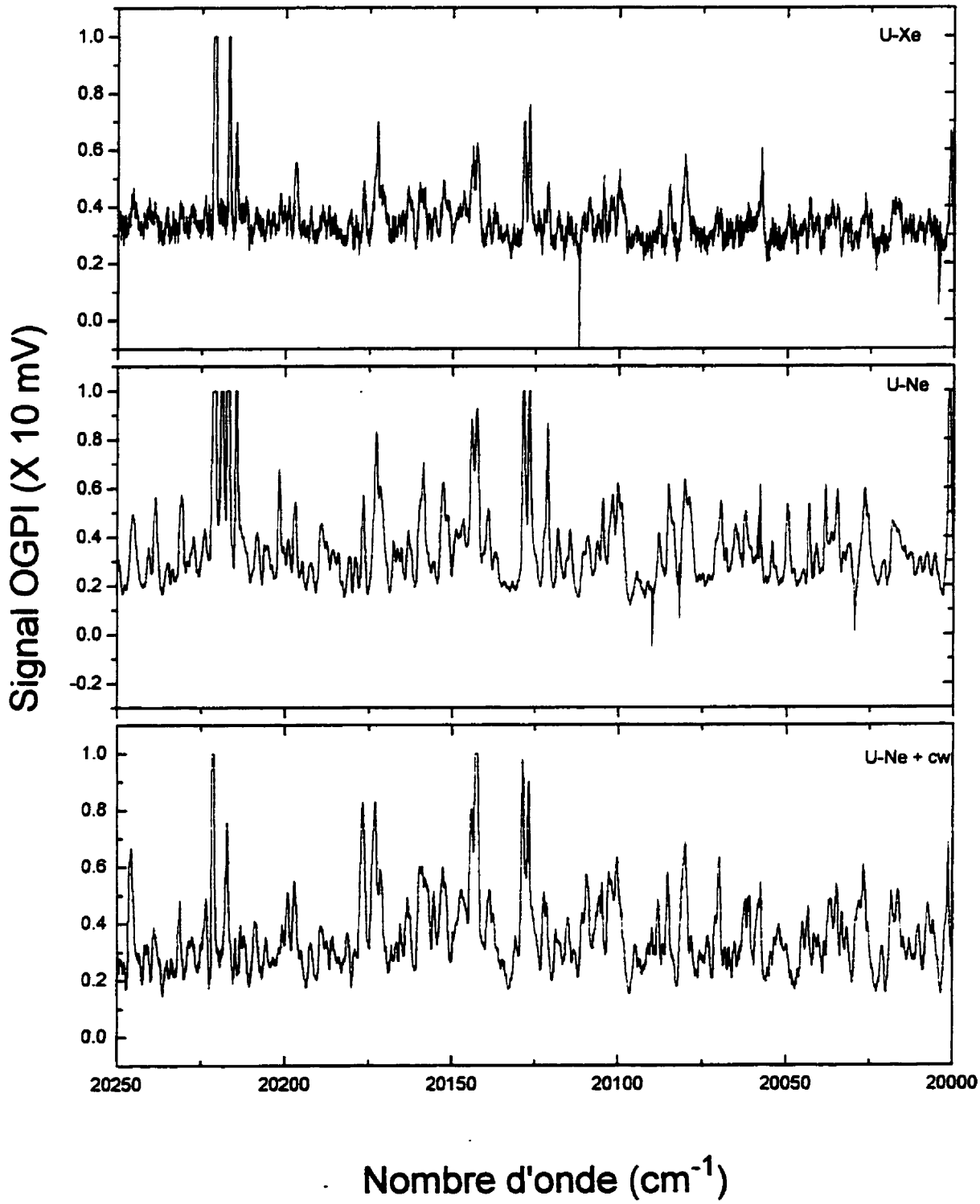
Le spectre obtenu avec le xénon et le coumarin 540 (spectre b :U-Xe) est caratérisé par un très fort fond continu décroissant vers les faibles nombres d'onde. Il s'agit d'un glissement dans le temps du niveau dc du moyenneur boxcar. Comme le niveau dc est ajustable, le niveau réel du fond continu est évalué en masquant la fenêtre de la lampe à cathode creuse.

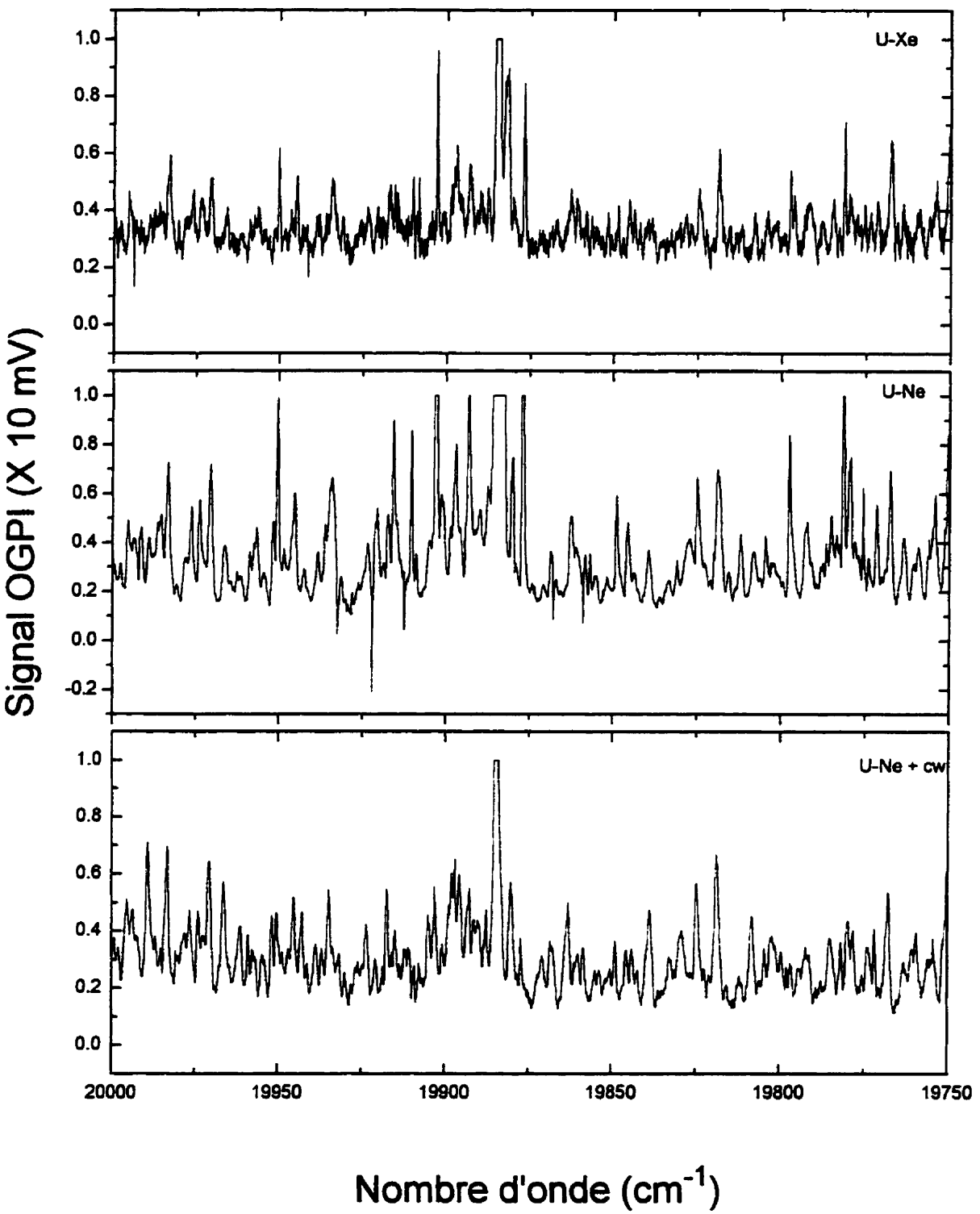
Enfin, on observe dans les spectres obtenus avec le néon dans la rhodamine 590 (spectre c : U-Ne et U-Ne+cw) ce qui ressemble à une raie très forte à environ 16580 cm^{-1}. Il s'agit en fait d'une raie forte du néon qui apparaît avec une polarité différente des autres

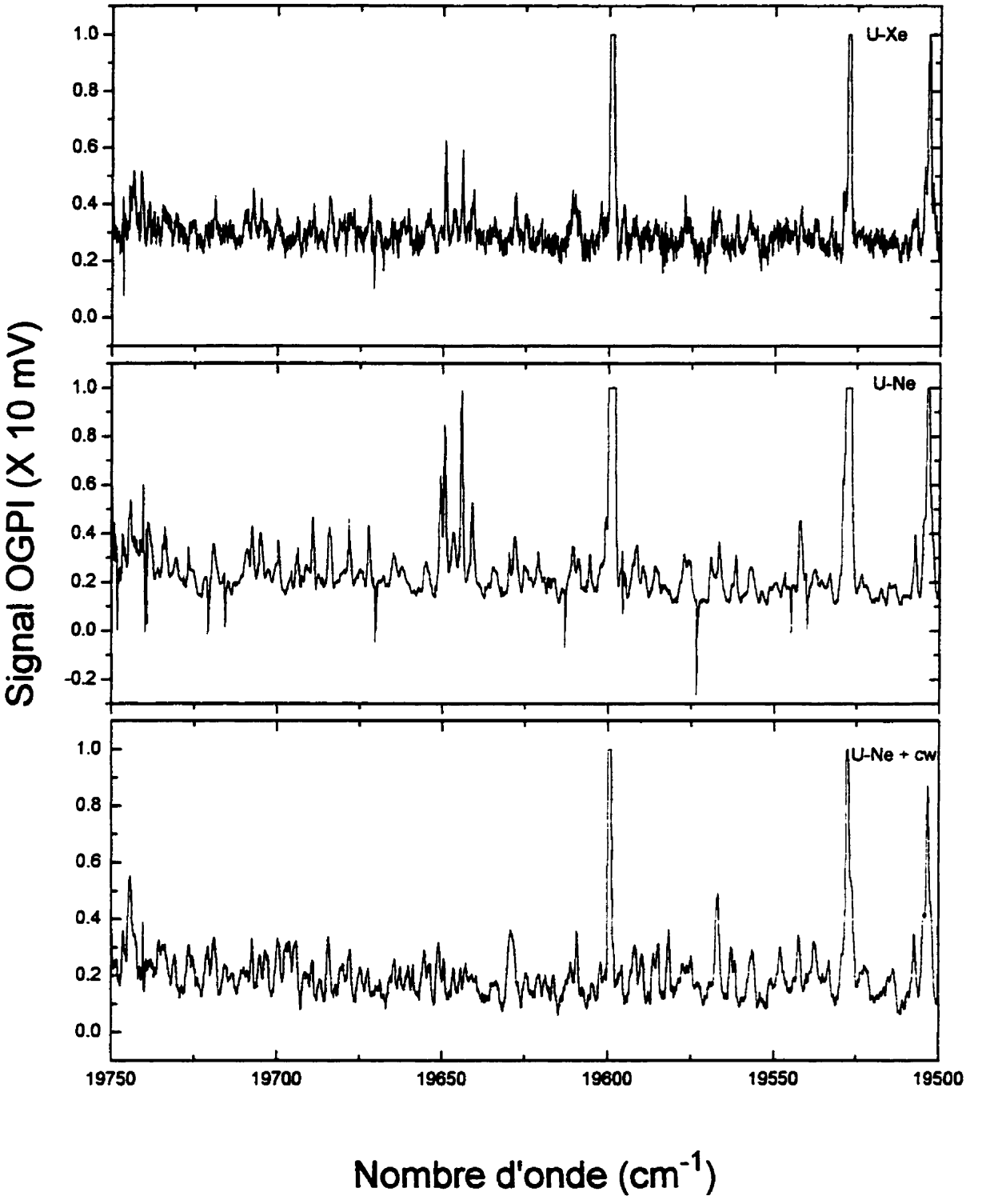
sur le spectre optogalvanique thermique. Sa présence sur le spectre optogalvanique rapide a mis en évidence un problème de cross-talk entre les canaux de la carte d'acquisition de données. Encore ici, la forme et la largeur de la raie ne laisse aucun doute sur sa nature suspecte. Une fois le problème règlé, l'effet dû à l'artéfact n'apparaît plus.

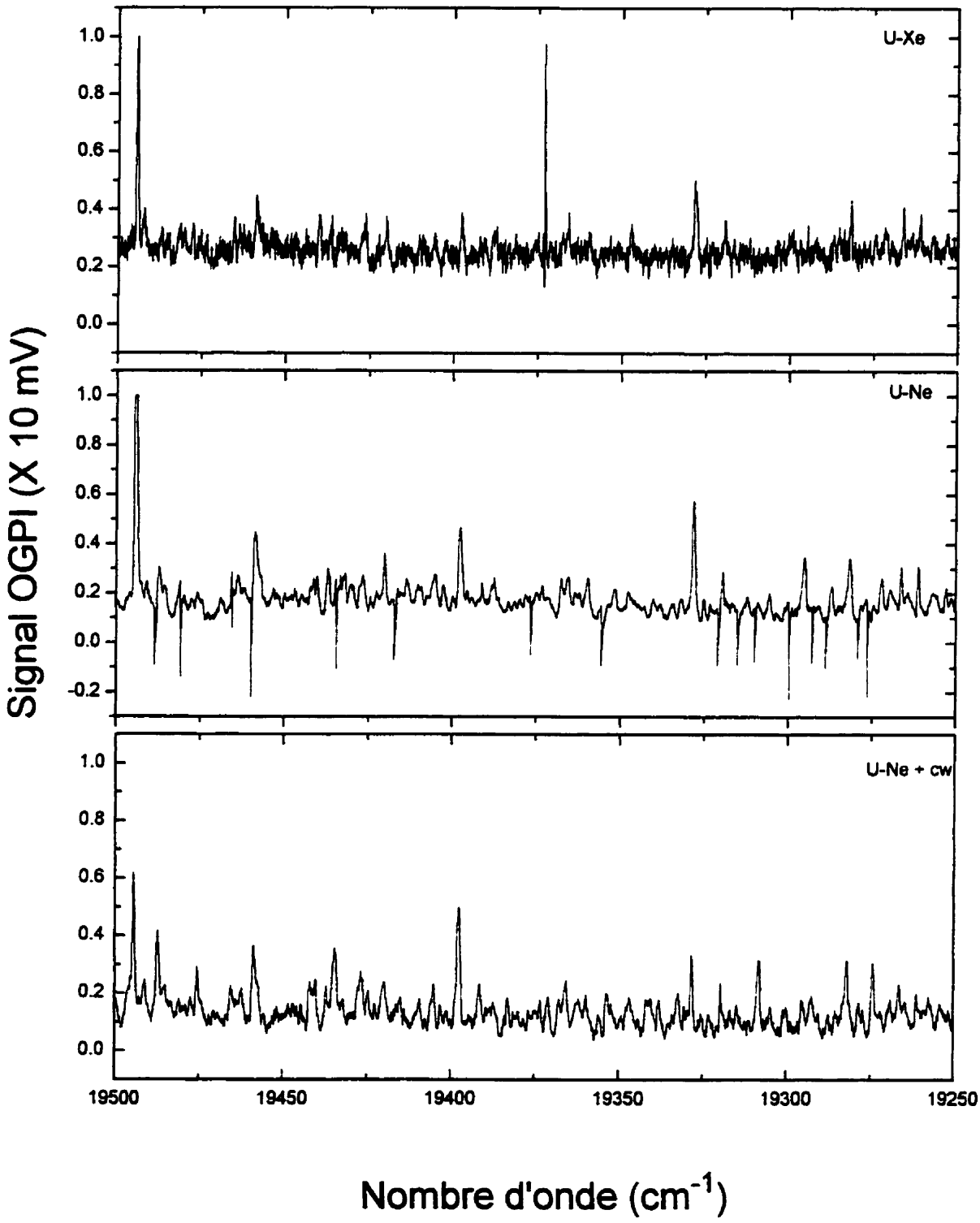
A Spectres optogalvaniques rapides mesurés avec le coumarin 500

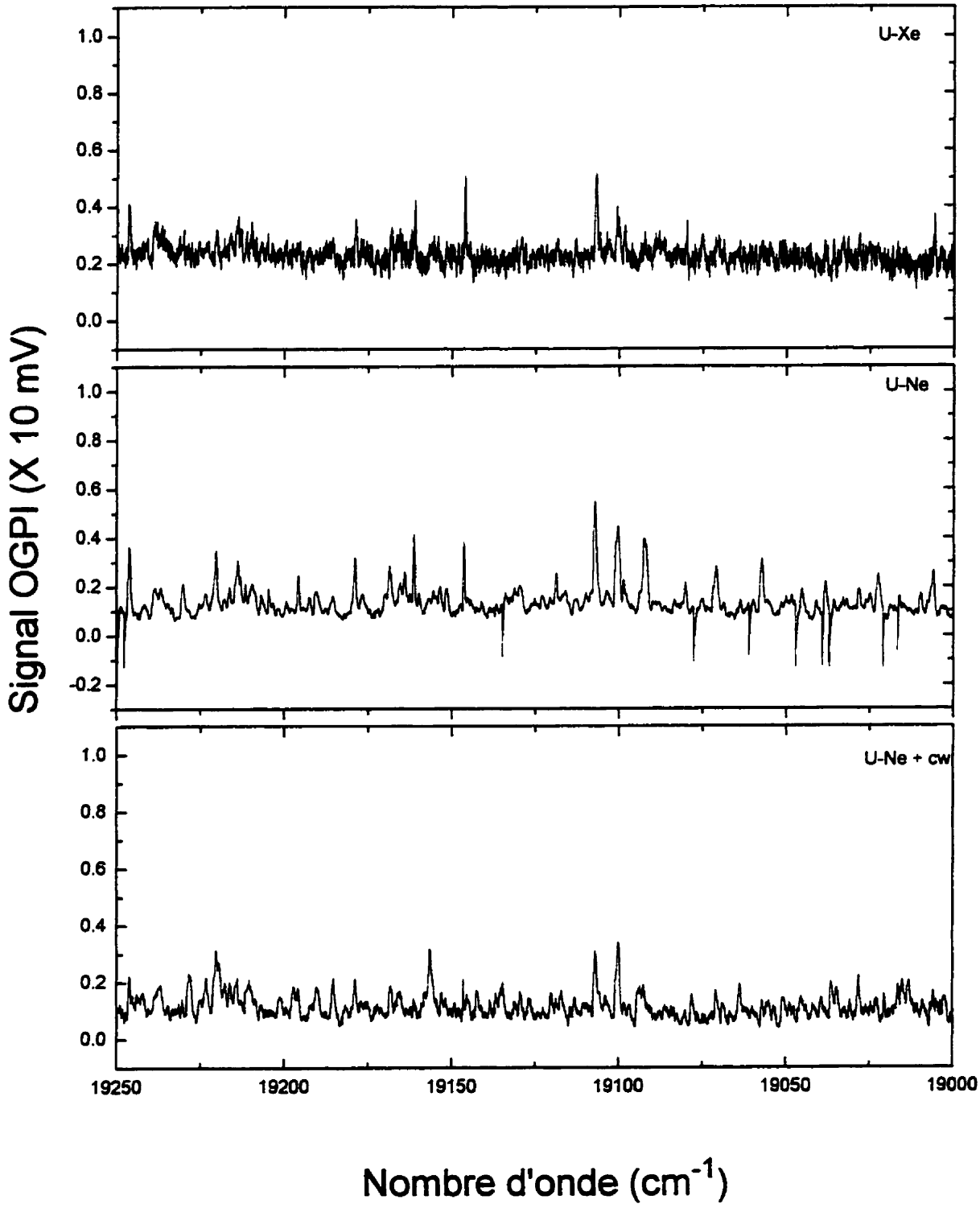

U-Xe
U-Ne
U-Ne + cw
Signal OGPI (X 10 mV)
Nombre d'onde (cm^{-1})
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
-0.2
20500
20450
20400
20350
20300
20250

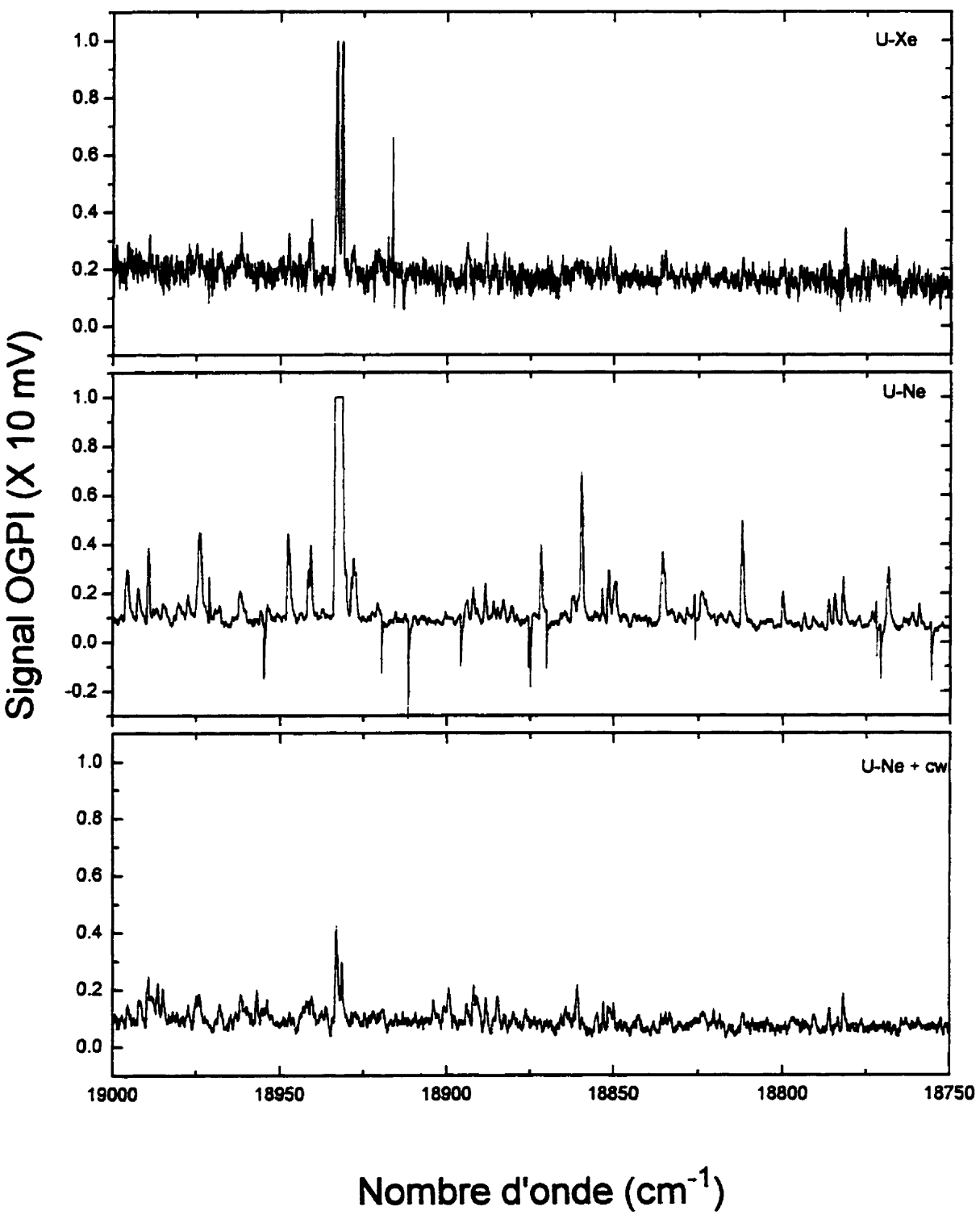

U-Xe
U-Ne
U-Ne + cw
Signal OGPI (X 10 mV)
Nombre d'onde (cm-1)
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
-0.2
20250
20200
20150
20100
20050
20000


U-Xe
U-Ne
U-Ne + cw
Signal OGPI (X 10 mV)
Nombre d'onde (cm-1)
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
-0.2
20000
19950
19900
19850
19800
19750

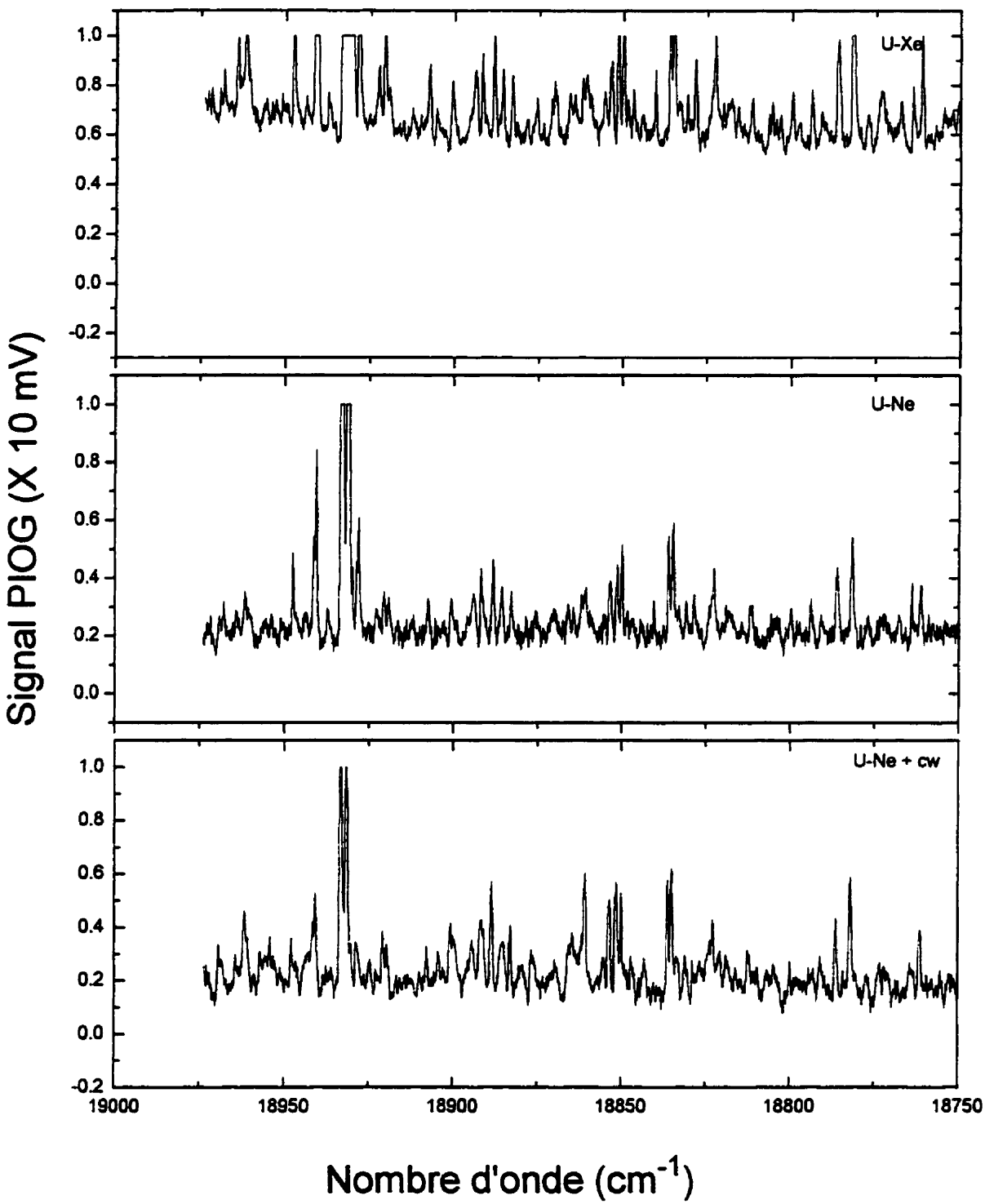

U-Xe
U-Ne
U-Ne + cw
Signal OGPI (X 10 mV)
Nombre d'onde (cm-1)
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
-0.2
19750
19700
19650
19600
19550
19500

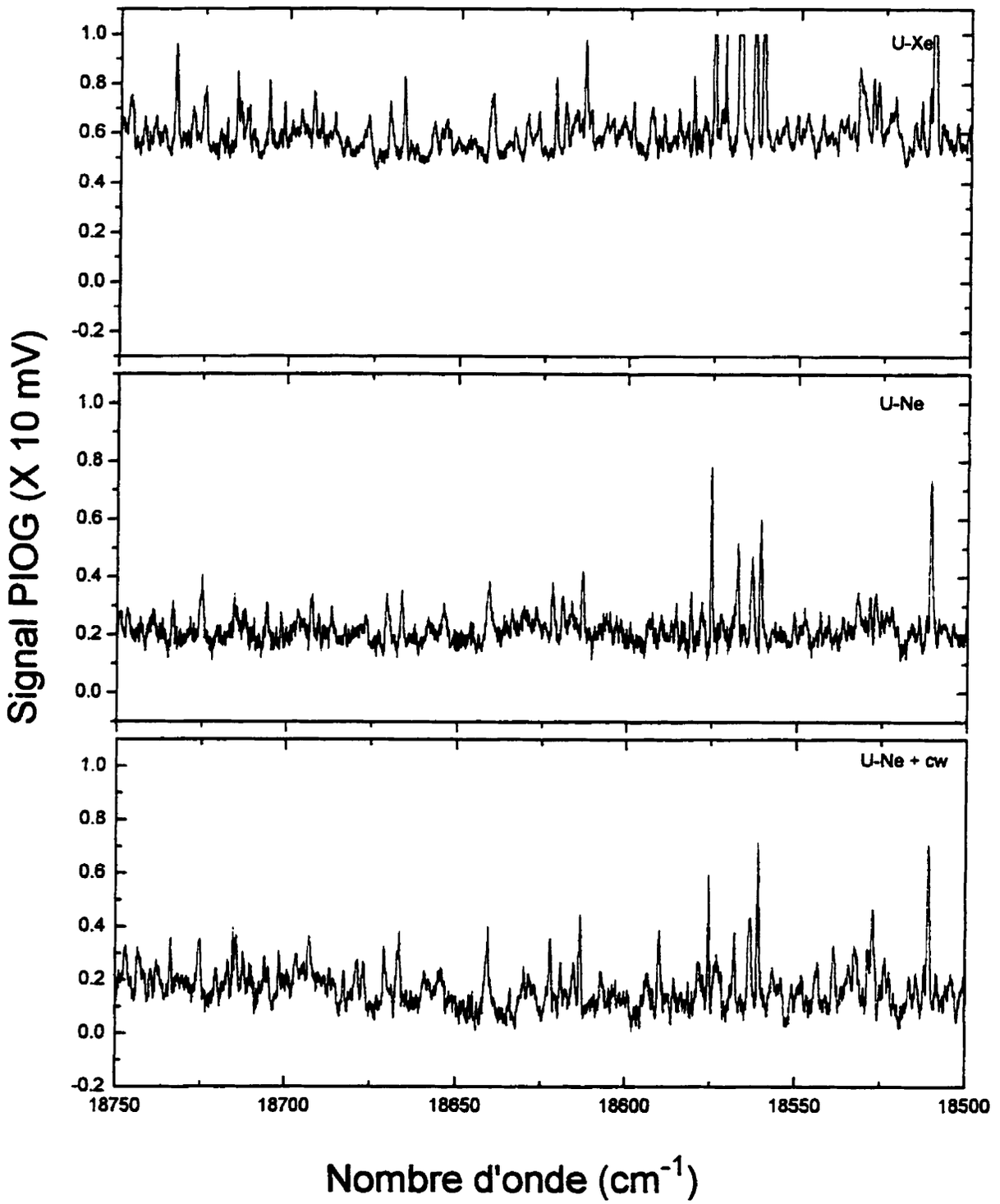

U-Xe
U-Ne
U-Ne + cw
Signal OGPI (X 10 mV)
Nombre d'onde (cm-1)
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
-0.2
19500
19450
19400
19350
19300
19250

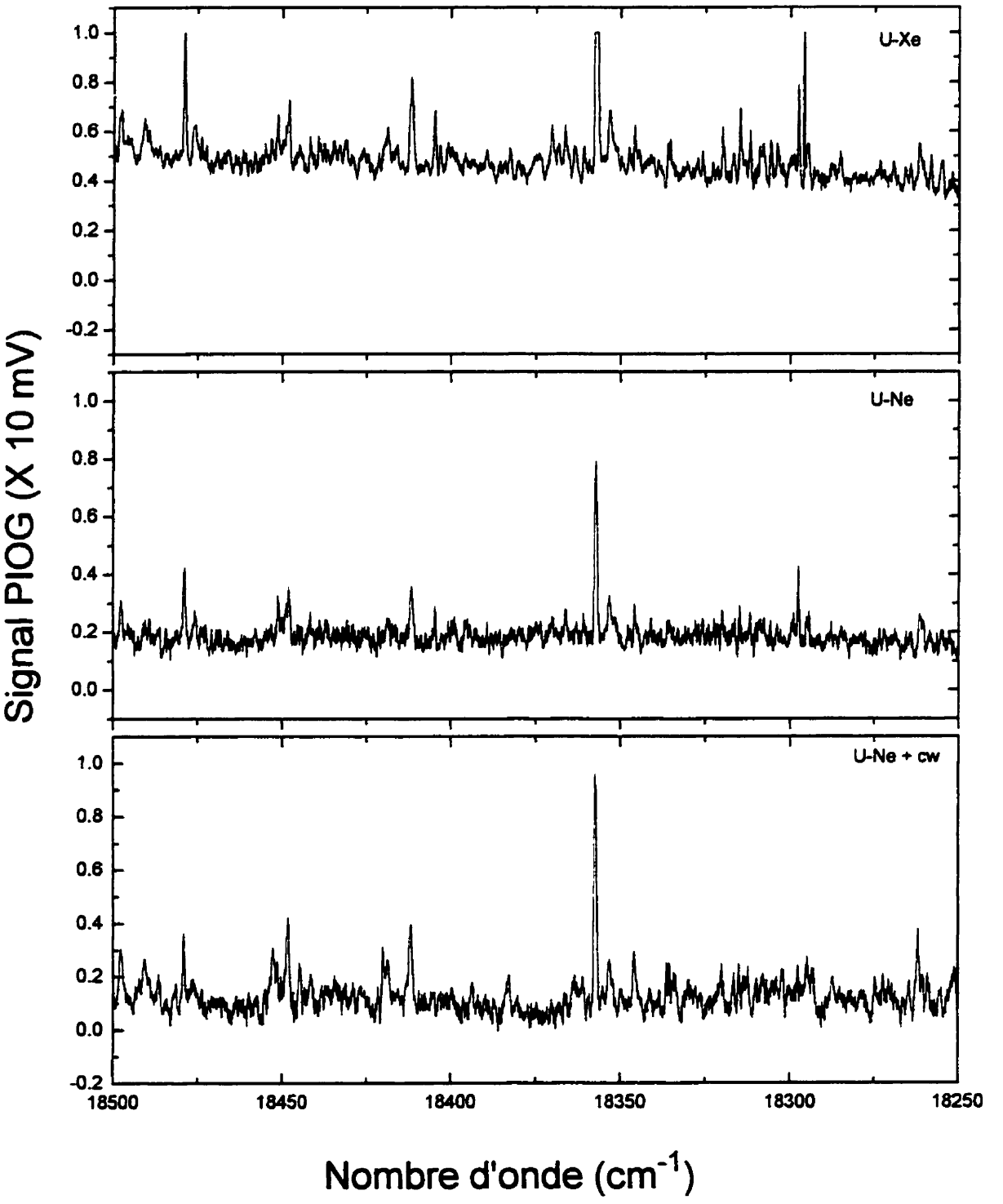

U-Xe
U-Ne
U-Ne + cw
Signal OGPI (X 10 mV)
Nombre d'onde (cm-1)
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
-0.2
19250
19200
19150
19100
19050
19000

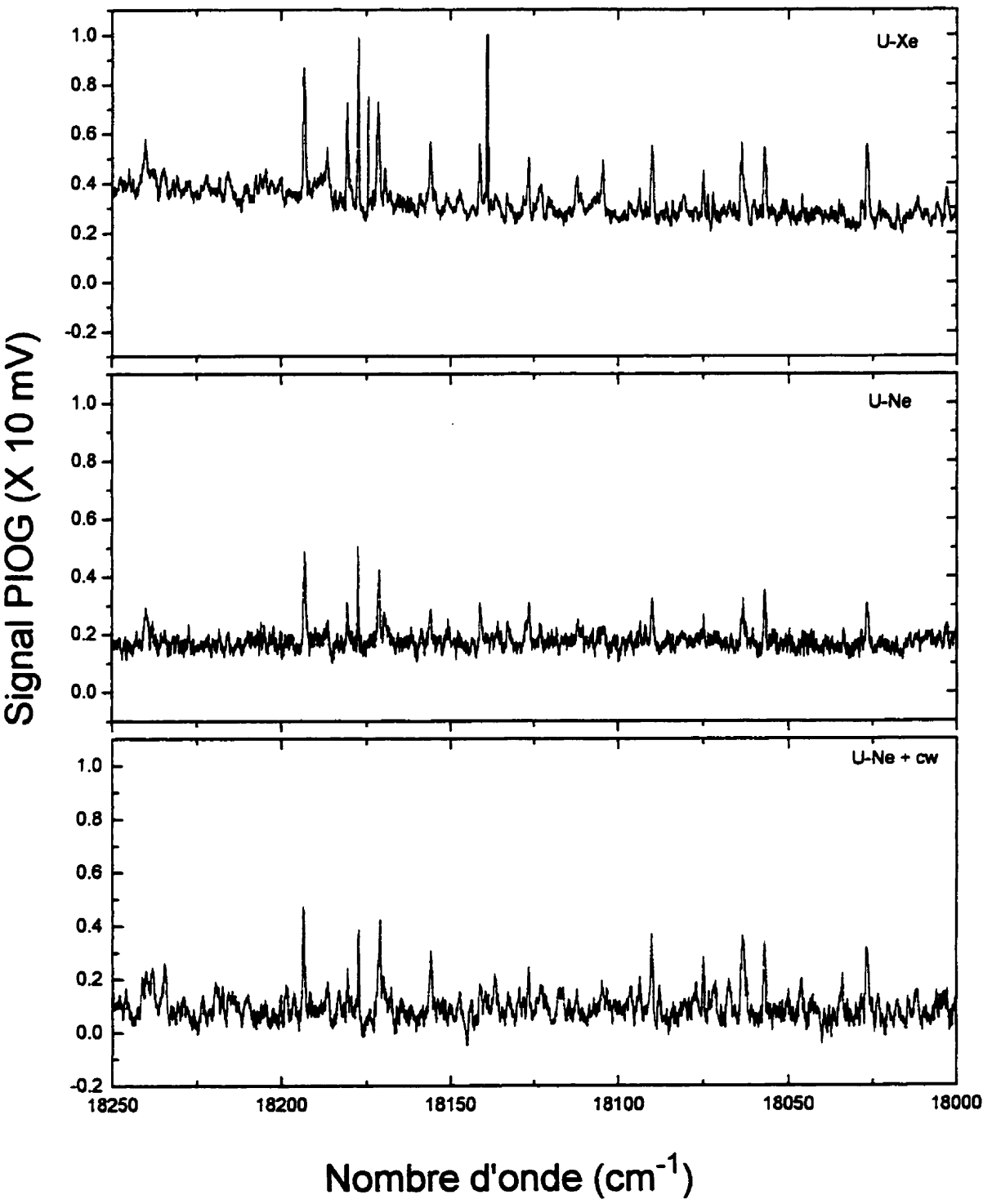

U-Xe
U-Ne
U-Ne + cw
Signal OGPI (X 10 mV)
Nombre d'onde (cm-1)
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
-0.2
19000
18950
18900
18850
18800
18750

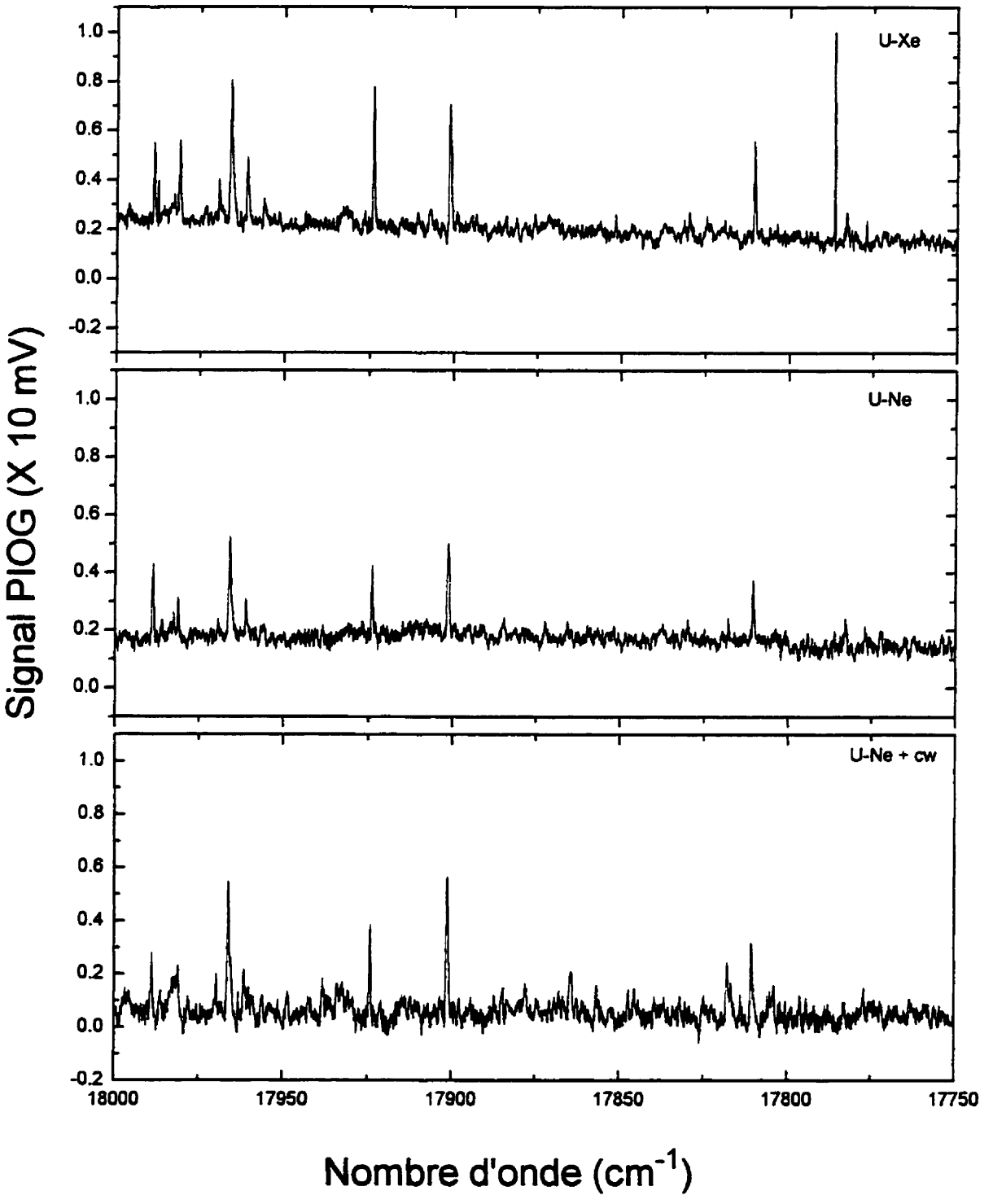
B Spectres optogalvaniques rapides mesurés avec le coumarin 540

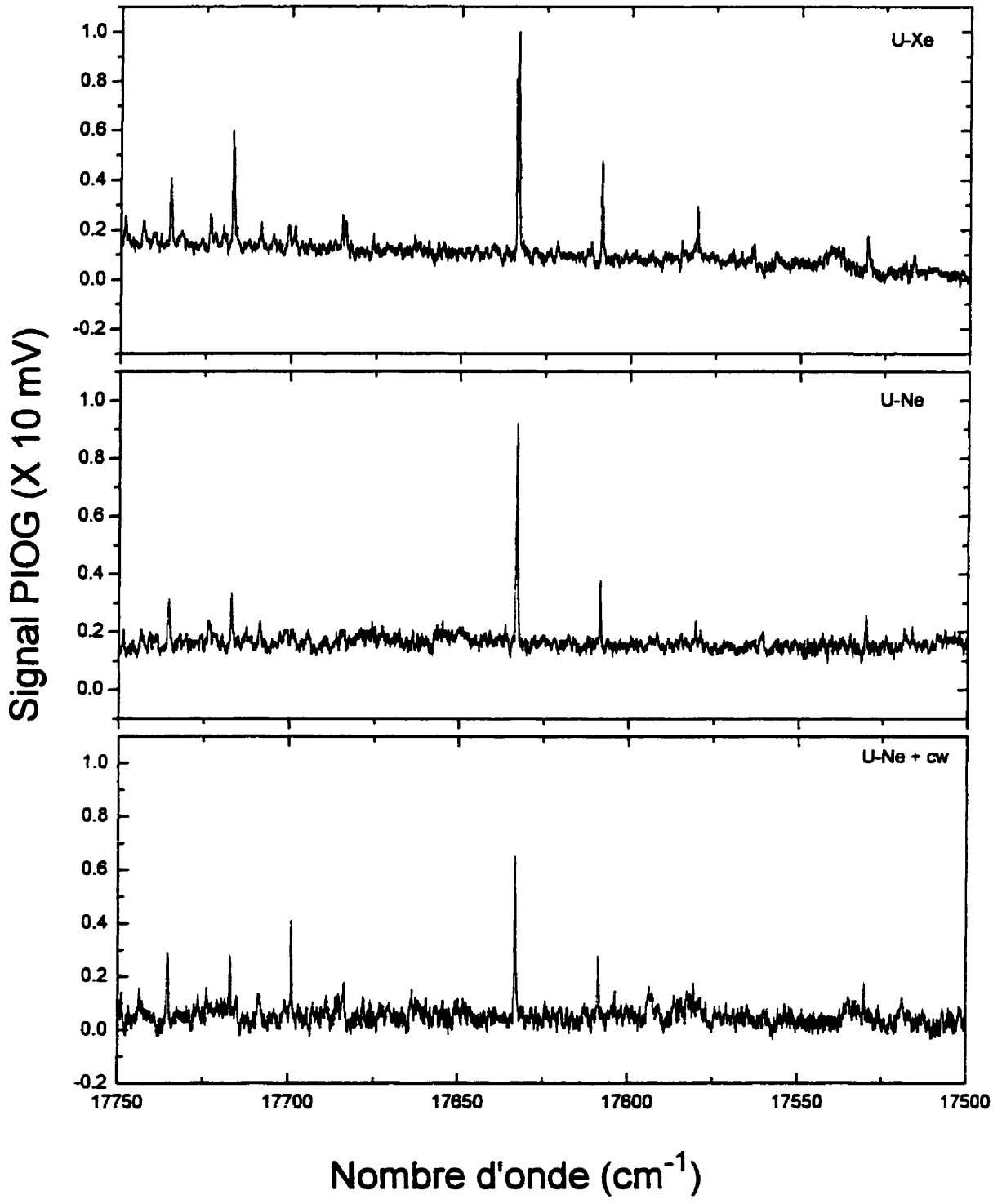

U-Xe
U-Ne
U-Ne + cw
Signal PIOG (X 10 mV)
Nombre d'onde (cm-1)
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
-0.2
19000
18950
18900
18850
18800
18750

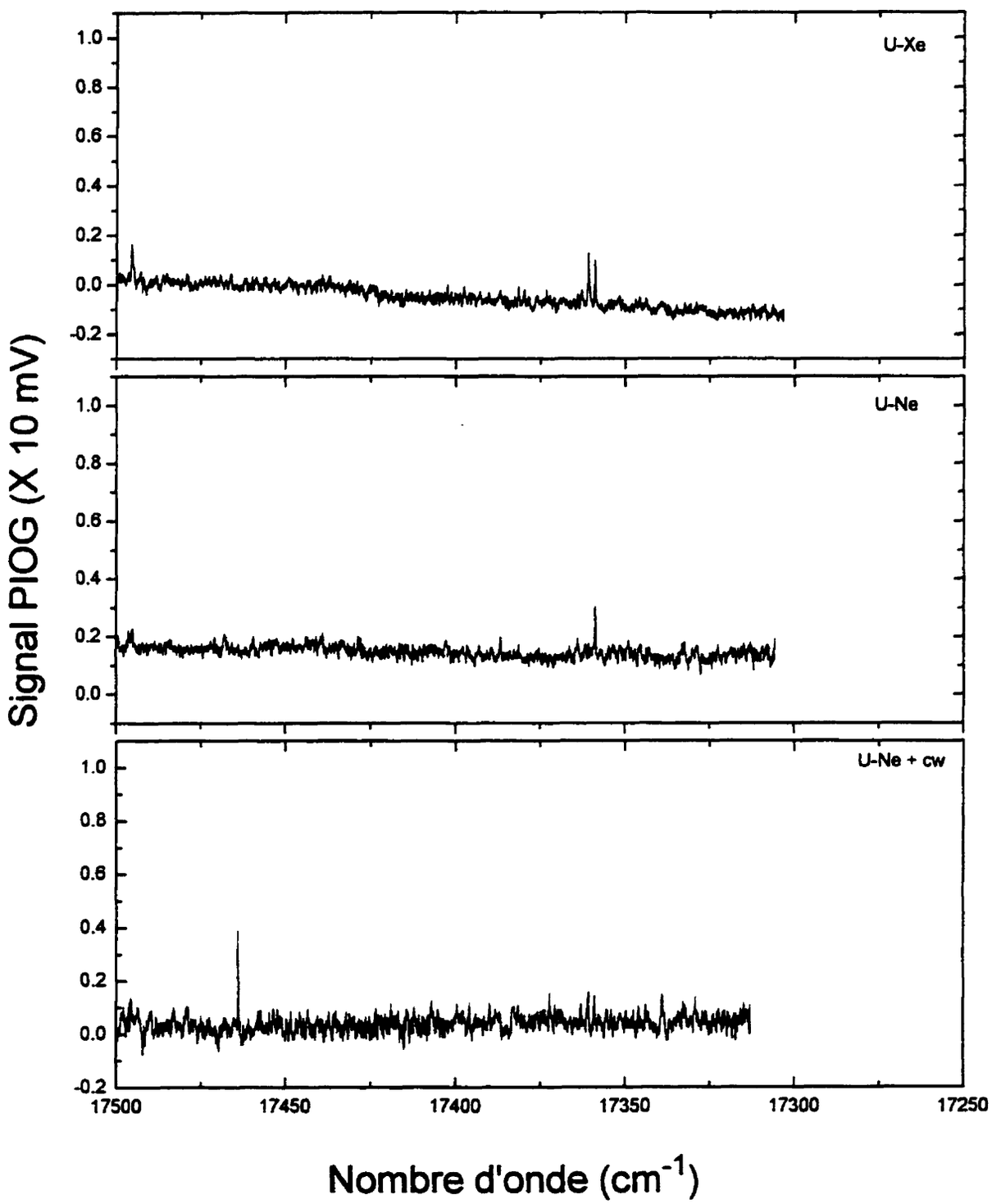

U-Xe
U-Ne
U-Ne + cw
Signal PIOG (X 10 mV)
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
-0.2
18750
18700
18650
18600
18550
18500
Nombre d'onde (cm-1)


U-Xe
U-Ne
U-Ne + cw
Signal PIOG (X 10 mV)
Nombre d'onde (cm-1)
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
-0.2
18500
18450
18400
18350
18300
18250

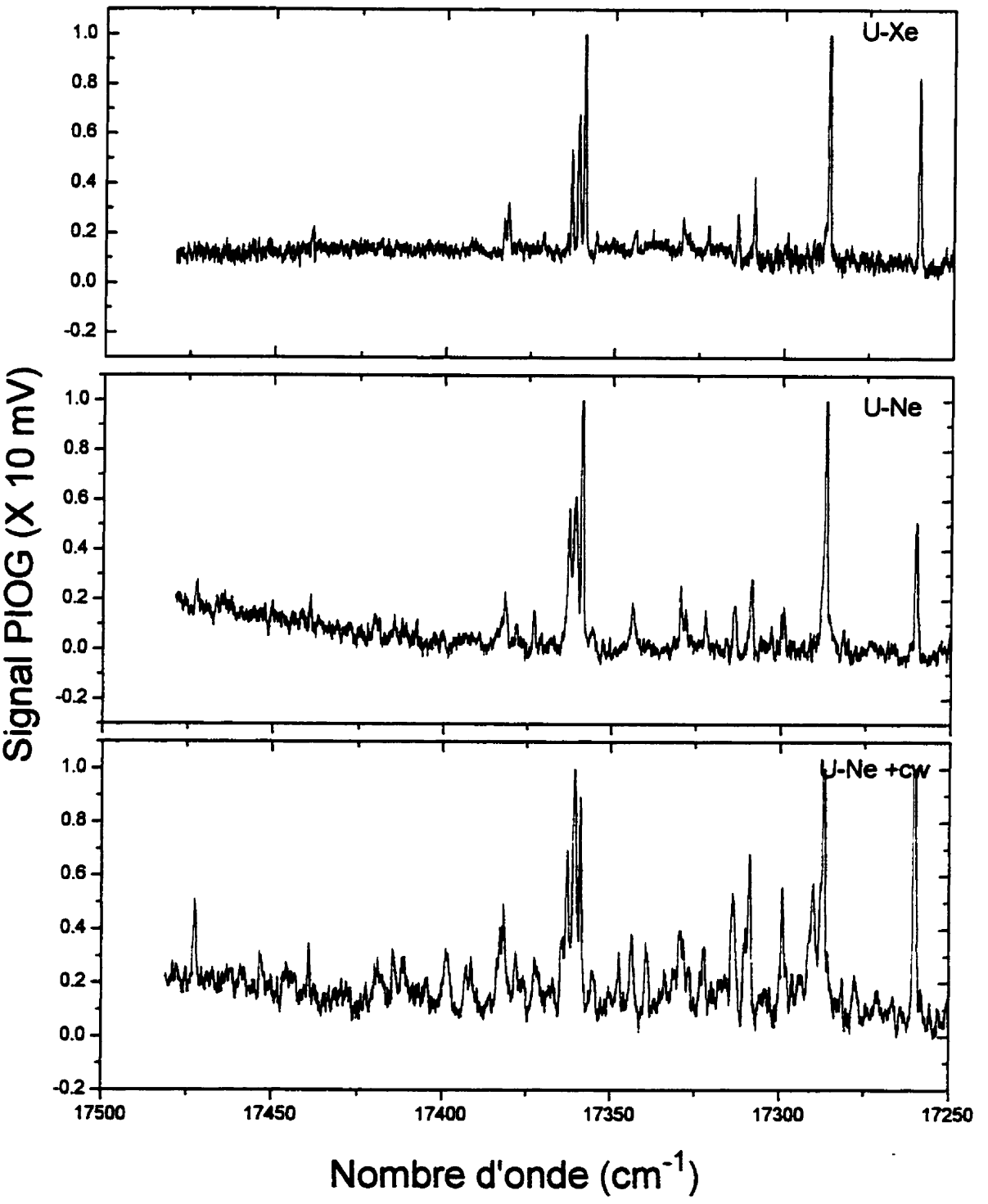

U-Xe
U-Ne
U-Ne + cw
Signal PIOG (X 10 mV)
Nombre d'onde (cm-1)
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
-0.2
18250
18200
18150
18100
18050
18000

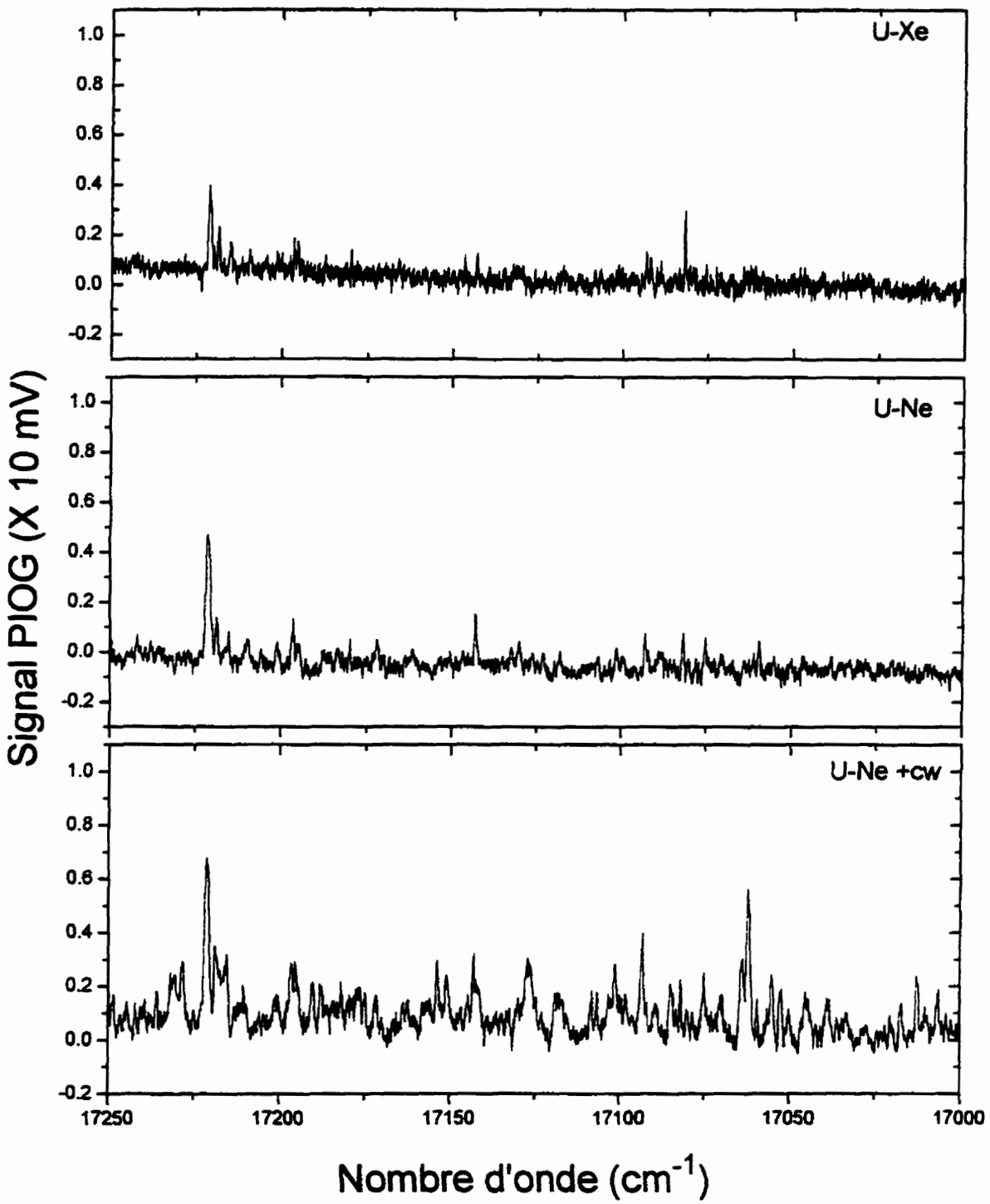

U-Xe
U-Ne
U-Ne + cw
Signal PIOG (X 10 mV)
Nombre d'onde (cm-1)
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
-0.2
18000
17950
17900
17850
17800
17750

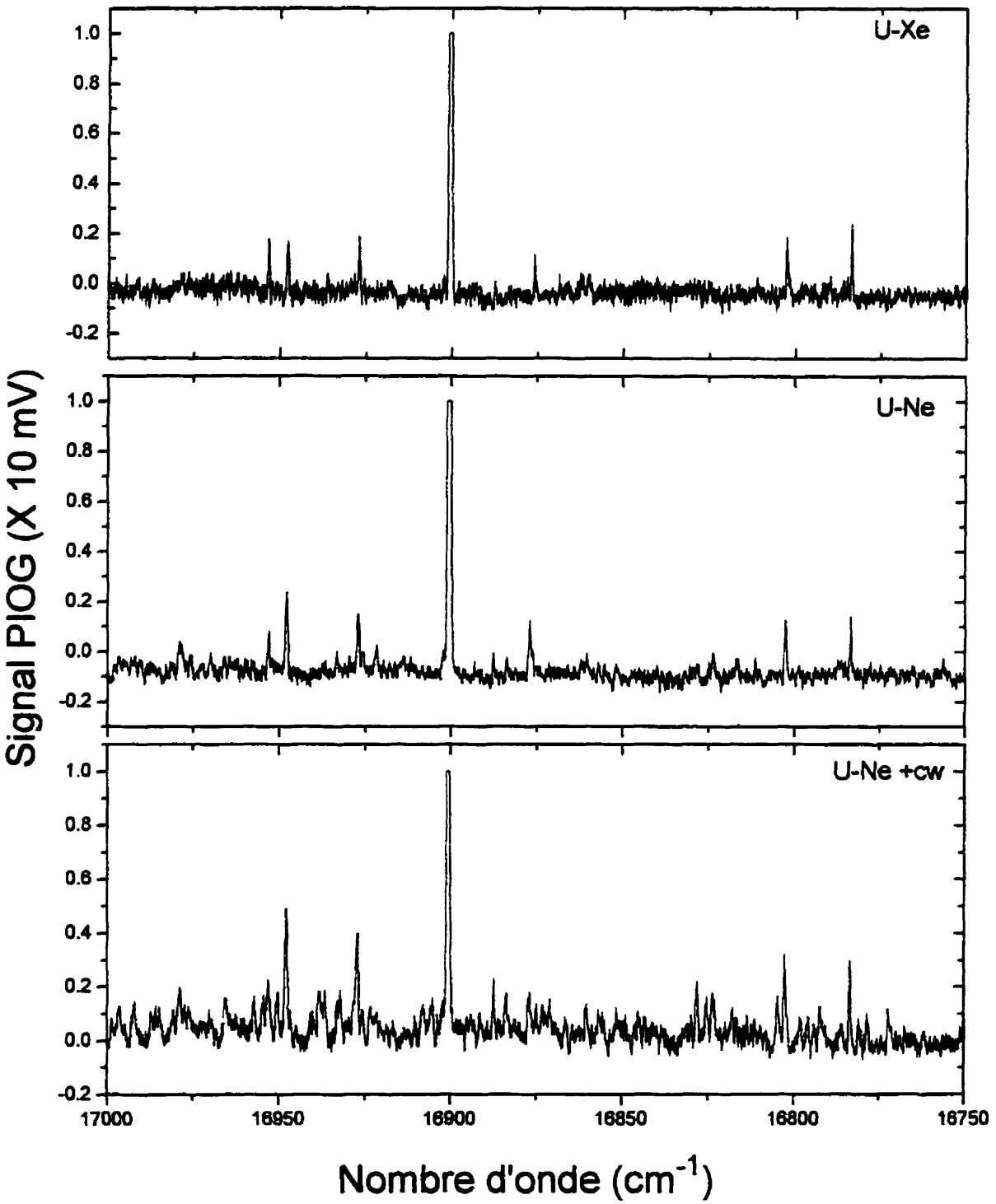

U-Xe
U-Ne
U-Ne + cw
Signal PIOG (X 10 mV)
Nombre d'onde (cm-1)
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
-0.2
17750
17700
17650
17600
17550
17500

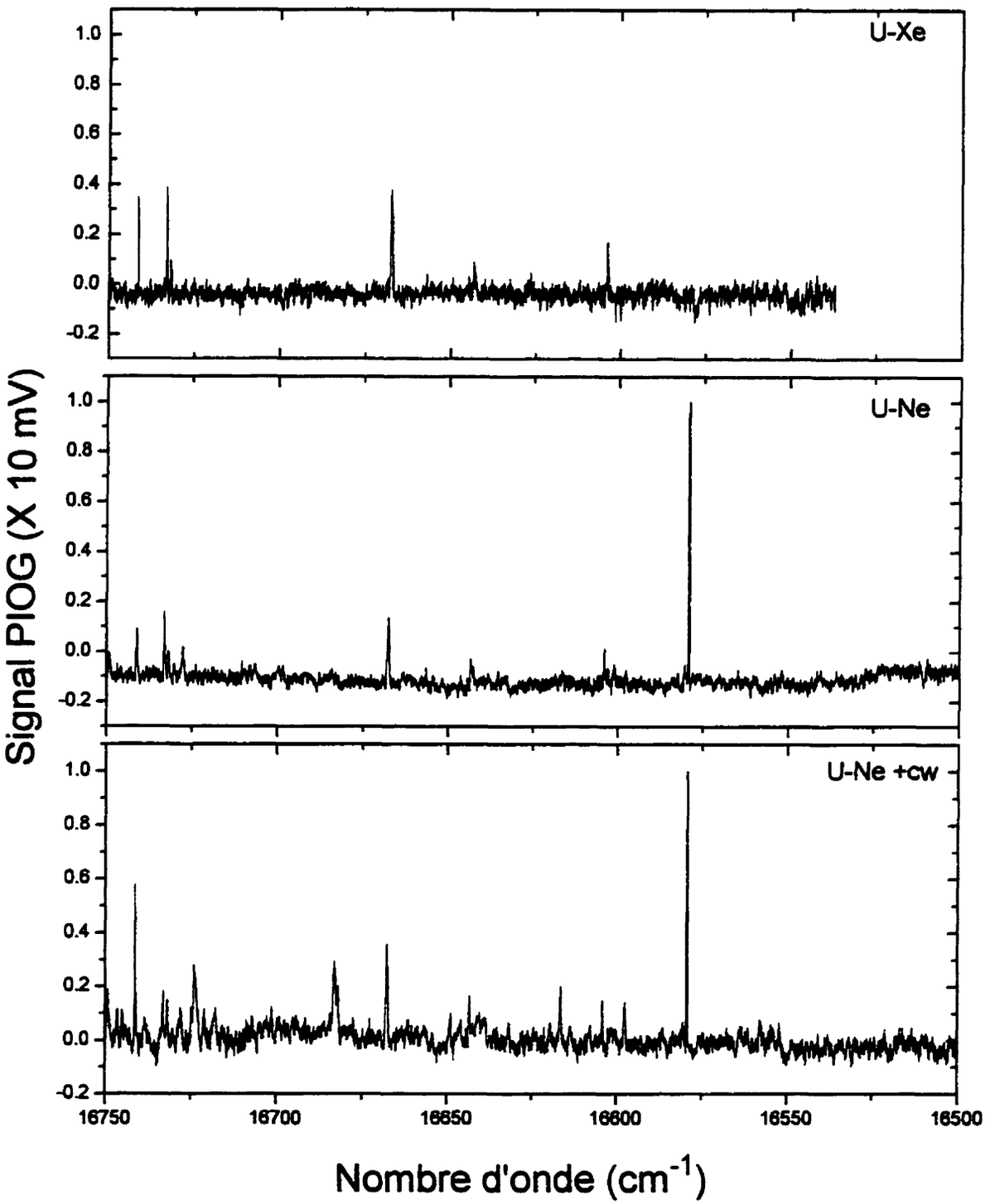

U-Xe
U-Ne
U-Ne + cw
Signal PIOG (X 10 mV)
Nombre d'onde (cm-1)
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
-0.2
17500
17450
17400
17350
17300
17250

C Spectres optogalvaniques rapides mesurés avec la rhodamine 590.


U-Xe
U-Ne
U-Ne +cw
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
-0.2
17500
17450
17400
17350
17300
17250
Signal PIOG (X 10 mV)
Nombre d'onde (cm-1)


U-Xe
U-Ne
U-Ne +cw
Signal PIOG (X 10 mV)
Nombre d'onde (cm^{-1})
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
-0.2
17250
17200
17150
17100
17050
17000


U-Xe
U-Ne
U-Ne +cw
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
-0.2
Signal PIOG (X 10 mV)
17000
16950
16900
16850
16800
16750
Nombre d'onde (cm-1)


U-Xe
U-Ne
U-Ne +cw
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
-0.2
Signal PIOG (X 10 mV)
16750
16700
16650
16600
16550
16500
Nombre d'onde (cm-1)