

PHOTO-LUMINESCENCE IMAGING SPECTROSCOPY FOR POLYCHROME OBJECTS

ESPECTROSCOPÍA DE IMAGEN FOTOLUMINISCENTE PARA OBJETOS POLICROMADOS

John K. Delaney
National Gallery of Art, USA.
J-Delaney@nga.gov

Photo-luminescence is the emission of light after the absorption of light or other electromagnetic radiation. When the subsequent emission of photons occurs shortly following the excitation by light the process is referred to as fluorescence. Examples of fluorescence in cultural heritage works of art include the emission of light from red-laked colorants. Practically speaking the fluorescence emission occurs as long as the paint is being excited. The term phosphorescence is used to identify light emission processes that occur after the excitation is turned off. The time delay here is typically microseconds to as long as seconds, depending on the type of excited transition from which the emission occurs. An example of phosphorescence seen in cultural heritage pigments is the

La fotoluminiscencia es la emisión de luz que se produce después de la absorción de luz u otro tipo de radiación electromagnética. La posterior emisión de fotones que tiene lugar poco después de la excitación por luz se denomina fluorescencia. Ejemplos de fluorescencia en las obras de arte de patrimonio cultural los encontramos en la emisión de luz producida por colorantes de laca roja. En la práctica, la emisión de fluorescencia se produce mientras se excita la superficie pictórica. El término fosforescencia se usa para identificar los procesos de emisión de luz que ocurren una vez se apaga la fuente de excitación. El tiempo de retardo aquí suele ser de microsegundos a segundos, dependiendo del tipo de transición de excitación desde la cual se produce la emisión. Un ejemplo de fosforescencia que se observa en los pigmentos comúnmente utilizados en patrimonio

far-red shifted emission of light, beyond 650 nm, observed from cadmium sulfide (de la Rie, 1982; Delaney et al., 2010; Thoury et al., 2011) (Fig. 1). This emission occurs from the trap states that are below the conduction band, which are the result of surface defects at the cadmium sulfide crystal surface. The light emission from these states goes on for milliseconds, which is longer compared to fluorescence emission, which typically only lasts for nanoseconds. Thus the processes of fluorescence and phosphorescence all fall under the phenomena of luminescence.

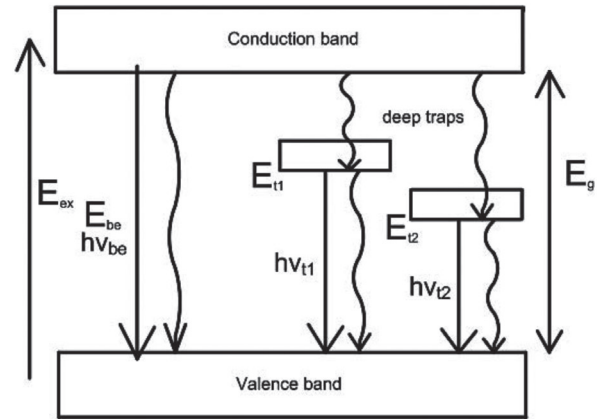
In general the luminescence emission spectrum, often a plot of the relative amount of light emitted at each wavelength, is red shifted and is a mirror image of the absorption spectrum of the light emitting pigments. Practically, this means one should excite the pigment –which emission one is measuring– at a lower wavelength (higher energy), than the wavelengths that one is going to image at. In practical terms this means using an UV excitation source, such as a Wood lamp or an UV LED lamp. However, in luminescence imaging spectroscopy, where the emitted light will be divided into narrow spectral channels, there is a need to ensure maximum emission intensity of the pigment or pigments of interest. Secondly, one would like to ensure that the pigment, or pigments of interest, dominate the emission spectrum acquired and that the spectrum is not dominated by the emission from other materials, such as the aged paint binder. Since the emission intensity depends both on the absorption coefficient (how well the pigment absorbs light) as well as on the intensity of the excitation light, it is often better to excite at those wavelengths where the pigments of interest have their strongest absorption. For example, to optimally excite a red-lake pigment, the excitation should be in the green rather than the UV spectral region. This will also help to limit the broadband emission from the aged paint

cultural es la emisión de luz desplazada hacia el rojo lejano, más allá de los 650 nm, observada para el sulfuro de cadmio (de la Rie, 1982; Delaney et al., 2010; Thoury et al., 2011) (Fig. 1). Esta emisión se produce desde los estados trampa que están debajo de la banda de conducción, que son el resultado de defectos en la superficie de los cristales de sulfuro de cadmio. La emisión de luz de estos estados se prolonga durante milisegundos, siendo así más larga que la emisión de fluorescencia, que típicamente dura solo nanosegundos. Así, los procesos de fluorescencia y fosforescencia son considerados fenómenos de luminiscencia.

En general, el espectro de emisión de luminiscencia, a menudo una gráfica de la cantidad relativa de luz emitida en cada longitud de onda, vira al rojo y es una imagen espejo del espectro de absorción de luz emitida por los pigmentos. En la práctica, esto significa que uno debe excitar el pigmento -cuya emisión está midiendo-, a una longitud de onda más baja (energía más alta), que las longitudes de onda a las que se va a producir la imagen. En términos prácticos, esto significa usar una fuente de excitación UV, como una lámpara de Wood o una lámpara UV LED. Sin embargo, en la espectroscopía de imagen por luminiscencia, donde la luz emitida se dividirá en canales espectrales estrechos, existe la necesidad de garantizar la máxima intensidad de emisión del pigmento o pigmentos de interés. En segundo lugar, hay que asegurarse de que el pigmento, o pigmentos de interés, dominen el espectro de emisión adquirido y que el espectro no esté dominado por la emisión de otros materiales, como el aglutinante en una pintura envejecida. Dado que la intensidad de la emisión depende tanto del coeficiente de absorción (cómo de bien absorbe la luz el pigmento) como de la intensidad de la luz de excitación, a menudo es mejor excitar en aquellas longitudes de onda donde los pigmentos de interés tienen su absorción más fuerte. Por ejemplo, para excitar de manera óptima un pigmento de laca roja, la excitación debe producirse en la región verde en lugar de en la región del espectro correspondiente al UV. Esto también ayudará a limitar la emisión de banda ancha del aglutinante

Figure 1 | Simplified energy diagram for cadmium sulfide (CdS) bulk crystals. E_g is the bandgap energy difference between the valence and the conduction bands. E_{be} corresponds to the energy of the band edge emission. E_{t1} and E_{t2} are the energy differences between the valence band and the trap levels induced by crystal defects, from which radiative decay may occur. Radiative decays are represented by solid vectors and non-radiative decays by wavy lines. (Thoury et al., 2011).

Figura 1 | Diagrama de energía simplificado para cristales a granel de sulfuro de cadmio (CdS). E_g es la diferencia de brecha energética entre la valencia y las bandas de conducción. E_{be} corresponde a la energía de la emisión del borde de la banda. E_{t1} y E_{t2} son las diferencias de energía entre la banda de valencia y los niveles de trampa inducidos por defectos cristalinos, a partir de los cuales puede producirse la desintegración radiativa. Las desintegraciones radiativas están representadas por vectores sólidos y las desintegraciones no radiativas por líneas onduladas. (Thoury et al., 2011).



binder in favor of the emission from the pigment. Thus, by choosing the spectral range of excitation, one can help to ensure collecting a more optimal emission spectrum, especially in the case of imaging spectroscopy.

The objective of luminescence imaging spectroscopy, like reflectance imaging spectroscopy, is to acquire a sufficient number of contiguous emission images such that the emission spectrum for each spatial pixel position in the image can be generated. The number and spectral width of each spectral band image often depends on the emitting colorants of interest that need to be separated or identified. Given that the emission spectra of colorants present in cultural heritage objects lack narrow spectral features in the absorption spectra, the spectral bandwidths chosen can be broader (i.e. tens of nm instead of a few nm). The larger spectral bandwidth helps with the lower light levels too. While contiguous sampling is always desired for practical purposes, it may not always be necessary for cultural heritage science, where only a limited number of pigments are known to be present, for example in painted historical sculpture artifacts.

en una pintura envejecida favoreciendo así la emisión del pigmento. Por lo tanto, elegir el rango espectral de excitación, puede ayudar a asegurar que el espectro de emisión adquirido es más adecuado, especialmente en el caso de la espectroscopía de imagen.

El objetivo de la espectroscopía de imagen por luminescencia, al igual que sucede con la espectroscopía de imagen de reflectancia, es adquirir un número suficiente de imágenes de emisión contiguas de manera que se pueda generar el espectro de emisión para cada posición de píxel espacial en la imagen. El número y el ancho espectral de cada imagen de banda espectral a menudo dependen de los colorantes emisores de interés que se quieren separar o identificar. Dado que los espectros de emisión de colorantes presentes en los objetos del patrimonio cultural carecen de características espectrales restringidas en los espectros de absorción, los anchos de banda espectrales elegidos pueden ser más amplios (es decir, decenas de nm en lugar de unos pocos nm). Un ancho de banda espectral más grande también ayuda con los niveles de luz más bajos. Si bien el muestreo contiguo siempre se recomienda para fines prácticos, puede que no siempre sea necesario para la ciencia del patrimonio cultural, donde se sabe que solo hay un número limitado de pigmentos presente,

Various terms are used to denote the collection and meaning of the assembled emission images acquired of polychrome works of art. Since the term used for the image product should denote what information has been collected, some care in the terminology or description is in order. The simplest emission image *cube* is the one acquired using a color camera, perhaps with an added filter, to allow the capture of the spectral region from ~750 to 1000 nm, the near infrared region (NIR), as well. From the blue, green, red and NIR images, several false color composite images can be made. The question that arises is how to adjust the histogram of each image. If the histograms are adjusted independently for each channel to display the actual range of gray levels, the product image is maybe better denoted as a *false color image* and not a *multispectral image*, the reason being the spectral relationship between the images is not shown. If the intensities of the images are adjusted to represent the relative spectral intensities of the emission of the object at the wavelengths used, then the term *multispectral image* might be more correct. The distinction is on what type of information is being presented to the viewer. Both types of composite images give the variation of the intensity of the emission from an object within each spectral band. Only the latter gives some information about the band-to-band emission intensity. This denotes the difference between multi-band imaging, where no information about the relative spectral emission intensity is given, versus imaging emission spectroscopy, where it is. In the end, it best to describe how the false color composite image was made to ensure clarity.

The instrumentation needed to acquire spectral image cubes of luminescence from polychrome cultural heritage objects includes:

- a) An excitation source, which illuminates the area of interest.

por ejemplo, en objetos históricos tales como escultura policromada.

Son varios los términos utilizados para denominar a la recopilación y el significado de las imágenes de emisión ensambladas adquiridas de obras de arte policromadas. Dado que el término utilizado para describir la imagen producida debe indicar qué información se ha recopilado, es necesario poner algo de cuidado en la terminología o la descripción. El *cube* de imagen de emisión más simple es el que se obtiene con una cámara de color, quizás con un filtro adicional, para permitir la captura de la región espectral de ~ 750 a 1000 nm, y también la región del infrarrojo cercano (NIR). Desde las imágenes azul, verde, roja y NIR, se pueden crear varias imágenes compuestas de falso color. La pregunta que surge es cómo ajustar el histograma de cada imagen. Si los histogramas se ajustan independientemente para que cada canal muestre el rango real de niveles de gris, quizás mejor denominar *imagen en falso color* a la imagen resultante y no *imagen multispectral*, porque no se muestra la relación espectral entre las imágenes. Si las intensidades de las imágenes se ajustan para representar las intensidades espectrales relativas de la emisión del objeto en las longitudes de onda utilizadas, entonces el término *imagen multispectral* podría ser más correcto. La distinción se basa en qué tipo de información se quiere presentar al espectador. Ambos tipos de imágenes compuestas dan la variación de la intensidad de la emisión de un objeto dentro de cada banda espectral. Solo este último proporciona información sobre la intensidad de emisión de banda a banda. Esto denota la diferencia entre imágenes de múltiples bandas, donde no se proporciona información sobre la intensidad de emisión espectral relativa, en comparación con la espectroscopía de emisión de imágenes, donde sí se proporciona. Al final, lo mejor es describir cómo se hizo la imagen compuesta en falso color para garantizar la claridad.

La instrumentación necesaria para adquirir cubos de imágenes espectrales de luminiscencia de objetos de patrimonio cultural policromado incluye:

- b) A dispersive optical system such as optical filters or a dispersive imaging spectrometer.
 - c) An array of detectors (camera).
 - d) A diffuse white card for flat fielding the excitation.
 - e) An emission reference target with a known relative emission spectrum, when excited with the excitation used for imaging the art object.
- a) Una fuente de excitación, que ilumina el área de interés.
 - b) Un sistema óptico dispersivo, como filtros ópticos o un espectrómetro de imágenes dispersivo.
 - c) Una serie de detectores (cámara).
 - d) Una tarjeta blanca difusa para la corrección de campo plano de la excitación.
 - e) Un objetivo de referencia de emisión con un espectro de emisión relativa conocido, cuando se excita con la excitación utilizada para obtener imágenes del objeto artístico.

Excitation Source: The choice of an excitation source varies with the imaging application. A variation of large UV lamps capable of illuminating large sections of paintings can be found in many conservation studios. When non-UV illumination is desired, LED lamps are common, though the long emission tail of such lamps needs to be considered and they work best when the excitation source is separated from the spectral range of the emission to be imaged. Laser sources are spectrally ideal but it is challenging to achieve a uniform wide illumination area given their Gaussian beam profile. Utilizing a projection light system such as an antiquated commercial 35mm-film slide projector gets around many problems and allows the use of small filters. Such projectors do not have UV or thermal light and are quite uniform for illuminating in the spectral range from ~400 to 800 nm. The integral projection lens allows the area to be illuminated to be adjusted from ~10 cm² to many meters-squared.

Dispersive Optical System: While there is a large range of optical solutions, most researchers in cultural heritage science have utilized either multiple interference filters or an imaging dispersive spectrometer and in one case a Fourier transform (FT) imaging system. While filters provide the simplest solution especially for systems requiring high

Fuente de excitación: la elección de una fuente de excitación varía según la aplicación que se quiera dar a las imágenes. En muchos centros de conservación se puede encontrar una gran variedad de lámparas UV que pueden iluminar grandes superficies de las obras pictóricas. Cuando se desea una iluminación sin luz UV, las lámparas LED son más comunes, aunque se debe considerar la larga cola de emisión de dichas lámparas y que funcionan mejor cuando la fuente de excitación se separa del rango espectral de la emisión a fotografiar. Las fuentes de láser son espectralmente ideales, pero es difícil lograr un área de iluminación amplia y uniforme dado su perfil de haz Gaussiano. El uso de un sistema de luz de proyección, como un proyector de diapositivas de película de 35 mm comercial anticuado, soluciona muchos problemas y permite el uso de filtros pequeños. Dichos proyectores no tienen luz UV o térmica y la iluminación es bastante uniforme en el rango espectral de ~ 400 a 800 nm. La lente de proyección integral permite que el área a iluminar se ajuste de ~ 10 cm² a muchos metros cuadrados.

Sistema óptico dispersivo: si bien existe una amplia gama de soluciones ópticas, la mayoría de los investigadores en ciencias del patrimonio cultural han utilizado múltiples filtros de interferencia o un espectrómetro dispersivo

spatial resolution, the use of filters often requires some form of image registration to account for shifts caused by the filters or magnification changes from uncorrected chromatic aberration in the lenses (Conover, Delaney and Loew, 2015).

Camera: As the emission intensity is a fraction of the exciting light, often tens of or a few percent, a high-sensitivity camera is required that is optimized for low dark current. This allows for long exposures, from 100 of milliseconds to seconds. Since the vast majority of emission spectra of interest fall between 400 and 1000 nm, Si CCD or Si CMOS cameras are ideal.

Flat-fielding for imaging system response and non-uniform excitation: As in color photography or reflectance imaging spectroscopy, a large white or gray smooth panel that covers the field of view of the camera system is used for field fielding. In this case the flat fielding is done to correct for non-homogeneous excitation of the artwork under study. This correction ensures that comparisons can be made of the intensity of emission across the artwork. A simple method is to take an image of the white panel while it is illuminated by the excitation light and normalize this image by its mean. The emission image cube is then divided by the mean adjusted flat field, prior to relative radiometric calibration.

Relative radiometric calibration of the emission image cube: In *point* or non-imaging reflectance or luminescence spectroscopy, the spectrometer –the instrument that disperses and measures the intensity of light as a function of wavelength, requires a radiometric calibration. This calibration step is key in order to calculate the emission or reflectance spectrum. In general, two approaches can be taken. The first is an absolute radiometric calibration using a standard lamp with known spectral radiance ($\text{Watts/m}^2\cdot\text{nm}\cdot\text{sr}$). Using the lamp, a calibration

de imágenes y, en un caso, un sistema de imágenes con transformada de Fourier (FT). Si bien los filtros proporcionan la solución más simple, especialmente para los sistemas que requieren una alta resolución espacial, el uso de filtros a menudo requiere algún tipo de registro de imagen que tenga en cuenta los cambios causados por los filtros o los cambios de aumento de la aberración cromática no corregida en las lentes (Conover, Delaney y Loew, 2015).

Cámara: como la intensidad de la emisión es una fracción de la luz excitante, a menudo de decenas o unas cuantas centésimas, se requiere una cámara de alta sensibilidad que esté optimizada para una baja corriente oscura. Esto permite exposiciones largas, desde 100 milisegundos hasta segundos. Dado que la gran mayoría de los espectros de emisión de interés se encuentran entre 400 y 1000 nm, las cámaras Si CCD o Si CMOS son ideales.

Campo plano (flat-fielding) para la respuesta del sistema de imagen y excitación no uniforme: como en la fotografía a color o espectroscopía de imagen de reflectancia, se utiliza un gran panel liso blanco o gris que cubre el campo de visión del sistema de la cámara para el campo plano (*flat fielding*). En este caso, el campo plano (*flat fielding*) se realiza para corregir la excitación no homogénea de la obra de arte en estudio. Esta corrección garantiza que se puedan hacer comparaciones de la intensidad de la emisión en la obra de arte. Un método simple es tomar una imagen del panel blanco mientras está iluminado por la luz de excitación y normalizar esta imagen por su media. El *cubo* de imagen de emisión se divide entonces por el campo plano medio ajustado, antes de la calibración radiométrica relativa.

Calibración radiométrica relativa del cubo de imágenes de emisión: espectroscopía de reflectancia o luminescencia puntual o sin imágenes, el espectrómetro, el instrumento que dispersa y mide la intensidad de la luz en función de la longitud de onda, requiere una fase de calibración radiométrica. Esta fase del proceso de calibración es clave para calcular el espectro de emisión o

function is calculated by dividing the known spectral radiance of the lamp by the measured response of the spectrometer whose units are typically in digital counts. Using such a calibration function, the measured emission spectra can be plotted as a function of spectral radiance. However, more often than not, there is no need for the relative spectral emission spectrum and a calibrated spectral radiance lamp is not required.

The second approach is to use an in-scene standard with a known emission spectrum. This is analogous to the use of a diffuse white standard to calibrate a reflectance image cube. In the case of reflectance imaging spectroscopy, an in-scene standard with a known reflectance is used to transfer the calibration to the image cube of the art object, which is measured with the same spectral imaging system. For this method only the wavelength dependence of the reflectance of the calibration standard needs to be known. It does not require knowing what the spectral properties of the illuminating light are. This measurement is the relation between the standard and the object being imaged and the result of such a reflectance calibration is an *apparent reflectance* or *reflectance factor*.

A similar strategy can be used for a relative calibration of the emission image cube, with the only difference that the emission spectrum of the reference standard must be measured with the same excitation light spectral profile as the art object to be studied. To make a broad spectral band emission target that spans a large spectral range, for example from 500 to 900 nm, involves using a mixture of emitting colorants. Using the emission standard in the scene with the artwork allows for a straightforward calibration. The ratio between the measured emission from the emitting standard in digital counts and from the reference emission spectrum is used to generate the correction function. In practical terms, each spectral

reflectancia. En general, se pueden tomar dos enfoques. El primero es una calibración radiométrica absoluta utilizando una lámpara estándar con una radiación espectral conocida ($\text{vatios/m}^2\cdot\text{nm}\cdot\text{sr}$). Usando la lámpara, se calcula una función de calibración dividiendo la luminosidad espectral conocida de la lámpara por la respuesta medida por el espectrómetro cuyas unidades están típicamente en conteos digitales. Usando tal función de calibración, los espectros de emisión medidos pueden representarse en función de la radiancia espectral. Sin embargo, la mayoría de las veces no es necesario el espectro de emisión espectral relativa y no se requiere una lámpara de radiación espectral calibrada.

El segundo enfoque es utilizar un estándar en escena con un espectro de emisión conocido. Esto es análogo al uso de un estándar blanco difuso para calibrar cubos de imágenes de reflectancia. En el caso de la espectroscopía de imágenes de reflectancia, se utiliza un estándar en escena con una reflectancia conocida para transferir la calibración al cubo de imagen de la obra de arte, que se mide con el mismo sistema de imagen espectral. Para este método, solo se debe conocer la dependencia de la longitud de onda de reflectancia del estándar de calibración. No requiere saber cuáles son las propiedades espectrales de la luz iluminadora. Esa medida es la relación entre el estándar y el objeto que se está fotografiando y el resultado de tal calibración de reflectancia es una *reflectancia aparente* o un *factor de reflectancia*.

Se puede usar una estrategia similar para una calibración relativa del cubo de imagen de emisión, con la única diferencia de que el espectro de emisión del estándar de referencia debe medirse con el mismo perfil espectral de luz de excitación que el objeto artístico a estudiar. Para lograr un objetivo de emisión de banda espectral amplia que abarque un amplio rango espectral, por ejemplo, de 500 a 900 nm, es necesario utilizar una mezcla de colorantes emisores. El uso del estándar de emisión en escena con la obra de arte permite una

band image is scaled such that the emission at that wavelength matches that of the known standard. This same method has been used to make a calibration target for the use of color cameras (color cal) to capture consistent fluorescence images as well as for calibrating multispectral imaging systems (Delaney et al., 2010).

Once the emission image cube is calibrated to the relative luminescence, then similar tools to find and map materials using reflectance spectroscopy can be used. A basic set of spectral endmembers can be found to make maps using the spectral angle mapper algorithm or to compare with databases (Kruse et al., 1993; Schott, 2007). The latter can be problematic when the emission occurs in regions where the art object has strong absorption. Specifically, self-absorption can lead to distortion of the spectral shape of the emission, making comparison with the databases difficult. The effects of self-absorption have been shown to be minimized using the absorption spectrum for point luminescence measurements of biological systems such as chloroplasts and the same method has been used for the study of several red lakes (Verri, Clementi, Comelli, Cather and Piqué, 2008). The same approach can be used to correct the emission cube for imaging spectroscopy, but this requires collecting the reflectance image cube as well.

Examples

Two examples of photo-luminescence imaging spectroscopy are presented along with a brief description of the instrumentation and image processing used. The first example employed a multispectral camera with a spectral filter wheel to map out the presence of cadmium-based pigments in a painting by Picasso (Delaney et al., 2010). The second example is the use of a push broom line scanning imaging spectrometer to map the use of madder lake in an Fayum painting (Delaney et al., 2017).

calibración sencilla. La relación entre la emisión medida desde el estándar de emisión en conteos digitales y desde la base del espectro de emisión de referencia se utiliza para generar la función de corrección. En términos prácticos, cada imagen de banda espectral se escala de modo que la emisión en esa longitud de onda del estándar coincida con la del estándar conocido. Este mismo método se ha utilizado para hacer un objetivo de calibración para el uso de cámaras a color (color cal) para capturar imágenes de fluorescencia consistentes, así como para calibrar sistemas de imágenes multispectrales (Delaney et al., 2010).

Una vez que el cubo de imagen de emisión se calibra a la luminiscencia relativa, se pueden usar herramientas similares para encontrar y mapear materiales mediante espectroscopía de reflectancia. Se puede encontrar un conjunto básico de firmas espectrales puras para hacer mapas utilizando el algoritmo mapeador de ángulo espectral o para comparar con bases de datos (Kruse et al., 1993, Schott, 2007). Esto último puede ser problemático cuando la emisión se produce en regiones donde el objeto artístico tiene una fuerte absorción. Específicamente, la auto-absorción puede conducir a la distorsión de la forma espectral de la emisión, lo que dificulta la comparación con las bases de datos. Se ha demostrado que los efectos de la auto-absorción se minimizan utilizando el espectro de absorción para mediciones de luminiscencia puntual de sistemas biológicos como los cloroplastos y se ha utilizado el mismo método para el estudio de varias lacas rojas (Verri, Clementi, Comelli, Cather y Piqué, 2008). El mismo enfoque se puede utilizar para corregir el cubo de emisión para la espectroscopía de imagen, pero esto requiere también la recolección del cubo de imagen de reflectancia.

Ejemplos

En esta sección se presentan dos ejemplos de espectroscopía de imagen de luminiscencia junto con una breve descripción de la instrumentación y el procesamiento de imágenes utilizado. El primer ejemplo utilizó una cámara multispectral con una rueda de filtro espectral

Example 1: Mapping Cadmium Sulfide using trap state emissions. Luminescence imaging spectroscopy was used to identify and map cadmium sulfide even when present in a paint mixture in Pablo Picasso's painting *Harlequin Musician* in the collection of the National Gallery of Art, Washington DC. Cadmium sulfide (CdS) and cadmium sulfoselenide ($\text{CdS}_{1-x}\text{S}_{ex}$) pigments' reflectance spectra have only a simple *s-shaped* or sharp reflectance transition edge, making their identification difficult, especially since such pigments can be made in a wide range of hues. Cadmium pigments, as semi-conductors, can emit luminescence from their conduction band, or from deep traps associated with surface defects or impurities. The emission from these deep traps is red-shifted into the deep red and near infrared, far from the transition edge and pigment absorption. Two trap states giving rise to two emission bands are typically seen and shift with the reflectance edge (Thoury et al., 2011).

The luminescence image cube was acquired using a visible to near infrared multispectral camera system (400-1000 nm) having 6 spectral filters. The painting was illuminated with blue-green light with two slide projectors (Kodak Ektragraphic III) each having astronomy Kron/Cousins B filters that passed light from 380-520 nm. The emission from the painting in the 650-900 nm spectral range light was collected with six spectral interference filters at 50 nm intervals with a Full width half maximum (FWHM) of 40 nm (Andover Corp). A low noise 4-mega pixel Si CCD array (Retiga-4000R, QImaging) was used, cooled to reduce dark current, with a lens corrected for chromatic aberration from 400 to 1700 nm (Jenoptik). The resulting luminescence image cube was calibrated to relative spectral radiance using an in-scene standard consisting of a mixture of cadmium pigments.

para trazar la presencia de pigmentos a base de cadmio en una pintura de Picasso (Delaney et al., 2010). El segundo ejemplo es el uso de un espectrómetro de imágenes de barrido de líneas de empuje para mapear el uso de laca de granza en una pintura de Al Fayum (Delaney et al., 2017).

Ejemplo 1: Mapeo de sulfuro de cadmio usando las emisiones del estado de trampa. La espectroscopía de imágenes de luminiscencia se usó para identificar y mapear el sulfuro de cadmio, incluso cuando está presente en una mezcla de pintura en el *Arlequín Músico* de Pablo Picasso en la colección de la National Gallery of Art, Washington DC. Los espectros de reflectancia de los pigmentos de sulfuro de cadmio (CdS) y sulfo-seleniuro de cadmio ($\text{CdS}_{1-x}\text{S}_{ex}$) tienen un espectro de reflectancia en forma de una simple *s* o un agudo borde de transición de reflectancia, lo que dificulta su identificación, especialmente porque dichos pigmentos se pueden realizar en una amplia gama de tonos. Los pigmentos de cadmio, como semiconductores, pueden emitir luminiscencia desde su banda de conducción o desde trampas profundas asociadas con defectos de la superficie o impurezas. La emisión de estas trampas profundas se desplaza al rojo profundo y al infrarrojo cercano, lejos del borde de transición y la absorción de pigmento. Normalmente, se ven dos estados trampa que dan lugar a dos bandas de emisión y se desplazan con el borde de reflectancia (Thoury et al., 2011).

El cubo de imagen de luminiscencia se adquirió utilizando un sistema de cámara multispectral que cubría del espectro visible al infrarrojo cercano (400-1000 nm) con 6 filtros espectrales. La pintura se iluminó con luz azul-verde con dos proyectores de diapositivas (Kodak Ektragraphic III) cada uno con filtros de astronomía Kron/Cousins B que permiten el paso de la luz desde 380-520 nm. La emisión de la pintura en el rango de luz espectral de 650-900 nm se recolectó con seis filtros de interferencia espectral a intervalos de 50 nm con un ancho máximo medio completo (FWHM) de 40 nm (Andover Corp). Se usó una matriz de CCD de Si de 4 mega píxeles de bajo ruido (Retiga-4000R,

A false color composite image constructed from the 700, 750, and 800 nm images shows that the green, yellow, and lighter orange paints are luminescent in the NIR, whereas the dark orange is less so, and the red paint of the sleeves does not emit at all (Fig. 2A). Using methods similar to those used to analyze the reflectance image cubes, the primary emission spectra and their spatial distribution in the painting are given in Figure 2B. These results show that the luminescence from the yellow (Harlequin's medallions and stockings), green, and lighter orange paint endmembers all have a peak at 750 nm. The emission spectrum for the deeper orange has a shallower peak at 750 nm. The spectra of the blue emission in the false color image (Fig. 2A) all show decreasing emission intensity from 650 nm to 900 nm, suggesting that their emission peaks are below 650 nm. These spectral components map some of the blue endmembers as well as the white and mauve endmembers. They are assignable to emission from organic binders and white pigments, and maybe an organic red pigment in the case of the mauve endmember. The luminescence image cube shows the green paint emission maximum at 750 nm, similar to that of the yellow and orange and confirmed as yellow cadmium sulfide. Thus, the simplest hypothesis is that the green is a mixture of cadmium yellow and a blue pigment. In this case the pigment was identified as ultramarine (Delaney et al., 2010).

Example 2: Mapping fluorescence from Madder lake. The second example involves the identification and mapping of the fluorescence of madder lake used to paint the tunic in an archaeologically significant Greco-Roman painting titled *Portrait of a Woman* from the second century CE in the collection of the National Gallery of Art in Washington DC (Fig. 3) (Delaney et al., 2017).

QImaging), se enfrió para reducir la corriente oscura, con una lente corregida para la aberración cromática de 400 a 1700 nm (Jenoptik). El cubo de imagen de luminiscencia resultante se calibró a la radiancia espectral relativa utilizando un estándar en escena que consiste en una mezcla de pigmentos de cadmio.

Una imagen compuesta de falso color construida a partir de las imágenes de 700, 750 y 800 nm muestra que las pinturas verde, amarilla y naranja más clara son luminescentes en el NIR, mientras que la pintura naranja oscuro lo es menos, y la pintura roja de las mangas no emite en absoluto (Fig. 2A). Utilizando métodos similares a los utilizados para analizar los cubos de imágenes de reflectancia, los espectros de emisión primaria y su distribución espacial en la pintura se dan en la Figura 2B. Estos resultados muestran que la luminiscencia del amarillo (medallones y medias de Arlequín), verde y ligeros de color naranja claro tienen un pico a 750 nm. El espectro de emisión para el naranja más profundo tiene un pico más bajo a 750 nm. Todos los espectros de emisión azul en la imagen de falso color (Fig. 2A) muestran una intensidad de emisión decreciente de 650 nm a 900 nm, lo que sugiere que sus picos de emisión están por debajo de 650 nm. Estos componentes espectrales mapean algunos de los miembros afines azules, así como los miembros afines a los blancos y malvas. Son asignables a la emisión de aglutinantes orgánicos y pigmentos blancos, y tal vez un pigmento rojo orgánico en el caso del miembro malva. El cubo de imagen de luminiscencia muestra la emisión máxima de pintura verde a 750 nm, similar a la del amarillo y naranja y confirmada como sulfuro de cadmio amarillo. Por lo tanto, la hipótesis más simple es que el verde es una mezcla de amarillo de cadmio y un pigmento azul. En este caso, el pigmento fue identificado como ultramarino (Delaney et al., 2010).

Ejemplo 2: Mapeo de fluorescencia de laca de granza. El segundo ejemplo implica la identificación y el mapeo de la fluorescencia de una laca de granza utilizada para pintar la túnica en una pintura greco-romana de importancia arqueológica titulada *Retrato de una mujer* del siglo II dC en

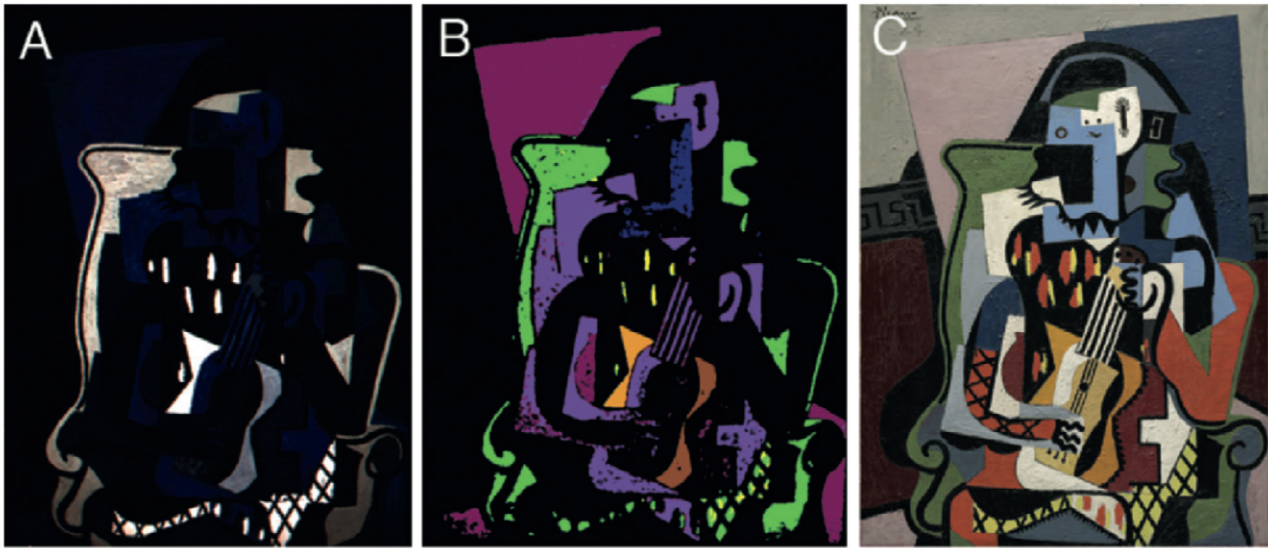


Figure 2 | Results from luminescence imaging spectroscopy after exciting the painting (Picasso's *Harlequin Musician* (1924)) with blue light (380 to 520 nm). (A) False color near-infrared luminescence image (700, 750, and 800 nm) obtained from exciting the painting, (B) map of primary emission spectra (bottom right panel) from the luminescence image cube after median filtering, (C) visible color image for reference. (Bottom right) Luminescent endmember or characteristic spectra: Yellow (yellow line), Bright Orange (orange line), Dark Orange (brown line), Green (green line) all having emission peak at about 750 nm consistent Cadmium Sulfide. (Delaney et al., 2010).

Figura 2 | Resultados de la espectroscopía de imágenes de luminiscencia después de excitar la pintura (*Harlequin Musician* de Picasso (1924)) con luz azul (380 a 520 nm). (A) Imagen de luminiscencia de infrarrojo cercano en falso color (700, 750 y 800 nm) obtenida de la excitación de la pintura, (B) mapa de espectros de emisión primaria (panel inferior derecho) del cubo de la imagen de luminiscencia después del filtrado medio, (C) Imagen de color visible para referencia. (Abajo a la derecha) Miembro final luminiscente o espectros característicos: Amarillo (línea amarilla), Naranja brillante (línea naranja), Naranja oscuro (línea marrón), Verde (línea verde), todos con pico de emisión a aproximadamente 750 nm de sulfuro de cadmio consistente. (Delaney et. Al 2010.)

Preliminary evidence for the presence of red-lake in the woman's purple tunic was inferred from red photo-luminescence induced by a hand held UV lamp. Further evidence came from reflectance spectra from the light colored areas of the purple tunic. These spectra all had small, narrow absorption features at 514 and 549 nm, along with an

la colección de la Galería Nacional de Arte en Washington DC (Fig. 3) (Delaney et al., 2017).

La evidencia preliminar de la presencia de una laca roja en la túnica púrpura de la mujer se dedujo a partir de la foto-luminiscencia roja inducida por una lámpara UV de mano. Otra evidencia provino de los espectros de

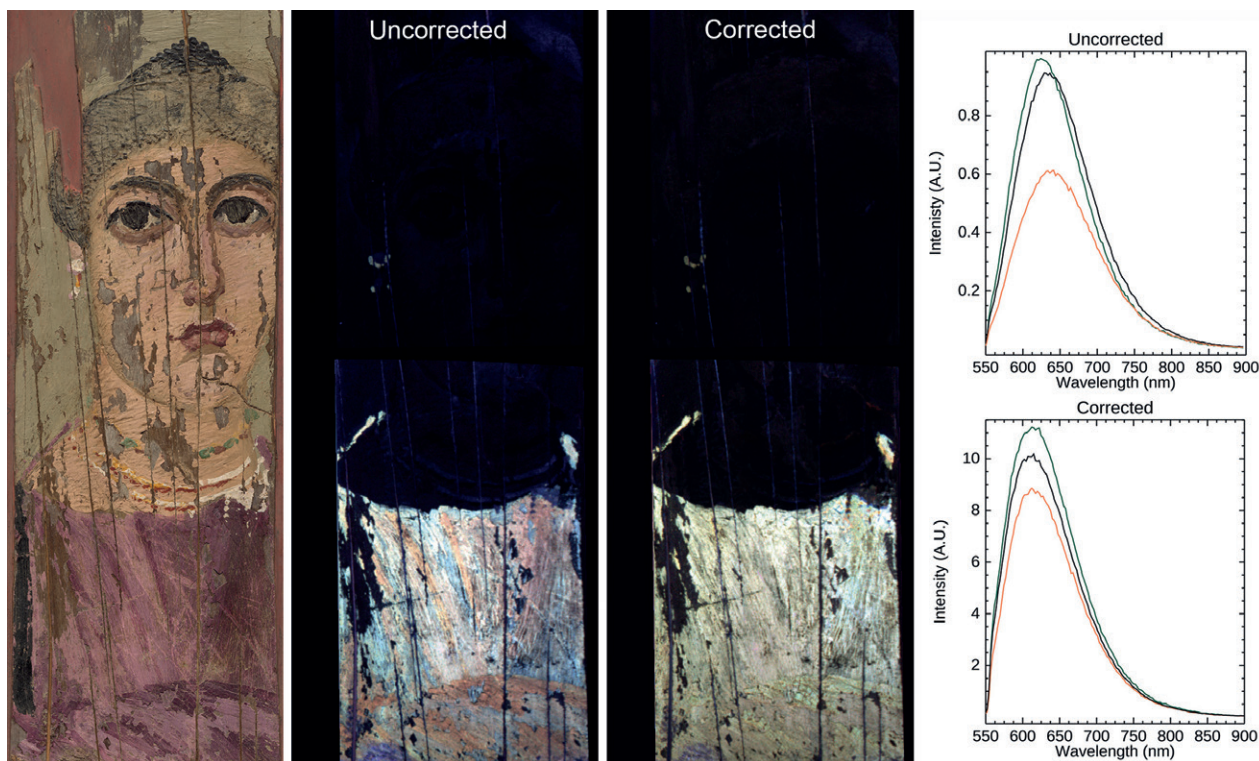


Figure 3 | Results from luminescence imaging spectroscopy after exciting the painting with blue-green light (510-530 nm). (Left) color image of Fayum painting titled *Portrait of a Woman*. (Middle) False color emission images without and with correction for self-absorption. (Left, Top) Emission spectra associated by ‘color’ to the false color emission image showing the shift in the emission maximum from self-absorption. (Left, Bottom) emission spectra after correction of the emission image cube for self-absorption. After correction for self-absorption all the emission spectra have the same maxima and shape.

Figura 3 | Resultados de la espectroscopía de imágenes de luminiscencia después de excitar la pintura con luz azul-verde (510-530 nm). Imagen de color (izquierda) de la pintura de Fayum titulada *Retrato de una mujer*. (Medio) Imágenes de emisión de color falso sin y con corrección para autoabsorción. (Izquierda, Arriba) Los espectros de emisión asociados por “color” a la imagen de emisión de falso color que muestra el cambio en el máximo de emisión desde la autoabsorción. Espectros de emisión (izquierda, inferior) después de la corrección del cubo de imagen de emisión para autoabsorción. Después de la corrección por autoabsorción, todos los espectros de emisión tienen los mismos máximos y formas.

inflection point in the reflectance spectra in the red (Bisulca et al., 2008). In the dark purple areas of the tunic the small absorption features were not seen and the inflection point was further red shifted. The absorption features observed are more consistent with a plant-derived red-lake substituted anthraquinone such as madder rather than with an insect based colorant (i.e. Polish kermes, lac). While definitive determination requires taking a

reflectancia de las áreas de color claro de la túnica púrpura. Todos estos espectros tenían características de absorción pequeñas y estrechas a 514 y 549 nm, junto con un gran punto de inflexión en el espectro de la reflectancia en el rojo (Bisulca et al., 2008). En las áreas de color púrpura oscuro de la túnica, las pequeñas características de absorción no se vieron y la inflexión se volvió más roja. Las características de absorción observadas son más consistentes con una antraquinona substituida por una laca

micro-sample and performing chemical analysis such as High Performance Liquid Chromatography (HPLC), the goal was to use only non-invasive methods. Thus photo-induced fluorescence imaging spectroscopy was employed to determine the spectral shape of the emission spectra across the complete area of the tunic.

Here a high-sensitivity hyperspectral camera was preferred over the multispectral system used for mapping the Cadmium Sulfide pigments. The hyperspectral camera has narrower spectral band pass, 2.4 vs. 40 nm. The narrower bandpass allows one to get more detailed information on the emission spectrum, such as the wavelength of the emission maximum and spectral shape information such as presence of shoulders. The camera consisted of an imaging spectrometer –in this case a transmission grism (N10E, Specim)– and an array of Si detectors with a CCD readout structure. The Si CCD array is backside side-illuminated, providing a peak quantum efficiency of 96%. The detector array also has an electron multiplying capability to increase the signals from weak light sources (ProEM1024, Princeton Instruments). A scan mirror was used to collect the image cubes instead of moving the camera in front of the painting.

The fluorescence image cubes were collected while the panel was illuminated with light from a slide projector in which a 533 nm shortwave pass-filter (533 nm blocking edge BrightLine SP, Semrock) was placed in the slide holder. A pass-band interference filter (550 nm, FWHM 80 nm, Part #550FS80-50, Andover Corp) was placed on the projection lens to limit the excitation spectral band pass to 510-530 nm. The intensity of the illumination corresponded to the 510-530 nm portion of a ~5k lux white light source. A long wave pass interference filter that passes light above 532 nm (532 nm EdgeBasic LP, Semrock) was

roja de origen vegetal como la laca de granza, más que con un colorante a base de insectos (ej. laca polaca obtenida a partir de insectos). Si bien la determinación definitiva requiere tomar una micro muestra y realizar un análisis químico como la cromatografía líquida de alto rendimiento (HPLC de sus siglas en inglés), el objetivo era utilizar solo métodos no invasivos. De este modo, se empleó una espectroscopía de imagen de fluorescencia fotoinducida para determinar la forma espectral de los espectros de emisión en toda el área de la túnica.

Aquí se prefirió una cámara hiperespectral de alta sensibilidad en lugar del sistema multispectral utilizado para mapear el pigmento de sulfuro de cadmio. La cámara hiperespectral tiene un paso de banda espectral más estrecho, 2.4 versus 40 nm. El paso de banda más estrecho permite obtener información más detallada sobre el espectro de emisión, como la longitud de onda del máximo de emisión, e información de la forma espectral, como la presencia de hombros. La cámara consistía en un espectrómetro de imagen –en este caso, una señal de transmisión (N10E, Specim)– y una serie de detectores de Si con una estructura de lectura CCD. La matriz de CCD de Si está iluminada por el lado posterior, lo que proporciona una eficiencia cuántica máxima del 96%. La matriz de detectores también tiene una capacidad de multiplicación de electrones para aumentar las señales de fuentes de luz débil (ProEM1024, Princeton Instruments). Se utilizó un espejo de escaneo para recolectar los cubos de imagen en lugar de mover la cámara a lo largo de la pintura.

Los cubos de imagen de fluorescencia se recolectaron mientras el panel se iluminó con luz de un proyector de diapositivas en el que se colocó un filtro de paso de onda corta de 533 nm (rango de bloqueo de 533 nm BrightLine SP, Semrock) en el soporte de diapositivas. Se colocó un filtro de interferencia de banda de paso (550 nm, FWHM 80 nm, Parte # 550FS80-50, Andover Corp) en la lente de proyección para limitar el paso de la banda espectral de excitación a 510-530 nm. La intensidad de la iluminación corresponde a la porción de 510-530 nm de una fuente

placed on the fore optic of the hyperspectral camera to prevent any excitation radiation from entering the camera.

The diffuse white 2.5 cm diameter standard confirmed that little leakage was observed. The fluorescence image cube was collected with a 250 ms integration time per line and an Electron Multiplying gain (EM gain) of 300. To collect an image cube of the excitation light source, the long pass filter was removed and the large white tablet was imaged with an integration time of 1 ms and no EM gain. This cube provided the spectral intensity of the excitation light, the non-uniformity of the illumination and the variation in throughput of the hyperspectral camera along the slit.

A false color image constructed from the flat field image cube (flat field for the variation in the excitation light and transmission through the hyperspectral camera along the slit) shows a spatially varying emission from the woman's tunic (Fig. 3). Specifically the emission appears in the uncorrected false color image as aquamarine, white and ruddy brown. The emission spectra associated with these colored regions show a somewhat similar shape, but the peak of the emission varies from ~620 to 640 nm in the areas of increased darker color in the color image. If the emission was from a single colorant, then the emission spectra would be expected to be the same in shape and have the same peak emission maximum, but not necessarily have the same intensity, since the concentration seems to vary over the tunic. However, given the strong absorption properties of the colorant at the high concretions found in the paint layer, some self-absorption is likely occurring, resulting in distorted emission spectra. Work by Verri (2008) and Clementi (2009) has shown that such self-absorption affects not only the false color images but also the emission spectra. Both authors

de luz blanca de ~ 5k lux. Se colocó un filtro de interferencia de paso de onda larga que permite el paso de la luz por encima de 532 nm (532 nm EdgeBasic LP, Semrock) en la óptica delantera de la cámara hiperespectral para evitar que entre radiación de excitación en la cámara.

El panel blanco difuso de 2,5 cm de diámetro confirmó que se observaron pocas fugas. El cubo de imágenes de fluorescencia se recolectó con un tiempo de integración de 250 ms por línea y una ganancia de multiplicación de electrones (ganancia EM) de 300. Para recolectar un cubo de imagen de la fuente de luz de excitación, se eliminó el filtro de paso largo y se tomó una imagen de la tableta blanca grande con un tiempo de integración de 1 ms y sin ganancia de EM. Este cubo proporcionó la intensidad espectral de la luz de excitación, la no uniformidad de la iluminación y la variación en el rendimiento de la cámara hiperespectral a lo largo de la rendija.

Una imagen de falso color construida a partir del cubo de imagen de campo plano (*flat field*) (campo plano para la variación de la luz de excitación y la transmisión a través de la cámara hiperespectral a lo largo de la rendija) muestra una emisión espacialmente variable de la túnica de la mujer (Fig. 3). Específicamente, la emisión aparece en la imagen de falso color sin corregir como aguamarina, blanco y marrón rojizo. Los espectros de emisión asociados con estas regiones coloreadas muestran una forma espectral algo similar, pero el pico de la emisión varía de ~ 620 a 640 nm en las áreas con un color más oscuro en la imagen en color. Si la emisión fuera de un solo colorante, se esperaría que los espectros de emisión tuvieran la misma forma y tuvieran el mismo máximo de emisión, pero no necesariamente que tuvieran la misma intensidad, ya que la concentración parece variar en la túnica. Sin embargo, dadas las fuertes propiedades de absorción del colorante debido a las altas concretiones en que se encuentran en la película pictórica, es probable que ocurra algo de auto-absorción, lo que resulta en espectros de emisión distorsionados. El trabajo de Verri (2008) y Clementi (2009) ha demostrado que tal auto-absorción afecta no solo a las imágenes en

have used an algorithm developed for correcting the self-absorption of the fluorescence emission from chloroplasts of plants, to correct the images and emission point spectra (Ramos and Lagorio 2004). After correction, the emission spectra better match their low concentration references. The same approach was taken here, but since the broad band excitation was not from a narrow spectral source as in the prior studies, the correction used was a sum of discrete excitation wavelengths weighted by the relative intensity of the broadband excitation source. Also required is the reflectance or absorption spectra. Here the hyperspectral reflectance image cubes, registered with the fluorescence cube, were used to perform the correction. The result is a more uniform false color emission image (corrected Fig. 3) and the emission spectra taken from the same position as in the cube as the uncorrected image cube show similar spectral shapes. Interestingly, the peak emission is at ~609 nm, which is close to that expected from madder lake along with the expected spectral shape (Clementi et al., 2009) of madder lake. The narrow absorption bands and the uniform emission shape after correcting for self absorption strongly imply that the purple tunic was painted using madder lake, applied in varying concentrations to achieve the color variations.

Conclusion

Luminescence imaging spectroscopy offers another imaging modality by which to study polychrome cultural heritage objects. While similar to reflectance imaging spectroscopy because it involves measuring the spectral variation and emitted signal of the calibrated images cubes, it requires a few more steps and some care. Moreover, choosing the optimal excitation light is important to obtain strong emission signals from

falso color sino también a los espectros de emisión. Ambos autores han utilizado un algoritmo desarrollado para corregir la auto-absorción de la emisión de fluorescencia de los cloroplastos de las plantas, para corregir las imágenes y los espectros del punto de emisión (Ramos y Lagorio 2004). Después de la corrección, los espectros de emisión se ajustan mejor a sus referencias de baja concentración. Se tomó el mismo enfoque aquí, pero como la excitación de banda ancha no era de una fuente espectral estrecha como en los estudios anteriores, la corrección utilizada fue una suma de longitudes de onda de excitación discretas ponderadas por la intensidad relativa de la fuente de excitación de banda ancha. También se requiere el espectro de reflectancia o absorción. Aquí se utilizaron los cubos de imágenes de reflectancia hiperespectral, registrados con el cubo de fluorescencia, para realizar la corrección. El resultado es una imagen de emisión de falso color más uniforme (Fig. 3 corregida) y los espectros de emisión tomados desde la misma posición en el cubo que el cubo de imagen no corregido muestran espectros similares en ambas formas. Curiosamente, la emisión máxima es de ~ 609 nm, que es cercana a la esperada para la laca de granza junto con la forma espectral esperada (Clementi et al., 2009) de laca de granza. Las estrechas bandas de absorción y la forma de emisión uniforme una vez corregida la auto absorción de energía implican fuertemente que la túnica púrpura se pintó con una laca de granza aplicada en diferentes concentraciones para lograr las variaciones de color.

Conclusión

La espectroscopía de imágenes de luminiscencia ofrece otra modalidad de imagen mediante la cual se estudian los objetos de patrimonio cultural policromado. Aunque es similar a la espectroscopía de imágenes de reflectancia porque implica medir la variación espectral y la señal emitida de la calibración de los cubos de imágenes, requiere algunos pasos más y algo de cuidado. Además, la elección de la luz de excitación óptima es importante para obtener señales de emisión fuertes de

the pigments of interest. Finally, unless there is a large Stoke- shift such as is the case of band trap emissions from semiconductor pigments, correction for self absorption can be important.

los pigmentos de interés. Finalmente, a menos que haya un gran desplazamiento de Stoke, como es el caso de las emisiones de banda trampa de los pigmentos semiconductores, la corrección para la auto-absorción puede ser importante.

References | Bibliografía

- Bisulca, C., Picollo, M., Bacci, M., and Kunzelman, D. (May 25-30, 2008). *UV-Vis-NIR reflectance spectroscopy of red lakes in paintings*. Proceedings of the 9th International Conference of NDT of Art, Jerusalem Israel. Recovered from <https://www.ndt.net/article/art2008/papers/199Bisulca.pdf>.
- Clementi, C., Miliani, C., Verri, G., Sotiropoulou, S., Romani, A., Brunetti, B. G., and Sgamellotti, A. (2009). Application of the Kubelka–Munk correction for self-absorption of fluorescence emission in carmine lake paint layers. *Journal of Applied Spectroscopy*, 63(12), pp. 1323–1330. <https://doi.org/10.1366/2F000370209790109058>
- Conover, D. M., Delaney, J. K., and Loew, M. H. (23 Apr, 2015) Automatic registration and mosaicking of technical images of old master paintings. *Journal of Applied Physics A*, 119(4), pp. 1567–1575. <https://doi.org/10.1007/s00339-015-9140-1>
- Delaney, J. K., Zeibel, J. G., Thoury, M., Littleton, R., Palmer, M., Morales, K. M., de la Rie, E. R., and Hoenigswald, A. (Jun 1, 2010). Visible and Infrared Imaging Spectroscopy of Picasso's Harlequin Musician: Mapping and Identification of Artist Materials in situ. *Journal of Applied Spectroscopy*, 64(6), pp. 584-594. <https://doi.org/10.1366/000370210791414443>
- Delaney, J. K., Dooley, K. A., Radpour, R., and Kakoulli, I. (Nov 14, 2017). Macroscale multimodal imaging reveals ancient painting production technology and the vogue in Greco-Roman Egypt. *Journal of Nature Special Reports*, 7, pp. 1-12. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-15743-5>
- de la Rie, E. R. (Feb, 1982). Fluorescence of paint and varnish layers (Part 1). *Journal of Studies in Conservation*, 27(1), pp. 1-7. <https://doi.org/10.1179/sic.1982.27.1.1>
- de la Rie, E. R. (Aug, 1982). Fluorescence of paint and varnish layers (Part 3). *Journal of Studies in Conservation*, 27(3), pp. 102-108. <https://doi.org/10.1179/sic.1982.27.3.102>
- Kruse, F. A., Lefkoff, A. B., Boardman, J. B., Heidebrecht, K. B., Shapiro, A. T., Barloon, P. J., and Goetz, A. F. H. (1993). The Spectral Image Processing System (SIPS) - Interactive Visualization and Analysis of Imaging spectrometer Data, *Remote Sensing of Environment* 44(2-3), pp. 145-163. [https://doi.org/10.1016/0034-4257\(93\)90013-N](https://doi.org/10.1016/0034-4257(93)90013-N)
- Ramos, M. E., and Lagorio, M. (2004) True fluorescence spectra of leaves, *Photochemical and Photobiological Sciences*, 3(11-12), pp. 1063-1066. <https://doi.org/10.1039/b406525e>
- Schott, J. R. (2007) *Remote Sensing: The Image Chain Approach*. Oxford University Press; 2nd edition.
- Thoury, M., Delaney, J. K., de la Rie, E. R., Palmer, M., Morales, K., and Krueger, J. (2011). Near Infrared Luminescence of Cadmium Pigments: In-Situ Identification and Mapping in Paintings. *Journal of Applied Spectroscopy*, 65(8), pp. 939-951.
- Verri, G., Clementi, C., Comelli, D., Cather, S., and Piqué, F. (2008). Correction of ultraviolet-induced fluorescence spectra for the examination of polychromy, *Journal of Applied Spectroscopy*, 62(12), pp. 1295-1302. <https://doi.org/10.1366/000370208786822296>