

Vis-NIR REFLECTION AND LUMINESCENCE HYPERPECTRAL IMAGING FOR THE DETERMINATION OF CdS-BASED PIGMENT STOICHIOMETRY

IMÁGENES HIPERESPECTRALES DE REFLEXIÓN Y LUMINISCENCIA Vis-NIR PARA LA DETERMINACIÓN DE LA ESTEQUIOMETRÍA DE PIGMENTO A BASE DE CdS

Chiara Grazia^{a,b}, Claudia Sapienza^{a,b}, Costanza Miliani^{a,b}, Aldo Romani^{a,b*}
^a Centro di Eccellenza SMAArt (Scientific Methodologies Applied to Archaeology and Art),
Università degli Studi di Perugia, Italy.
^b Istituto CNR di Scienze e Tecnologie Molecolari (CNR-ISTM), Italy.

aldo.romani@unipg.it

Abstract: the peculiar luminescent properties of CdS-based pigments have been exploited for mapping their distribution on modern and contemporary paintings. More recently, we have developed a spectroanalytical method based on Vis-NIR reflection and luminescence spectroscopies in single-point for the non-invasive determination of the stoichiometry of $Cd_{1-x}Zn_xS$ (Cadmium yellows) and $CdS_{1-x}Se_x$ (Cadmium reds) ternary solid solutions. In the present work, this analytical methodology is exploited by means of hyperspectral imaging techniques in order to obtain not only the spatial distribution of different cadmium-based pigments on a pictorial surface but also their stoichiometric composition. As an example of the application of the proposed methodology,

Resumen: las peculiares propiedades luminiscentes de los pigmentos a base de CdS han permitido mapear su distribución en pinturas modernas y contemporáneas. Recientemente, los autores han desarrollado un método espectroanalítico basado en espectroscopias de reflexión y luminiscencia Vis-NIR en un solo punto para la determinación no invasiva de la estequiometría de compuestos sólidos ternarios como $Cd_{1-x}Zn_xS$ (amarillos de cadmio) y $CdS_{1-x}Se_x$ (rojos de cadmio). En el presente trabajo, esta metodología analítica se desarrolla mediante técnicas de imagen hiperespectrales para obtener, no sólo la distribución espacial de diferentes pigmentos a base de cadmio en una superficie pictórica, sino también su composición estequiométrica. Como ejemplo de aplicación de la metodología propuesta, se presentan los resultados de un reciente

the results of a recent MOLAB[®] diagnostic campaign performed on the painting *Flora* (oil, 1925) by Gerardo Dottori are presented. The approach used has not only led to qualitative information through the identification and spatial distribution of cadmium-based pigments, but also to highly specific information on their stoichiometric composition, without the need to sample.

Keywords: hyperspectral luminescence imaging; CdS-based pigments; non-invasive diagnostics for Cultural Heritage; *Flora* by Gerardo Dottori.

Introduction

In recent years, UV-Vis-NIR luminescence spectroscopy has been used as an efficient non-invasive tool to investigate colored materials in paintings, manuscripts and other polychromies (Romani, Clementi, Miliani and Favaro, 2010). Technological improvements leading to miniaturization of instrumentation as well as the much-improved knowledge of photophysical properties of luminescent materials through the use of pictorial reconstructions have allowed for meaningful results. The effectiveness of Vis-NIR luminescence-based techniques, especially when combined with reflectance spectroscopy, has been demonstrated concerning the identification of materials, both organic and inorganic, during several years of MOLAB[®] activities (Miliani, Rosi, Brunetti and Sgamellotti, 2010). As part of the MOLAB[®] portfolio, a prototype system for integrated measurements by reflection spectroscopy, steady-state emission, and luminescence lifetimes is now available (Brunetti et al., 2016).

The same techniques have recently been applied in the field of cultural heritage using hyperspectral

estudio MOLAB[®] realizado sobre la pintura *Flora* (óleo, 1925) de Gerardo Dottori. El enfoque utilizado no solo ha dado lugar a información cualitativa a través de la identificación y distribución espacial de los pigmentos a base de cadmio, sino que también ha proporcionado información altamente específica sobre su composición estequiométrica, sin la necesidad de extraer muestras.

Palabras clave: imagen de luminiscencia hiperespectral; pigmentos a base de CdS; diagnóstico no invasivo para patrimonio cultural; *Flora* de Gerardo Dottori.

Introducción

En los últimos años, la espectroscopia de luminiscencia UV-Vis-NIR se ha utilizado como una herramienta eficaz y no invasiva para investigar materiales coloreados en pinturas, manuscritos y otras policromías (Romani, Clementi, Miliani y Favaro, 2010). Las mejoras tecnológicas que han resultado en la miniaturización de la instrumentación, así como el aumento del conocimiento de las propiedades fotofísicas de los materiales luminiscentes a través del uso de reconstrucciones pictóricas, han permitido obtener resultados significativos. En lo referido a la identificación de materiales, tanto orgánicos como inorgánicos, durante varios años de actividades MOLAB[®] (Miliani, Rosi, Brunetti y Sgamellotti, 2010) se ha podido demostrar igualmente la efectividad de las técnicas basadas en la luminiscencia de Vis-NIR, especialmente cuando se combina con espectroscopia de reflectancia. El catálogo de técnicas disponibles en MOLAB[®] cuenta con un prototipo para medidas integrales mediante espectroscopia de reflexión, emisión en estado estacionario y tiempos de vida de luminiscencia (Brunetti et al., 2016).

Las mismas técnicas se han aplicado recientemente en el campo del patrimonio cultural utilizando

imaging (HSI) instruments that allow both the characterization and insight into the spatial distribution of materials in large pictorial surfaces (Cucci, Delaney and Picollo, 2016; Delaney et al., 2010). The principle of HSI is based on the collection of a large number of images in contiguous spectral bands. This sequence of images provides a huge set of data that is called a *file cube* or *image cube* in which each spot is identified by two spatial coordinates, x and y identifying a pixel of the sample surface, and a spectral coordinate, the wavelength of the band. In this way the image cube includes a unique set of spatial and spectral information of the analyzed area. While white light illumination allows for the acquisition of a reflection image cube, the use of monochromatic sources is necessary to collect a luminescence image cube. (Further details on the experimental setup are given in the experimental section.)

The combined use of reflectance and emission spectroscopy has proven to be effective and easy to apply for the in-situ analysis of the composition of cadmium based pigments (Rosi et al., 2015, 2016a). For the current research, this combined analytical method, developed for point measurements, has been extended with HSI techniques. Fourteen oil paint mock-ups containing cadmium yellows $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ and cadmium orange-reds $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$ ternary compounds have been analyzed in absorption and emission mode by both point and hyperspectral measurements to investigate their optical properties. The results make it possible to provide linear correlations between the spectroscopic features of the investigated pigments and their stoichiometry. These correlations have subsequently been used to determine the chemical composition of cadmium based pigments by means of both Vis-NIR reflection and luminescence hyperspectral images acquired on a painting by Gerardo Dottori.

instrumentos de imagen hiperespectral (HSI, de sus siglas en inglés) que permiten la caracterización y la comprensión de la distribución espacial de los materiales en grandes superficies pictóricas (Cucci, Delaney y Picollo, 2016; Delaney et al., 2010). El principio de HSI se basa en la recopilación de un gran número de imágenes en bandas espectrales contiguas. Esta secuencia de imágenes proporciona un gran conjunto de datos que se denomina *cubo de archivo* o *cubo de imagen* en el que cada punto se identifica mediante dos coordenadas espaciales, x e y que identifican un píxel de la superficie de la muestra, y una coordenada espectral, la longitud de onda de la banda. De esta manera, el *cubo de imagen* incluye un conjunto único de información espacial y espectral del área analizada. Mientras que la iluminación de luz blanca permite la adquisición de un *cubo de imagen* por reflexión, el uso de fuentes monocromáticas es necesario para recoger un *cubo de imagen* por luminiscencia. (Más detalles sobre la configuración experimental en la sección experimental).

El uso combinado de espectroscopia de reflectancia y emisión ha demostrado ser eficaz y fácil de aplicar para el análisis *in situ* de la composición de los pigmentos a base de cadmio (Rosi et al., 2015, 2016a). En la presente investigación, este método analítico combinado, desarrollado para mediciones de puntos, se ha ampliado con técnicas de HSI. Se han analizado catorce probetas de pintura al óleo con amarillo de cadmio $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ y compuestos ternarios de rojos anaranjados de cadmio $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$ en modo de absorción y emisión tanto mediante medidas punto a punto como hiperespectrales con el objetivo de investigar sus propiedades ópticas. Los resultados han permitido establecer correlaciones lineales entre las características espectroscópicas de los pigmentos investigados y su estequiometría. Posteriormente, estas correlaciones se han utilizado para determinar, en una pintura de Gerardo Dottori, la composición química de los pigmentos a base de cadmio por medio de la reflexión de Vis-NIR y las imágenes hiperespectrales de luminiscencia.

Experimental

Materials: 14 Cd-based pigments (Kremer GmbH, Germany; see Table 1 for details) hand-ground with linseed oil (Zecchi, Florence – Italy) in 4:1 weight ratio, spread on a polycarbonate support.

Instruments: for point measurements, a prototype based on a fiber optic system, working in absorption and emission mode, has been used (Rosi et al., 2015, 2016a). For hyperspectral measurements, a SOC710 produced by Surface Optics Corporation, San Diego (USA), has been used. The system utilizes a whiskbroom line scanner producing a 696×520 pixels hypercube covering the range of 400-1000 nm with 128 spectral bands. The spectra are defined by one point approximately every 4.5 nm. The spatial resolution can be continuously modulated by adjustable focal length of the mounted objective. Two Elinchrom Scanlite 350 W Halogen lamps with diffusing umbrellas have been used for reflectance measurements, while two Honle Ledline 500 led systems emitting at 405 nm have been used for luminescence measurements.

The instrumental setup used in this work is shown in Fig. 1.

The hyperspectral camera (A) is positioned about 1.5 m from the painting surface, leading to a 72 pixels/inch resolution of a 25×20 cm (width×height) scanned area image. The halogen lamps (B, B') and the LEDs (C, C'), are positioned respectively at about 3 and 1.5 m from the center of the scanned area and at 50° from the painting normal. Luminescence measurements are performed in a dark room in order to avoid stray light. The luminous flux (Lux) and radiometric irradiance ($\mu\text{W}/\text{cm}^2$) measured on the scanned area in these experimental conditions are 193 Lux, 328 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ for the reflectance and 390 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ for the luminescence measurements

Experimental

Materiales: 14 pigmentos a base de Cd (Kremer GmbH, Alemania; ver Tabla 1) molidos a mano con aceite de linaza (Zecchi, Florencia, Italia) en una proporción en peso de 4:1, extendidos sobre un soporte de policarbonato.

Instrumental: para las medidas puntuales, se ha utilizado un prototipo basado en un sistema de fibra óptica que funciona en modo de absorción y emisión (Rosi et al., 2015, 2016a). Para las medidas hiperespectrales, se ha utilizado un SOC710 producido por Surface Optics Corporation, de San Diego (EE. UU.). El sistema utiliza un escáner de barrido que produce un hipercono de 696×520 píxeles que cubre el rango de 400-1000 nm con 128 bandas espectrales. Los espectros se obtienen adquiriendo aproximadamente un punto cada 4,5 nm. La resolución espacial puede ser modulada continuamente por la distancia focal ajustable del objetivo montado. Para la medida de la reflectancia se han utilizado dos lámparas halógenas Elinchrom Scanlite de 350 W con parábolas difusoras, mientras que para las medidas de luminiscencia se han utilizado dos sistemas de led Honle Ledline 500 que emiten a 405 nm.

La configuración instrumental utilizada en este trabajo se muestra en la Figura 1.

La cámara hiperespectral (A) está situada a 1,5 m de la superficie pictórica, lo que da lugar a una resolución de 72 píxeles/pulgada de una imagen del área escaneada de 25×20 cm (ancho x alto). Las lámparas halógenas (B, B') y los LEDs (C, C') se sitúan respectivamente a unos 3 y 1,5 m aproximadamente del centro del área escaneada y a 50° de la normal a la zona de la pintura. Las medidas de luminiscencia se realizan en una habitación oscura para evitar la luz dispersa. El flujo luminoso (Lux) y la irradiación radiométrica ($\mu\text{W}/\text{cm}^2$), medidos en el área escaneada en estas condiciones experimentales, son 193 Lux para el flujo luminoso, 328 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ para

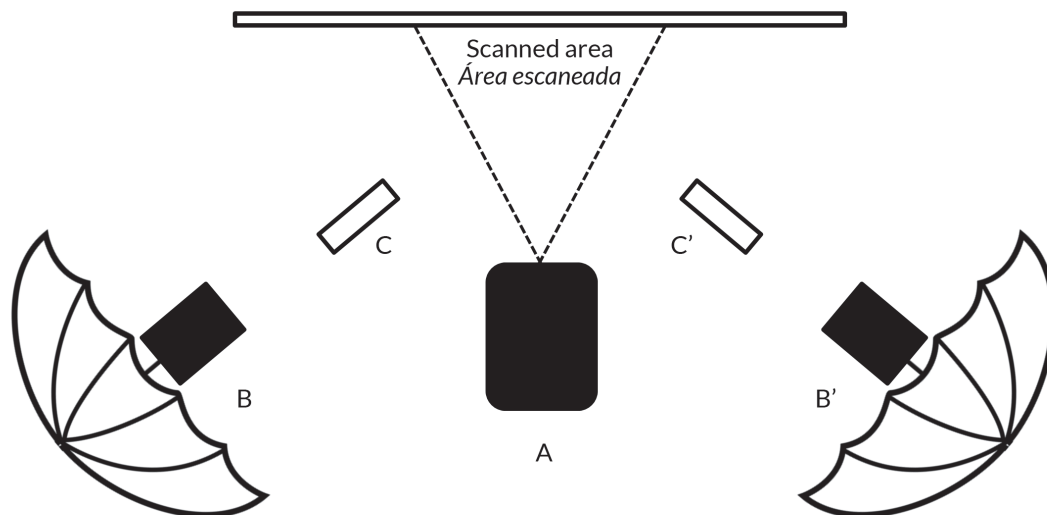


Figure 1 | Instrumental setup for HSI measurements.

Figura 1 | Configuración instrumental para mediciones HSI.

respectively. The collection times are 1 min for the reflectance and 4 min for the luminescence hyperspectral image.

Analytical parameter determination: band gap energies are determined from reflectance spectra as described in a previous study (Rosi et al., 2016a). The accurate energy values of luminescence band maxima are obtained by processing the emission spectra with a Jacobian transformation (Parker and Rees, 1960; Mooney and Kambhampati, 2013) and subsequently interpolating the spectra with Gaussian functions.

Method Validation

Oil mock-ups containing 14 commercial pigments ($\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$, $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$) of known composition, as quantified by XRD (Rosi et al., 2015, 2016a), are used to compare the spectral

reflectance and $390 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ for the luminescence. The acquisition times are 1 min for the reflectance and 4 min for the hyperspectral luminescence image.

Determination of analytical parameters: the energies of the band interval (*band gap*) are determined from the reflectance spectra described in a previous study (Rosi et al., 2016a). The exact energy values of the luminescence band maxima are obtained by processing the emission spectra with a Jacobian transformation (Parker and Rees, 1960; Mooney and Kambhampati, 2013) and subsequently interpolating the spectra with Gaussian functions.

Validación del método

Las 14 probetas de pintura al óleo que contienen 14 pigmentos comerciales ($\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$, $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$) de composición conocida, cuantificadas por difracción de rayos X (XRD, de sus siglas en inglés) (Rosi et al., 2015, 2016a),

response of the SOC710 hyperspectral camera to single point measurements performed with the prototype system. As a first step to evaluate the effect of the presence of linseed oil on the optical properties of the painted replicas, reflectance and emission point spectra are compared with those acquired from the corresponding powder samples. Comparison shows that the reflection profile remains essentially unchanged while some differences appear in the luminescence spectra. Emission spectra of CdS-based pigments are typically characterized by a Near Band Edge (NBE) emission due to the direct radiative recombination of electron and hole due to an electron vacancy, and by one or two Deep Level Emission (DLE) bands generated by the radiative decay of electrons trapped in lattice defects of the semiconductors' crystalline structure (Cizeron and Pileni, 1997; Babentsov et.al., 2005). Differences between powder and pictorial layer spectra mainly involve the NBE bands due to the contribution of light emitted and diffused by the binder, which, overlapping the generally weak NBE emission, rules out use of the latter feature as diagnostic tool, as shown in Fig. 2. However, DLE of pictorial replicas remains the same as those observed

se utilizan para comparar la respuesta espectral de la cámara hiperespectral SOC710 con las medidas de punto único realizadas con el sistema prototipo. Como primer paso para evaluar el efecto de la presencia de aceite de linaza en las propiedades ópticas de las réplicas pintadas, se comparan los espectros de reflectancia y emisión de un punto con los adquiridos en las muestras en polvo de los pigmentos correspondientes. La comparación revela que el perfil de reflexión permanece esencialmente inalterado, mientras que algunas diferencias aparecen en los espectros de luminiscencia. Los espectros de emisión de los pigmentos basados en CdS se caracterizan por una emisión cerca del borde de la banda (de sus siglas en inglés, NBE, *Near Band Edge*) debida a la recombinación radiativa directa de un electrón y un hueco debida a vacantes de electrones, y por una o dos emisiones de bandas de niveles profundos (de sus siglas en inglés, DLE) generadas por la desintegración radiativa de los electrones atrapados en los defectos de la estructura cristalina de los semiconductores (Cizeron y Pileni, 1997; Babentsov et.al., 2005). Las diferencias entre los espectros del pigmento en polvo y la capa pictórica se deben principalmente a la contribución de la luz emitida y difundida por el aglutinante, que, superponiéndose a la emisión generalmente débil de NBE, descarta el uso de esta última característica como herramienta de diagnóstico, tal como se muestra en la Figura 2.

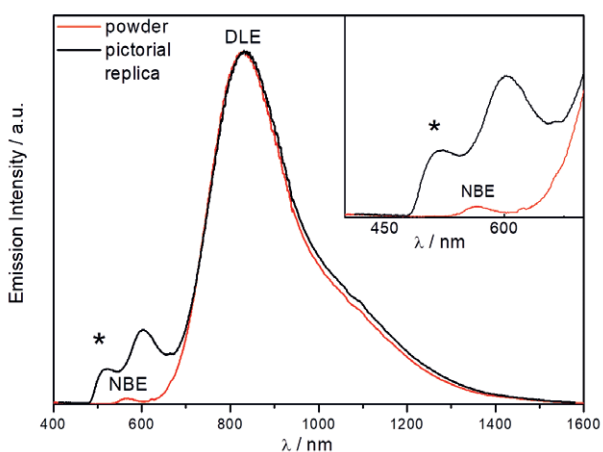


Figure 2 | Photoluminescence spectra of Kremer sample 21100 ($x_{Se} = 0.22$). The inserts include a detail of the spectra between 400 and 600 nm (possible presence of the NBE). The asterisks indicate a *fake* band generated by the *cut-on* filter used to perform the measurements.

Figura 2 | Espectros de fotoluminiscencia de la muestra de Kremer 21100 ($x_{Se} = 0.22$). Las inserciones incluyen un detalle de los espectros entre 400 y 600nm (posible presencia del NBE). Los asteriscos indican una banda *falsa* generada por el *filtro de corte* utilizado para realizar las mediciones.

in the corresponding powders, showing that they are suitable experimental evidence (Daveri et al., 2016; Thoury et al., 2011).

Once the band gap energies from reflectance spectra (E_g) and the energy position of the DLE bands of the luminescence spectra (E_1 and E_2) have been obtained using the point measurement instrumentation, the same spectral features of all the pictorial replicas are collected by hyperspectral camera, both in reflection and emission, and the results are summarized in Table 1.

These results are in perfect agreement with those previously obtained in point measurements. Due to the limited spectral range of the hyperspectral camera, the DLE₂ luminescence band is

Sin embargo, la DLE de las réplicas pictóricas sigue siendo la misma que la observada en los pigmentos en polvo correspondientes, lo que demuestra que son una evidencia experimental adecuada (Daveri et al., 2016; Thoury et al., 2011).

Una vez obtenidas las energías del intervalo de la banda (E_g) a partir del espectro de reflectancia y las energías de la banda DLE (E_1 y E_2) del espectro de luminiscencia utilizando la instrumentación de medida de puntos, se recogen las mismas características espectrales de todas las réplicas pictóricas mediante la cámara hiperspectral, tanto en reflexión como en emisión. Los resultados se resumen en la Tabla 1.

Estos resultados están en perfecta concordancia con los obtenidos previamente en las medidas de puntos.

Table 1 | Zinc and selenium molar fractions (for pigments which contain two phases, the relative weight percentage is reported for each phase), band gap energies obtained from reflectance spectra (E_g) and Deep Level Emission energies (E_1 , E_2) obtained from luminescence spectra (DLE₁ and DLE₂) collected with the hyperspectral camera.

Tabla 1 | Fracciones molares de zinc y selenio (para pigmentos que contienen dos fases, se informa el porcentaje de peso relativo para cada fase), energías de intervalo de banda obtenidas de espectros de reflectancia (E_g) y energías de emisión de nivel profundo (E_1 , E_2) obtenidas de espectros luminiscencia (DLE₁ y DLE₂) recopilados con la cámara hiperspectral.

| Pigment code Código del pigmento | x_{Zn} (w% of two phases) | x_{Se} (w% of two phases) | E_g eV (nm) | E_1 eV (nm) | E_2 eV (nm) |
|-------------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|------------------|------------------|
| 21010 | 0.24 | - | 2.65 (467) | 1.80(688) | 1.35(916) |
| 21020 | 0.22 | - | 2.64 (470) | 1.78(695) | 1.34(929) |
| 21030 | 0.11 | - | 2.55 (487) | 1.71(727) | 1.24(998) |
| 21040 | 0.06/0.02 (40.0%/50.7%) | - | 2.47 (503) | 1.62(763) | |
| 21050 | 0.03/0.00 (27.2%/70.4%) | - | 2.44 (507) | 1.62(765) | |
| 21060 | 0.00 | - | 2.43 (511) | 1.63(759) | |
| 21080 | - | 0.14 | 2.28 (544) | 1.49(834) | |
| 21090 | - | 0.13/0.22 (41.0%/54.7%) | 2.26 (549) | 1.45(856) | |
| 21100 | - | 0.22 | 2.21 (562) | 1.44(861) | |
| 21110 | - | 0.28 | 2.17 (572) | 1.40(882) | |
| 21120 | - | 0.35 | 2.11 (589) | 1.37(904) | |
| 21130 | - | 0.36/0.40 (27.0%/73.0%) | 2.08 (597) | 1.38(900) | |
| 21140 | - | 0.44 | 2.04 (608) | 1.36(913) | |
| 21150 | - | 0.46/0.55 (36.9%/56.0%) | 2.01 (617) | 1.33(930) | |

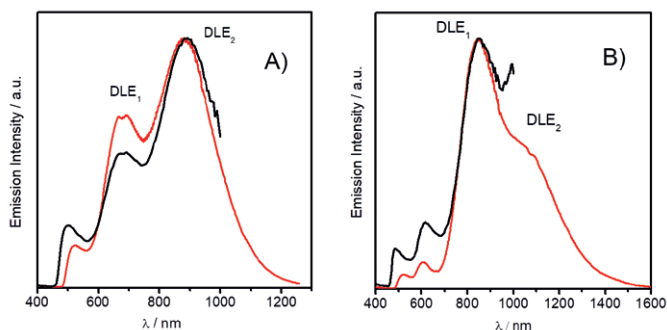


Figure 3 | Luminescence spectra of A) Kremer sample 21010 and B) Kremer sample 21110, both of the pure pigment ground in oil. Spectra obtained by point measurements (red line) and hyperspectral camera (black line).

Figura 3 | Espectros de luminiscencia de A) Kremer muestra 21010 y B) Kremer muestra 21110, ambos pigmentos puros molidos en aceite. Espectros obtenidos por mediciones puntuales (línea roja) y cámara hiperespectral (línea negra).

observed experimentally only in a few pictorial replicas (as shown in Fig. 3). Therefore the spectral features suitable for cadmium based pigment stoichiometry evaluation are the band gap (expressed as wavelength units, λ_g) and DLE₁ energy position (E_1).

As expected, the correlation with composition of both the optical band gap and the energy position of the DLE₁, reported in Table 1, reveals a very good linear relationship, as shown in Fig. 4.

The linear equations, which can be used to determine the stoichiometry of unknown samples, are reported in the following, with the same identifying letter used in the graph in Fig. 4:

- $\lambda_g(\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}) = (-183 \pm 5)x + (509 \pm 1)$,
where $x = \text{Zn molar fraction}$ (A)

- $\lambda_g(\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x) = (211 \pm 5)x + (514 \pm 2)$,
where $x = \text{Se molar fraction}$ (B)

- $E_1(\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}) = (0.78 \pm 0.06)x + (1.615 \pm 0.008)$,
where $x = \text{Zn molar fraction}$ (C)

- $E_1(\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x) = (-0.38 \pm 0.03)x + (1.52 \pm 0.01)$,
where $x = \text{Se molar fraction}$ (D)

Debido al limitado rango espectral de la cámara hiperespectral, la banda de luminiscencia DLE₂ se observa experimentalmente sólo en algunas réplicas pictóricas (como se muestra en la Figura 3). Por lo tanto, las características espectrales adecuadas para la evaluación de la estequiometría de pigmentos a base de cadmio son el intervalo de banda (expresado en unidades de longitud de onda, λ_g) y la posición de energía DLE₁ (E_1).

Como era de esperar, la correlación con la composición tanto de la banda óptica como de la posición de energía del DLE₁, reportada en la Tabla 1, revela una muy buena relación lineal, (como se muestra en la Figura 4).

Las ecuaciones lineales, que pueden utilizarse para determinar la estequiometría de muestras desconocidas, se presentan a continuación, con la misma letra de identificación que la utilizada en el gráfico de la Figura 4:

- $\lambda_g(\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}) = (-183 \pm 5)x + (509 \pm 1)$,
donde $x = \text{fracción molar de Zn}$ (A)

- $\lambda_g(\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x) = (211 \pm 5)x + (514 \pm 2)$,
donde $x = \text{fracción molar de Se}$ (B)

- $E_1(\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}) = (0.78 \pm 0.06)x + (1.615 \pm 0.008)$,
donde $x = \text{fracción molar de Zn}$ (C)

- $E_1(\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x) = (-0.38 \pm 0.03)x + (1.52 \pm 0.01)$,
donde $x = \text{fracción molar de Se}$ (D)

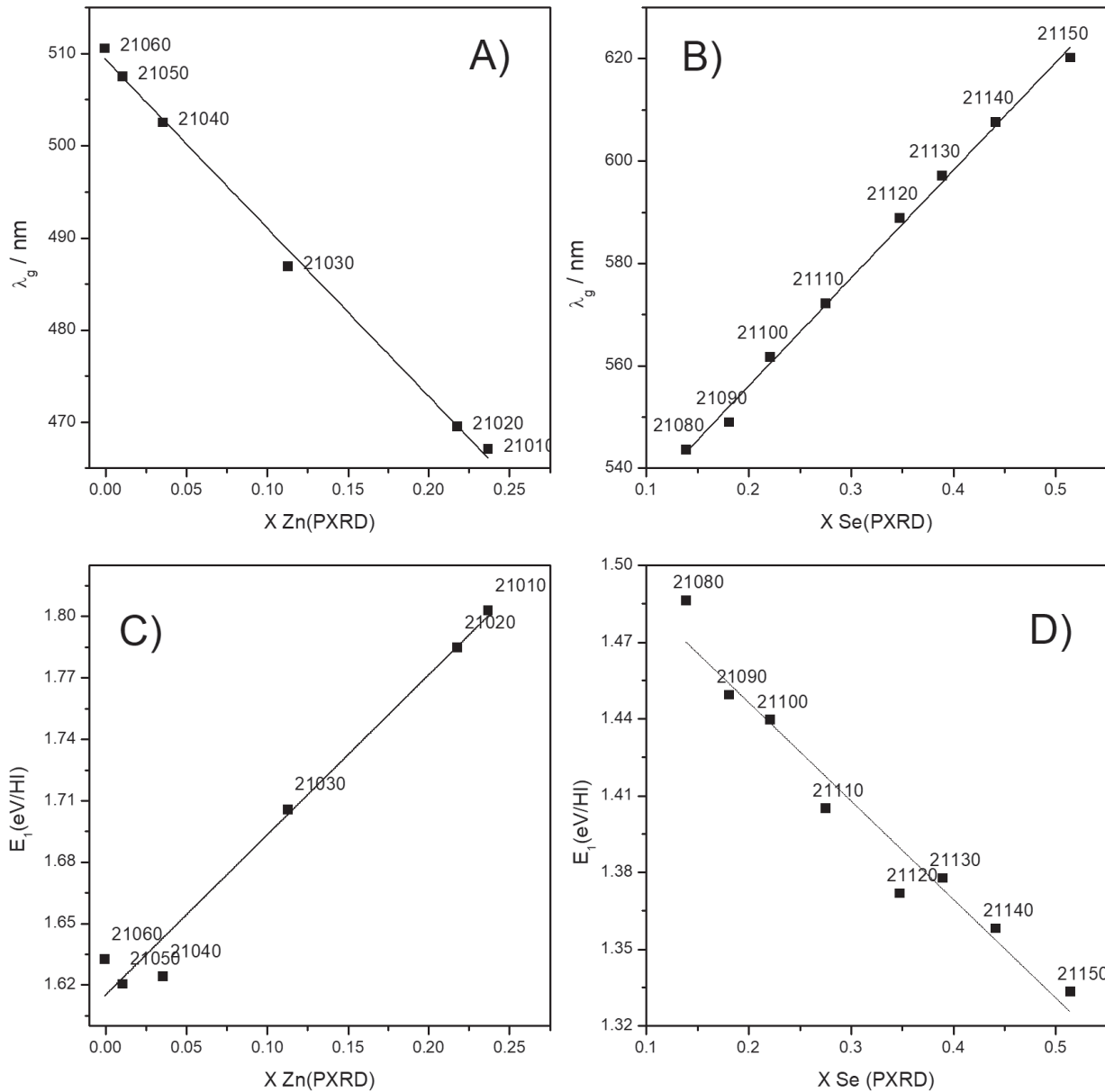


Figure 4 | Dependence of the band gap energies expressed as wavelength units (A, B) and of the DLE₁ band energy maxima (C, D) from hyperspectral imaging measurements, as a function of stoichiometry.

Figura 4 | Dependencia de las energías de intervalo de banda expresadas como unidades de longitud de onda (A, B) y de la energía máxima de banda DLE₁ (C, D) de las mediciones de imagen hiperespectral, como una función de la estequiometría.

The uncertainty on the obtained stoichiometry x of any unknown sample can be estimated by means of the propagation error of both intercept and slope uncertainties of the linear equations.

The case study: *Flora* by Gerardo Dottori

A selection of paintings by Gerardo Dottori painted between 1904 and 1942, currently exhibited at the Museo Civico Palazzo della Penna in Perugia, have been studied (Rosi et al., 2014) using the non-invasive portable instruments of the MOLAB[®] laboratory (Miliani et al., 2010). These studies investigated amongst others the artist's use of cadmium-based pigments in some of his works. Investigations of the painting *Flora* (1925) are a good example of the approach described above. The approach consists of the acquisition of hyperspectral images of some areas (shown in Fig. 5), selected on the basis of previous analytical results, in the two modes (reflectance and emission).

Luminescence spectroscopy is particularly important for the identification of cadmium-based pigments mixed with other colored materials that affect their reflectance properties in the visible range. This is absolutely relevant in cases like Dottori's painting, where painters have mixed several pigments and/or have used overlapping brushstrokes of various colors to obtain the desired shade, as will be demonstrated below.

The luminescence images collected in the measured areas of the painting, highlighted in Fig. 5 revealed the presence of three different types of cadmium-based pigments, two yellows and one red.

Figure 5 | *Flora* by G. Dottori (tempera on canvas (1925), Comune di Perugia – Museo civico di Palazzo della Penna). Luminescence hyperspectral images (obtained by selecting the main emission spectral band) are superimposed on the visible image.

La incertidumbre sobre la estequiometría x obtenida para cualquier muestra desconocida puede estimarse mediante la propagación de errores en las incertidumbres tanto de la pendiente como de la ordenada en el origen de estas ecuaciones lineales.

El caso de estudio: *Flora* de Gerardo Dottori

Se ha estudiado una selección de pinturas de Gerardo Dottori realizadas entre 1904 y 1942, actualmente expuestas en el Museo Civico Palazzo della Penna en Perugia (Rosi et al., 2014) utilizando instrumental portátil no invasivo del laboratorio MOLAB[®] (Miliani et al., 2010). Estos estudios investigaron, entre otras cosas, el uso por parte del artista de pigmentos a base de cadmio en algunas de sus obras. Las investigaciones de la pintura *Flora* (1925) son un buen ejemplo del enfoque descrito anteriormente. El enfoque consiste en la adquisición de imágenes hiperespectrales de algunas áreas (mostradas en la Figura 5), seleccionadas en base a resultados analíticos previos, en los dos modos (reflectancia y emisión).

La espectroscopia de luminiscencia es particularmente importante para la identificación de pigmentos a base de cadmio mezclados con otros materiales coloreados que afectan sus propiedades de reflectancia en el rango visible. Esto es absolutamente relevante en casos como la pintura de Dottori, donde los pintores han mezclado varios pigmentos y/o han usado pinceladas superpuestas de varios colores para obtener el tono deseado, como se demostrará a continuación.

Las imágenes de luminiscencia recogidas en las áreas medidas de la pintura, resaltadas en la Figura 5, revelaron la presencia de tres tipos diferentes de pigmentos a base de cadmio, dos amarillos y uno rojo.

Figura 5 | *Flora* de G. Dottori (pintura al temple sobre lienzo (1925), Comune di Perugia - Museo Civico di Palazzo della Penna). Las imágenes hiperespectrales de luminiscencia (obtenidas al seleccionar la banda espectral de emisión principal) se superponen sobre la imagen visible.



Flora, 1925
tempera su tela, cm. 178x139
Tav. 54 Cat. 144

The yellow paints in areas I and II are characterized by reflectance spectra displaying a sigmoidal shape with inflection points ranging between 509 and 514 nm (Fig. 6A, line a). The calculated optical band gap energies (2.45 eV, 505 nm) suggest the presence of a $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ with a low zinc content ($x < 0.05$). The luminescence properties are described by a dominant DLE band centered at about 760 nm (positioned at 1.51 eV after the Jacobian transformation) displayed in Fig. 6B. The position of the band is slightly red-shifted with respect to the reference compounds, and the strict application of the linear correlation would provide an incongruent result. This evidence has been already observed in the study of some historical yellow cadmium-based pigments (Rosi et al., 2016a), showing the impossibility to univocally correlate emission properties with the pigment composition. However, a CdS or a $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ solid solution with a low zinc content ($x < 0.05$) can be identified by direct comparison with the emission properties of several reference materials of known composition (either chemical grade cadmium sulfides or historical samples) (Grazia, 2015; Rosi et al., 2016a).

The same type of yellow pigment, characterized by an emission maximum at about 760 nm (DLE), was also detected in some of the yellow-orange zones of the areas I and II such as the one identified by letter b in the RGB image of Fig. 6. The reflectance spectra are characterized by a double sigmoidal shape as is clearly shown in Fig. 6A (line b), revealing the presence of a mixture of yellow and red pigments. Complementary Raman and XRF measurements (Rosi et al., 2014) allowed the identification of chromium-based pigments (chrome yellows and chrome orange) and vermilion. These pigments do not have any luminescent properties and therefore they do not contribute to the luminescence hyperspectral images.

Las pinturas amarillas en las áreas I y II se caracterizan por espectros de reflectancia que muestran una forma sigmoidea con puntos de inflexión que oscilan entre 509 y 514 nm (Fig. 6A, línea a). Las energías calculadas del intervalo de banda óptica (2,45 eV, 505 nm) sugieren la presencia de $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ con un bajo contenido de zinc ($x < 0,05$). Las propiedades de luminiscencia se describen mediante una banda DLE dominante centrada en unos 760 nm (posicionada a 1,51 eV después de la transformación Jacobiana) como se muestra en la Figura 6B. La posición de la banda se desplaza ligeramente al rojo con respecto a los compuestos de referencia, y la aplicación estricta de la correlación lineal proporcionaría un resultado incongruente. Esta evidencia ya se ha observado en el estudio de algunos pigmentos históricos a base de amarillo de cadmio (Rosi et al., 2016a), que muestran la imposibilidad de correlacionar unívocamente las propiedades de emisión con la composición del pigmento. Sin embargo, puede identificarse una solución sólida de CdS o $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ con un bajo contenido de zinc ($x < 0,05$) por comparación directa con las propiedades de emisión de varios materiales de referencia de composición conocida (ya sean sulfuros de cadmio de grado químico o muestras históricas) (Grazia, 2015; Rosi et al., 2016a).

El mismo tipo de pigmento amarillo, caracterizado por una emisión máxima de aproximadamente 760 nm (DLE), también se detectó en algunas de las zonas amarillo-naranja de las áreas I y II, como la identificada por la letra b en la imagen RGB de la Figura 6. Los espectros de reflectancia se caracterizan por una forma sigmoidea doble, como se muestra claramente en la Figura 6A (línea b), revelando la presencia de una mezcla de pigmentos amarillos y rojos. Las medidas complementarias de Raman y fluorescencia de rayos X (XRF, de sus siglas en inglés) (Rosi et al., 2014) permitieron la identificación de pigmentos a base de cromo (amarillos de cromo y naranja de cromo) y bermellón. Estos pigmentos no tienen propiedades luminiscentes y, por lo tanto, no contribuyen a las imágenes hiperespectrales de luminiscencia.

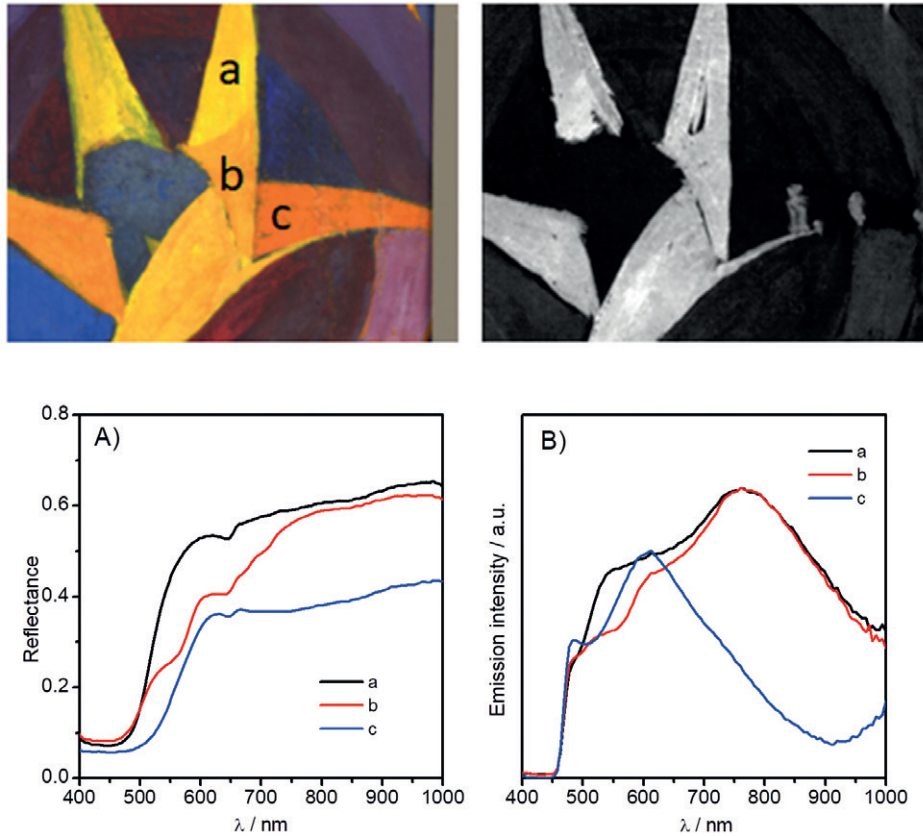


Figure 6 | Upper part, RGB and luminescence images (760 nm spectral band) of a detail of area II in Fig. 5. The analyzed zones are indicated with letters; lower part, reflectance (A) and luminescence (B) spectra obtained from the hyperspectral cubes in the analyzed zones.

Figura 6 | Imágenes de la parte superior, RGB y luminiscencia (banda espectral de 760nm) del detalle del área II en la Figura 5. Las zonas analizadas se indican con letras; parte inferior, reflectancia (A) y espectros de luminiscencia (B) obtenidos de los *cubos hiperspectrales* en las zonas analizadas.

Similarly, in some yellow-green areas - marked as III and V (Fig. 5) - the hyperspectral imaging luminescence analysis leads to the detection of the same type of yellow cadmium-based pigment (Fig. 7B, lines a and b). According to the reflectance profile the yellow pigment is mixed with viridian (hydrated chromium oxide $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (Fig. 7A) (Rosi et al., 2016b).

Del mismo modo, en algunas áreas de color verde amarillo, marcadas como III y V (Fig. 5), el análisis de luminiscencia de imágenes hiperspectrales conduce a la detección del mismo tipo de pigmento amarillo a base de cadmio (Fig. 7B, líneas a y b). Según el perfil de reflectancia, el pigmento amarillo se mezcla con viridiano (óxido de cromo hidratado $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (Fig. 7A) (Rosi et al., 2016b).

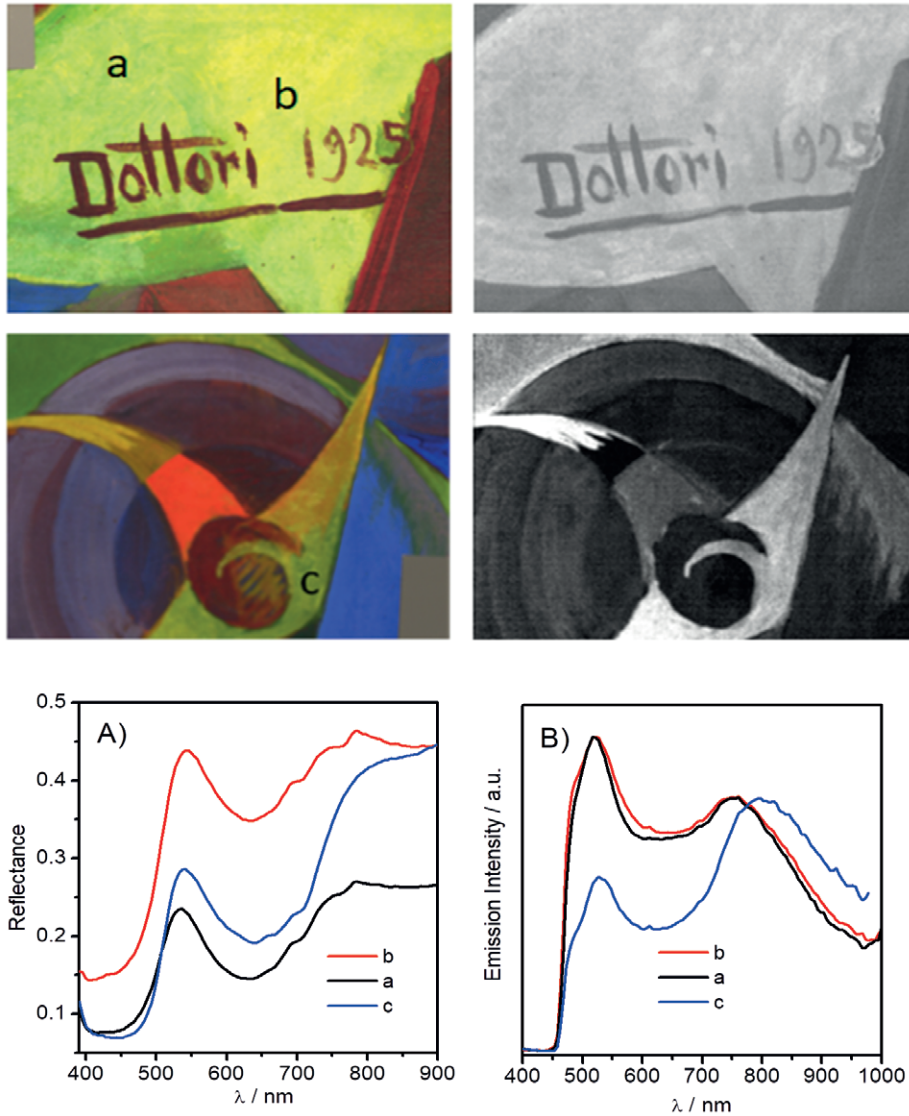


Figure 7 | Upper part, first line, RGB and luminescence images (760 nm spectral band) of area III in Fig. 5; second line, RGB and luminescence images (800 nm spectral band) of area V in Fig. 5. The analyzed zones are indicated with the letters; lower part, reflectance (A) and luminescence (B) spectra obtained from the hyperspectral cubes in the analyzed zones.

Figura 7 | Imágenes de la parte superior, primera línea, RGB y luminescencia (banda espectral de 760 nm) del área III en la Figura 5; imágenes de segunda línea, RGB y luminescencia (banda espectral de 800 nm) del área V en la Figura 5. Las zonas analizadas se indican con las letras; parte inferior, reflectancia (A) y espectros de luminescencia (B) obtenidos de los *cubos hiperspectrales* en las zonas analizadas.

Another type of cadmium yellow was detected in some yellow-orange zones of area I and in the yellow-green areas IV and V, where it is mixed with vermilion and viridian, respectively. Its luminescence profiles show a DLE band centered around 790-800 nm (Fig. 7B, line c), suggesting the presence of a cadmium-based pigment that may be different from the one detected in previous areas.

In order to verify whether the observed DLE band position, which is red-shifted in comparison to the cadmium-based pigments previously described, is due to a spectral distortion caused by self-absorption phenomena related to the presence of another pigment in mixture (in the example, viridian), a Kubelka-Munk absorption correction (Lagorio, Dicelio, Litter and San Roman, 1998; Verri, Clementi, Comelli, Cather and Piqué 2008; Clementi et al., 2009; Gentili, Clementi and Romani, 2010) was applied to all greenish-yellow areas investigated. Differences in the position of the emission bands did not disappear as result of the correction, suggesting that there is no self-absorption due to the viridian and a different type of cadmium-based pigment is present, characterized by an increased red shift in the near-infrared emission in comparison with the reference yellow Kremer compounds, but very close to the one reported for pure CdS in hexagonal form (Rosi et al., 2016a).

Finally, the strong emission collected in some regions of area IV (indicated by the letter a in Fig. 8, upper part) shows that a $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$ red pigment is present. Its luminescence profile (Fig. 8B, line a) is characterized by an emission maximum at 850 nm (positioned at 1.39 eV after the Jacobian transformation). Using the linear correlation relationship, a selenium content of about 35% is determined. The reflectance spectrum displays a sigmoidal curve with an inflection point at 600 nm (Fig. 8A, line a). The band gap energy values also point in the direction of

Se detectó otro tipo de amarillo de cadmio en algunas zonas amarillo-naranja del área I y en las áreas amarillo-verde IV y V, donde se mezcla con bermellón y viridiano, respectivamente. Sus perfiles de luminiscencia muestran una banda DLE centrada en torno a 790-800 nm (Fig. 7B, línea c), lo que sugiere la presencia de un pigmento a base de cadmio que puede ser diferente del detectado en áreas anteriores.

Para verificar si la posición de la banda DLE observada (que se desplaza hacia el rojo en comparación con los pigmentos basados en cadmio descritos anteriormente) se debe a una distorsión espectral causada por fenómenos de auto absorción relacionados con la presencia de otro pigmento en la mezcla (en el ejemplo, viridiano), se aplicó una corrección de absorción de Kubelka-Munk (Lagorio, Dicelio, Litter y San Roman, 1998; Verri, Clementi, Comelli, Cather y Piqué 2008; Clementi et al., 2009; Gentili, Clementi and Romani, 2010) a todas las áreas de color amarillo verdoso investigadas. Las diferencias en la posición de las bandas de emisión no desaparecieron como resultado de la corrección, lo que sugiere que no hay auto-absorción debido al viridiano y que existe un tipo diferente de pigmento a base de cadmio, caracterizado por un mayor desplazamiento hacia el rojo en la emisión de infrarrojos cercanos, en comparación con los compuestos de los amarillos Kremer de referencia, pero muy similar al reportado para CdS puro en forma hexagonal (Rosi et al., 2016a).

Finalmente, la fuerte emisión recogida en algunas regiones del área IV (indicada por la letra a en la parte superior de la Figura 8) muestra la presencia de un pigmento rojo $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$. Su perfil de luminiscencia (Fig. 8B, línea a) se caracteriza por un máximo de emisión a 850 nm (situado a 1.39 eV después de la transformación Jacobiana). Usando la relación lineal correspondiente, se determina un contenido de selenio de aproximadamente el 35%. El espectro de reflectancia muestra una curva sigmoidea con un punto de inflexión a 600 nm (Fig. 8A, línea a). Los valores del intervalo de energías de la

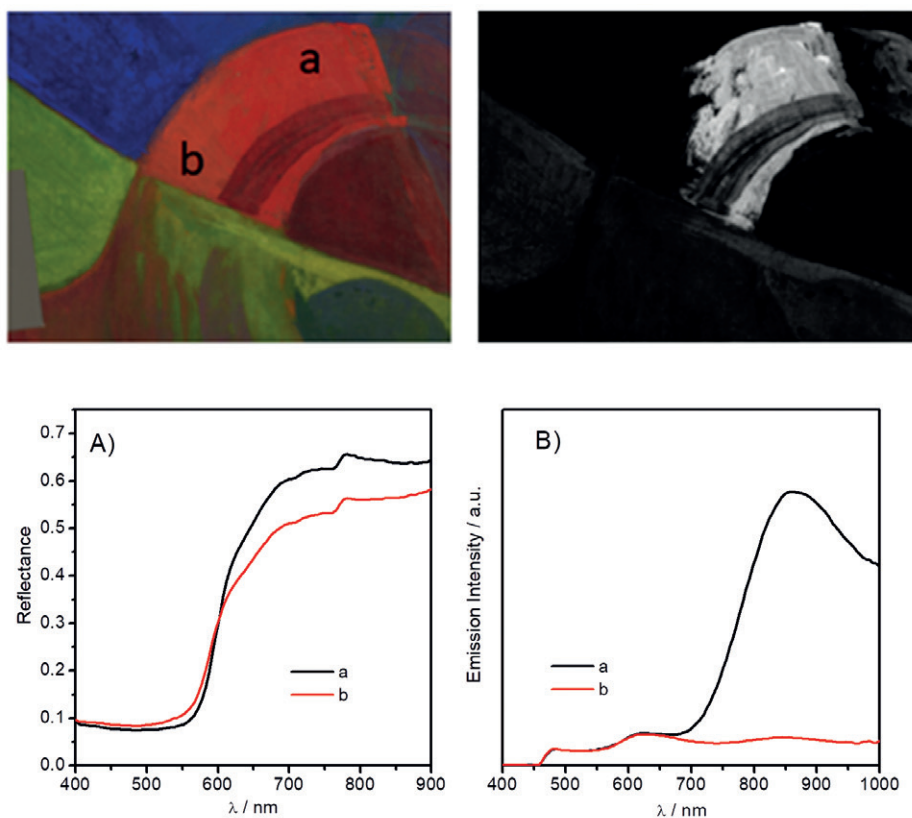


Figure 8 | Upper part, RGB and luminescence images (850 nm spectral band) of area IV in Fig. 5. The analyzed zone is indicated with a letter; lower part, reflectance (A) and luminescence (B) spectra obtained from the hyperspectral cubes in the analyzed zones.

Figura 8 | Imágenes de la parte superior, RGB y luminescencia (banda espectral de 850nm) del área IV en la Figura 5. La zona analizada se indica con una letra; parte inferior, reflectancia (A) y espectros de luminescencia (B) obtenidos de los *cubos hiperspectrales* en las zonas analizadas.

a selenium content of about 35%, which is in good agreement with the results obtained with the luminescence analysis. The reflectance profiles related to zone b (Fig. 8A, line b), are very similar to those of the red area previously discussed. However, the absence of emission in the near infrared (Fig. 8B, line b) excludes the presence of a cadmium-based pigment. This is confirmed with XRF analysis, which reveals the presence of mercury, related to vermilion instead.

banda (band gap) también apuntan en la dirección de un contenido de selenio de alrededor del 35%, lo que concuerda con los resultados obtenidos mediante el análisis de luminescencia. Los perfiles de reflectancia relacionados con la zona b (Fig. 8A, línea b), son muy similares a los del área roja anteriormente comentada. Sin embargo, la ausencia de emisión en el infrarrojo cercano (Fig. 8B, línea b) excluye la presencia de un pigmento a base de cadmio. Esto se confirma con el análisis XRF, que revela la presencia de mercurio, relacionado con el bermellón.

Conclusions

The results presented above demonstrate the sensitivity of the method and its high selectivity, which allowed for the distinction between three types of cadmium-based pigment within a single work of art. Furthermore, it was shown that luminescence spectroscopy is particularly important for the identification of cadmium-based pigments mixed with other colored materials that affect their reflectance properties in the visible range. This is absolutely relevant in all cases in which painters have mixed several pigments and/or have used overlapping brushstrokes of various colors to obtain the desired shade. The composition of the cadmium-based pigments was determined by analyzing their electronic properties with the proposed methodology.

The combined use of reflectance and luminescence analysis carried out using the hyperspectral imaging instrumentation has not only confirmed that qualitative information can be obtained on the presence of cadmium-based pigments, as reported earlier in the literature, but has also provided extremely specific data concerning their composition, even in mixtures with other compounds. While reflectance analyses in many cases only provides diagnostic information on the pigments/dyes present, and can be used to verify the presence of compounds in mixture, they may not provide conclusive evidence for the identification of pigments. However, coupling such information with the luminescence greatly increases chances for the identification of the materials present. This is the case for pigments based on cadmium which, as all semiconductors, do not have specific reflectance features. As a result, their reflectance spectra can be confused with those of other yellow or red pigments with similar shades. In this case, combined spectral information, namely reflectance and luminescence spectra,

Conclusiones

Los resultados presentados anteriormente demuestran la sensibilidad del método y su alta capacidad selectiva, lo que ha permitido distinguir tres tipos de pigmentos a base de cadmio en una misma obra de arte. Además, se ha demostrado que la espectroscopia de luminiscencia es particularmente importante en la identificación de pigmentos a base de cadmio mezclados con otros materiales coloreados que afectan las propiedades de reflectancia en el rango visible. Esto es absolutamente relevante en todos los casos en los que los pintores han mezclado varios pigmentos y/o han usado pinceladas superpuestas de varios colores para obtener el tono deseado. La composición de los pigmentos a base de cadmio se determinó analizando sus propiedades electrónicas con la metodología propuesta.

El uso combinado del análisis de reflectancia y luminiscencia realizado mediante la instrumentación de imagen hiperespectral, no sólo ha confirmado que se puede obtener información cualitativa sobre la presencia de pigmentos a base de cadmio, como se ha explicado con anterioridad en la literatura especializada, sino que también ha proporcionado datos extremadamente específicos sobre su composición, incluso en mezclas con otros compuestos. Mientras que los análisis de reflectancia en muchos casos sólo proporcionan información de diagnóstico sobre los pigmentos/tintes presentes, y se pueden usar para verificar la presencia de compuestos en una mezcla, es posible que no proporcionen pruebas concluyentes para la identificación de los pigmentos. Sin embargo, combinando esta información con la luminiscencia, las posibilidades de identificación de los materiales presentes aumenta considerablemente. Este es el caso de los pigmentos a base de cadmio que, como todos los semiconductores, no tienen características de reflectancia específicas. Como resultado, sus espectros de reflectancia pueden confundirse con los de otros pigmentos amarillos o rojos con tonos similares. En este caso, la información espectral combinada, es decir, los espectros de reflectancia y luminiscencia,

become conclusive. In addition, they contain parameters suitable for stoichiometry determination, which is an important step forward for non-invasive diagnostics. Yet, the analytical method has some intrinsic limitations, mainly when very low zinc molar fractions have been used in order to obtain pale yellow tones and/or when the cadmium-based pigments are not as structurally homogenous as the commercial compounds used for method validation. In these cases, linear correlations between optical properties and pigment stoichiometry could provide incongruous zinc molar fraction values that are not in agreement with the real content. This problem can be solved by means of a rich reference database on optical properties of pigments, as shown above for the identification of hexagonal CdS. Therefore we conclude that non-invasive investigation conducted with a hyperspectral camera, if supported by in-depth studies on reference samples, provides extremely specific information on the materials present on the works of art. Moreover, it leads to insight into the pictorial technique (for example regarding the use of pigment mixtures used to obtain certain shades) and also into the distribution of the materials on the entire surface of the object examined. Furthermore, knowledge of luminescence properties becomes fundamental from a diagnostic point of view when a luminescent pigment is mixed and/or overlapped with a non-luminescent pigment of the same color, with an equivalent visible reflectance spectrum.

Aknowledgements

This research was financially supported by the European research project IPERION-CH, funded by the European Commission, H2020-INFRAIA-2014-2015 (Grant agreement n. 654028). The authors thanks the Comune di Perugia – Museo civico di Palazzo della Penna for the photo of the artwork *Flora*.

se vuelven concluyentes. Además, contienen parámetros adecuados para la determinación de la estequiometría, lo que supone un importante avance para los diagnósticos no invasivos. Sin embargo, el método analítico tiene algunas limitaciones intrínsecas, principalmente cuando se han usado fracciones molares de zinc muy bajas para obtener tonos amarillo pálido y/o cuando los pigmentos a base de cadmio no son estructuralmente homogéneos como los compuestos comerciales utilizados para la validación del método. En estos casos, las correlaciones lineales entre las propiedades ópticas y la estequiometría del pigmento podrían proporcionar valores incongruentes para las fracciones molares de zinc que no están de acuerdo con el contenido real. Este problema se puede resolver mediante una extensa base de datos de referencia sobre las propiedades ópticas de los pigmentos, como se ha mostrado anteriormente para la identificación de CdS hexagonal. Por lo tanto, se puede concluir que la investigación no invasiva realizada con una cámara hiperespectral proporciona información específica sobre los materiales presentes en las obras de arte siempre que esté respaldada por estudios en profundidad sobre muestras de referencia. Además, permite conocer la técnica pictórica (por ejemplo, con respecto al uso de mezclas de pigmentos para la obtención de determinados tonos) y también la distribución de los materiales sobre toda la superficie del objeto examinado. Además, el conocimiento de las propiedades de luminescencia se vuelve fundamental desde el punto de vista diagnóstico cuando un pigmento luminescente se mezcla y/o se superpone con un pigmento no luminescente del mismo color con un espectro de reflectancia visible equivalente.

Agradecimientos

Esta investigación fue financiada por el proyecto de investigación Europeo IPERION-CH, financiado por la Comisión Europea, H2020-INFRAIA-2014-2015 (acuerdo de subvención n. 654028). Los autores desean expresar su agradecimiento al Comune di Perugia - Museo Civico di Palazzo della Penna por la foto de la obra de arte *Flora*.

References | Bibliografía

- Babentsov, V., Riegler, J., Schneider, J., Ehlert, O., Nann, T., and Fiederle, M. (2005). Deep level defect luminescence in cadmium selenide nano-crystals films. *Journal of Crystal Growth*, 280(3-4), pp. 502-508. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2005.03.086>
- Brunetti, B.G., Miliani, C., Rosi, F., Doherty, B., Monico, L., Romani, A., and Sgamellotti, A. (2016). Non-invasive investigations of paintings by portable instrumentation: The MOLAB experience. *Journal of Topics in Current Chemistry*, 374(1), pp. 10. <https://doi.org/10.1007/s41061-015-0008-9>
- Cizeron, J., and Pileni, M.P. (1997). Solid Solution of Cd_{1-x}Zn_xS Nanosized Particles: Photophysical Properties. *The Journal of Physical Chemistry B*, 101(44), pp. 8887-8891. <https://doi.org/10.1021/jp9713571>
- Clementi, C., Miliani, C., Verri, G., Sotiropoulou, S., Romani, A., Brunetti, B.G. and Sgamellotti, A. (2009). Application of 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/10.1366/000370209790109058>
- Cucci, C., Delaney, J. K., and Picollo, M. (2016). Reflectance Hyperspectral Imaging for Investigation of Works of Art: Old Master Paintings and Illuminated Manuscripts. *Journal of Acc. Chem. Res.*, 49(10), pp. 2070-2079. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.6b00048>
- Daveri, A., Vagnini, M., Nucera, F., Azzarelli, M., Romani, A., and Clementi, C. (2016). Visible-induced luminescence imaging: A user-friendly method based on a system of interchangeable and tunable LED light sources. *Microchemical Journal*, 125, pp. 130-141. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2015.11.019>
- Delaney, J. K., Zeibel, J.G., Thoury, M., Littleton, R., Palmer, M., Morales, K.M., De La Rie, E.R., and Hoenigswald, A. (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>
- Gentili, P.L., Clementi, C., and Romani, A. (2010). Ultraviolet-Visible Absorption and Luminescence Properties of Quinacridone-Barium Sulfate Solid Mixtures. *Journal of Applied Spectroscopy*, 64(8), pp. 923-929. <https://doi.org/10.1366/000370210792080993>
- Grazia, C. (2015) *Through the shades of time, from pre-columbian to contemporary art: application of UV-Vis-NIR reflectance and fluorescence spectroscopy to understand painting materials*. (PhD Thesis). University of Perugia, Italy.
- Lagorio, M.G., Dicelio, L.E., Litter, M.I. and San Roman, E. (1998). Modeling of Fluorescence Quantum Yields Of Supported Dyes. *Journal of Chem. Soc, Faraday Trans*, 94(3), pp. 419-425. <https://doi.org/10.1039/a706113g>
- Miliani, C., Rosi, F., Brunetti, B.G., and Sgamellotti, A. (2010). In Situ Noninvasive Study of Artworks: The MOLAB Multitechnique Approach. *Journal of Acc. Chem. Res.*, 43(6), pp 728-738. <https://doi.org/10.1021/ar100010t>
- Mooney, J., and Kambhampati, P. (2013) Get the basics right: Jacobian conversion of wavelength and energy scales for quantitative analysis of emission spectra. *Journal of Phys. Chem. Lett.*, 4(19), pp. 3316-3318. <https://doi.org/10.1021/jz401508t>
- Parker, C.A., and Rees, W.T. (1960) Correction of fluorescence spectra and measurement of fluorescence quantum efficiency. *Analyst*, 85, 587-600. <https://doi.org/10.1039/an9608500587>
- Romani, A., Clementi, C., Miliani, C., and Favaro, G. (2010) Fluorescence Spectroscopy: a powerful technique for the non-invasive characterization of artworks. *Journal of Acc. Chem. Res.*, 43(6), 837-846. <https://doi.org/10.1021/ar900291y>
- Rosi, F., Patti, M., Cartechini, L., Gabrieli, F., Monaco, L., Romani, A., Anselmi, C., Daveri, A., Sgamellotti, A., and Miliani, C. (2014). Designs and Colors. Gerardo Dottori Through Non-Invasive Investigations. In M. Duranti. (Ed.), *Dottori Gerardo the futurist view*, pp. 33-45. Milano, Italy: Fabrizio Fabbri Editore.
- Rosi, F., Grazia, C., Gabrieli, F., Romani, A., Paolantoni, M., Vivani, R., Brunetti, B.G., Colomban, Ph., and Miliani, C. (2015). UV-Vis-NIR and microRaman spectroscopies for investigating the composition of ternary CdS_{1-x}Se_x solid solutions employed as artists' pigments. *Microchemical Journal*, 125(3), pp. 279-289. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2015.11.008>

- Rosi, F., Grazia, C., Gabrieli, F., Romani, A., Paolantoni, M., Vivani, R., Brunetti, B.G., Colombari, Ph., and Miliani, C. (2016a). UV-Vis-NIR and micro Raman spectroscopies for the non destructive identification of $Cd_{1-x}Zn_xS$ solid solutions in cadmium yellow pigments. *Microchemical Journal*, 124(1), pp. 856-867. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2015.07.025>
- Rosi, F., Grazia, C., Fontana, R., Gabrieli, F., Pensabene Buemi, L., Pampaloni, E., Romani, A., Stringari, C., and Miliani, C. (2016b). Disclosing Jackson Pollock's palette in *Alchemy* (1947) by non-invasive spectroscopies. *Journal of Heritage Science*, 4, 18. <https://doi.org/10.1186/s40494-016-0089-y>
- 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. <https://doi.org/10.1366/11-06230>
- 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>