

PRESTACIONES DE LA ESPECTROSCOPIA RAMAN: APLICACIÓN AL ESTUDIO DE DOCUMENTOS HISTÓRICOS EN SOPORTE PAPEL

Amador Gabaldón Borque, Rosanna Pérez-Pueyo, Sergio Ruiz-Moreno
Grupo de Comunicaciones Ópticas. Departamento de Teoría de la Señal y Comunicaciones

M. Carmen Sistach Anguera
Archivo de la Corona de Aragón

INTRODUCCIÓN

Gracias a las innovaciones que aporta el continuo desarrollo tecnológico a las diferentes técnicas de investigación analítica, es posible conocer con mayor grado de especificidad el objeto de análisis. De entre las técnicas analíticas derivadas de estos avances, destaca el conjunto denominado de espectroscopia láser y, en particular, la espectroscopia Raman cuando lo que se pretende es recabar información molecular.

Existe una gran variedad de aplicaciones en las cuales la espectroscopia Raman se muestra como una técnica óptima de análisis: identificación de moléculas en fase líquida, sólida y gas, determinación de la naturaleza de una transición, medidas en medios difíciles (altas presiones y/o altas temperaturas), medidas de orientación y de estrés, estudios de especies de vida corta o intermedia en reacciones cinéticas, localización de inhomogeneidades, contaminantes y defectos a nivel microscópico, mapas de superficies y caracterización física-química e identificación de pigmentos minerales y orgánicos¹.

La espectroscopia Raman visible es una técnica consolidada que permite caracterizar a nivel molecular los compuestos presentes en la muestra bajo análisis y que, en síntesis, consiste en iluminar un material con luz monocromática y analizar la radiación dispersada por éste. Son diversas las ventajas de esta técnica, entre las cuales destacan su nivel de especificidad (es capaz de discriminar incluso entre diferentes fases de una misma especie mole-

cular), su alta resolución espacial (son típicas resoluciones del orden de 1 micra) y su carácter no destructivo.

Estas ventajas, y en concreto la última, la han convertido en una técnica espectroscópica especialmente indicada, por sí misma o en combinación, para el análisis de los materiales constitutivos de obras de arte de carácter patrimonial. Es en el desarrollo de la investigación analítica aplicada a este ámbito patrimonial donde nos encontramos con que el papel constituye el soporte de innumerables documentos históricos así como de creaciones artísticas de gran importancia^{2,3,4,5}.

A partir de este planteamiento, surge de forma natural la necesidad de investigar cuales son las prestaciones que puede ofrecer la espectroscopia Raman en el análisis de este tipo de objetos.

Por otra parte, esta técnica también sufre de ciertas desventajas entre las que se encuentra, seguramente la mayor de todas, el fenómeno de la fluorescencia. Debido a ésta se produce un enmascaramiento de las bandas Raman características del material analizado lo que dificulta, y en algunos casos impide, el reconocimiento de dichas bandas.

En este contexto de aplicación, el problema de la fluorescencia se pone especialmente de manifiesto. Esto es debido a que la fluorescencia se produce en mayor medida cuando en el material existen compuestos orgánicos y en este caso el propio soporte es de naturaleza orgánica. Aún a pesar de este inconveniente, ha sido posible establecer algunos criterios generales de actuación con el propósito de minimizarlo, así como obtener resultados analíticos positivos.

DESCRIPCIÓN DE LA ESPECTROSCOPIA RAMAN

Breve descripción teórica

La espectroscopia Raman pertenece al grupo de las llamadas espectroscopias vibracionales las cuales están relacionadas con las vibraciones moleculares. La actividad de los modos de vibración en espectroscopia Raman depende del tipo de vibración y de la simetría de la molécula.

La espectroscopia Raman esta basada en el efecto Raman, el cual puede ser descrito como la dispersión de la luz al interactuar con un gas, líquido o sólido, con un desplazamiento en longitud de onda respecto a una radiación monocromática incidente

El efecto Raman vibracional es especialmente útil en el estudio de la estructura de moléculas poli-atómicas. Si una molécula contiene N átomos se puede demostrar que existirán $3N-6$ modos fundamentales de vibración ($(3N-5)$ si la molécula es lineal). Aquellos que sufren un cambio en el momento dipolar eléctrico se pueden observar experimentalmente en el infrarrojo. Los restantes, si ocurren con un cambio en la polarizabilidad, se pueden observar en el efecto Raman⁶.

De forma similar a la espectroscopia en el infrarrojo, la espectroscopia Raman es un método de determinar modos de movimiento molecular, especialmente el vibratorio, y su aplicación en el análisis se basa en la especificidad de estas vibraciones. Estos métodos son mayormente aplicables al análisis cualitativo y cuantitativo de moléculas unidas por enlaces covalentes más que a estructuras iónicas, aunque también proporcionan información acerca de estructura de celosía (enrejado) de moléculas iónicas en estado cristalino, acerca de la estructura covalente interna de iones complejos y la estructura de ligazón de compuestos de coordinación tanto en estado sólido como en solución.

El efecto Raman es un proceso de difusión que proporciona información de gran especificidad a nivel molecular, permitiendo analizar vibraciones y rotaciones de las especies químicas, así como estudiar los modos en redes cristalinas. El efecto que se espera observar es la dispersión inelástica de la luz y se manifiesta al iluminar un material con una radiación monocromática.

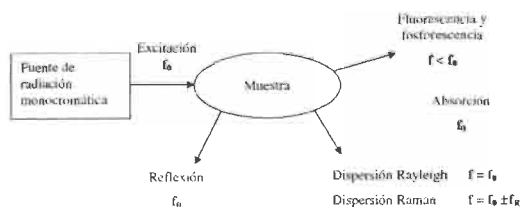


Figura 1. Esquema de la interacción luz-materia.

En el esquema de la figura 1 se muestran las principales radiaciones involucradas en este proceso de interacción. Cuando una luz monocromática de frecuencia f_0 incide en una muestra, una parte es dispersada con la misma frecuencia f_0 . Esto se conoce como dispersión de Rayleigh o elástica. Además, una pequeña parte se dispersa con frecuencias $f_0 \pm f_R$, desplazadas respecto de la frecuencia f_0 excitadora o incidente.

Este desplazamiento frecuencial que se produce es independiente de la frecuencia excitadora y está relacionado con las vibraciones y rotaciones de las especies químicas. Se trata del efecto Raman.

Las intensidades de luz a estas frecuencias desplazadas se conocen como bandas Raman. Las bandas Raman son muy débiles respecto de la intensidad de la excitación que las produce (del orden de 10^{-6} a 10^{-8} respecto de la intensidad incidente). La representación espectral del conjunto de estas bandas para un material es el espectro Raman de ese material.

A nivel empírico la espectroscopia Raman aporta un espectro característico de la estructura molecular que permite el análisis cualitativo de compuestos individuales, ya sea por comparación directa del espectro desconocido con espectros conocidos, ya sea por comparación con patrones de referencia. De esta manera ha sido posible reconocer, en posiciones específicas del espectro, bandas que pueden ser identificadas como grupos característicos de frecuencias asociadas con la presencia de grupos estructurales en la molécula.

Equipo experimental

El equipo de espectroscopia Raman existente en el laboratorio se diseñó para su utilización con tecnología de fibra óptica, lo que añade una serie de ventajas al sistema respecto de la espectroscopia Raman convencional^{7,8}. La posibilidad de análisis in situ, la no necesidad de alineamiento o la inmunidad a interferencias, son algunos de los aspectos diferenciales de esta configuración. Un esquema del equipo utilizado se muestra en la figura 2. Se trata de un sistema Induram de la casa Dilor Jobin Yvon que consta, básicamente, de dos etapas bien diferenciadas: la de excitación y la de colección. Describimos a continuación las operaciones que se realizan en cada una de ellas.

En la primera etapa se adecua la luz de la fuente hasta hacerla incidir en el material a medir. Para ello, el sistema dispone de dos láser, que sirven como fuentes monocromáticas de excitación. Las dos fuentes emiten en la zona visible del espectro y son: un láser rojo de He-Ne con una potencia de salida de 17 mW a 632.8 nm, y un láser verde de Ar⁺ que emite a 514 nm con una potencia de salida regulable. La luz emitida por éstos es acoplada a la fibra óptica de excitación y es guiada hasta el cabezal óptico el cual se encarga de enfocar el láser en el material analizado.

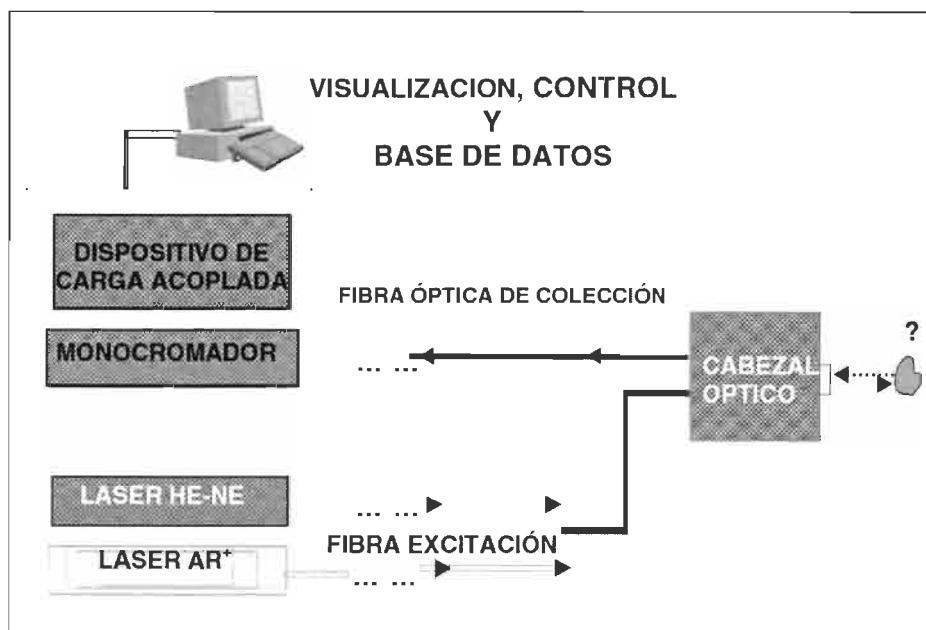


Figura 2. Esquema del sistema de espectroscopia Raman utilizado.

En la segunda etapa, de colección, se recoge la radiación dispersada por el material, se acopla el haz dispersado a la fibra óptica de colección y es guiado hasta el monocromador. El monocromador separa espacialmente las diferentes componentes frecuenciales del haz y las enfoca en el detector que ofrece una salida proporcional al número de fotones que inciden en él a cada frecuencia.

Este detector es un dispositivo CCD y es el que realmente mide el espectro Raman. Finalmente, la salida ofrecida por este dispositivo se digitaliza y se envía al ordenador. El ordenador, por una parte, recoge estos datos y permite su visualización, procesamiento y almacenamiento y, por otra, controla varios parámetros del proceso de medida que detallamos al final de la sección.

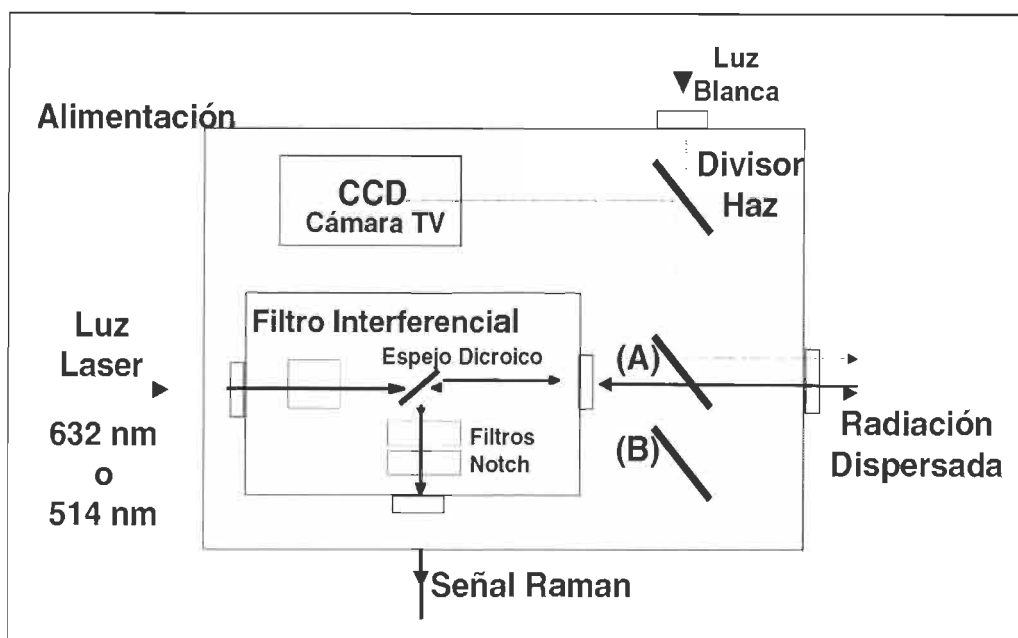


Figura 3. Esquema y detalle de los componentes del cabezal óptico. Posición A: Visualización y enfoque. Posición B: Excitación y adquisición del espectro.

Mención aparte merece el cabezal óptico cuyo objetivo fundamental, esquema mostrado en la figura 3, es doble. Por un lado, cuando se posiciona un espejo en la posición A, la muestra se ilumina con luz blanca y se capta la imagen en la cámara de TV, permitiendo la visualización en un monitor y el enfoque preciso mediante un posicionador de tres ejes. Por el otro, cuando el espejo se sitúa en la posición B, su función es la de focalizar la luz de excitación en el área a analizar, recoger la radiación dispersada por la materia y enviar esta señal a través de la fibra óptica de colección hasta el conjunto detector (monocromador-CCD). En el cabezal óptico en el modo de adquisición se efectúan también una serie de funciones con la finalidad de mejorar la calidad del haz.

En primer lugar, un filtro interferencial, de banda de paso muy estrecha, y centrado en la longitud de onda del láser de excitación se encarga de realizar un filtrado en el que se eliminan las líneas plasma del láser y las líneas correspondientes al espectro Raman de la propia fibra dejando pasar únicamente la luz del láser⁴.

A continuación, un espejo dicróico —espejo que permite el paso bidireccional de la luz de excitación/colección - refleja el haz hacia el objetivo mediante el cual es posible focalizar el láser en la zona elegida de la muestra. Se dispone de dos macro lentes y una micro lente, de longitudes focales de 4 cm y 1 cm respectivamente, para focalizar la luz láser. Utilizando la macro lente se consigue una anchura de spot de 200 mm y con la micro lente de 20 mm en muestra. La luz que incide en la muestra es dispersada por la materia y se capta esta radiación retrodispersada con el objetivo.

De este modo, la señal llega hasta el espejo dicróico, que en este caso la transmite, y se dirige hacia dos filtros “notch” dispuestos en serie. Estos filtros tienen una característica de banda eliminada y su función es eliminar la mayor parte de la radiación Rayleigh, ya que ésta no aporta información, y dejar pasar la radiación correspondiente a la señal Raman. Con el uso de dos filtros “notch” es posible reducir la frecuencia de corte hasta unos 60 cm⁻¹ ampliando así el rango de obtención de espectros Raman.

A continuación, se acopla la señal a fibra óptica y se guía hasta el monocromador. En este dispositivo se realizan las siguientes funciones: al llegar la luz proveniente de la fibra entra a través de una rendija, es colimada y, mediante una rejilla de difracción, se separan espacialmente las diferentes componentes espectrales. El haz se enfoca hacia la rendija de salida y posteriormente incide en el CCD.

En este equipo, y gracias al filtrado efectuado por los filtros “notch” ubicados en el cabezal óptico, sólo es necesario el uso de un monocromador en vez de la configuración convencional de triple monocromador, optimizando así el precio y el tamaño del sistema. Se dispone también

de dos rejillas de difracción (gratings) intercambiables, uno de 1800 ranuras/mm y otro de 600 ranuras/mm.

En el sistema de espectroscopia Raman utilizado, un CCD de alta sensibilidad mide la intensidad de la luz dispersada una vez ha sido separada espacialmente en el monocromador. Este CCD es un dispositivo de alta eficiencia cuántica y sensibilidad, refrigerado por efecto Peltier (-65°C), con lo que se consigue una corriente de oscuridad muy baja ($< 1.60 \times 10^{-22}$ A/píxel).

Mediante el PC se controlan parámetros esenciales del funcionamiento del monocromador y del detector como la referencia del origen según el láser de excitación o la selección de la rejilla de dispersión utilizada. Además permite la elección del rango de salida espectral del monocromador, los tiempos de adquisición del CCD y lleva a cabo la adquisición de la información final. Asimismo, desempeña un papel importante en la visualización y procesamiento del espectro ya que es posible, mediante técnicas de procesamiento, optimizar la relación señal a ruido (SNR). El ordenador también se encarga de almacenar una base de datos con los espectros de referencia de pigmentos y materiales.

METODOLOGÍA EMPLEADA

La zona de la cual pretendemos tomar el espectro Raman puede colocarse directamente frente al cabezal óptico para proceder a su análisis sin necesidad de tomar muestra. En los casos en los que ha sido preciso realizar una extracción, hemos constatado que la cantidad que se precisa para el análisis es muy pequeña y con una buena manipulación de la micro muestra, es posible analizarla sin prácticamente alterar la pieza.

Preparación de la muestra

Dada la configuración de “back-scattering” del equipo, es conveniente disponer la zona de análisis en una superficie plana y normal a la incidencia del láser. La finalidad de esta disposición es la de captar la mayor intensidad posible de la radiación dispersada por el material analizado. Las diversas muestras se han analizado colocándolas sobre un portaobjetos de cristal y se han adherido a él empleando una cinta de carbono adhesiva por las dos caras. Es necesario, en primer lugar, localizar con el microscopio las partículas sedimentadas en la superficie del papel, y luego enfocar el láser sobre la partícula. Las pequeñas partículas de los pigmentos de colores pueden separarse con una manipulación cuidadosa y adherirlas a la cinta de carbono, siendo generalmente fácil enfocar el láser sobre una partícula determinada sin necesidad de extraerla. Normalmente la potencia de luz láser incidente en la muestra para la obtención de espectros ha sido de 3-5 mW.

Limitaciones de la técnica

Como ya hemos mencionado el principal inconveniente que solemos encontrar en el análisis Raman con excitación visible es la presencia de la fluorescencia. En caso de aplicación podemos encontrarnos tanto con la fluorescencia del propio soporte de papel, como con la correspondiente al aglutinante de algunos colorantes, lo que suele causar un enmascaramiento de las bandas Raman. Debido a esto, puede ocurrir que las bandas características de los pigmentos o colorantes queden parcialmente o totalmente ocultas debido al gran nivel de fluorescencia.

Por todo ello, es evidente la necesidad de elegir una zona de análisis en la que se minimice este inconveniente. Para ello, es preciso enfocar previamente con ayuda de un microscopio y localizar, mediante inspección visual, la partícula o la zona con mayor concentración de material para poder situarla en la zona de incidencia del rayo láser.

Si la partícula a analizar se localiza fácilmente, como es el caso de una partícula sólida coloreada en la superficie del papel y entre las fibras, podemos obtener un buen espectro, con las bandas correspondientes a un determinado pigmento. Pero si se trata de un colorante —visualmente no se aprecian granos o partículas definidas—, o un aglutinante que aporta un nivel de fluorescencia importante, puede ocurrir que no se aprecien sus bandas porque están escondidas bajo la fluorescencia de la celulosa, del mismo aglutinante o de ambos.

Tipo de muestras a las que será útil aplicar la técnica Raman

En general, los pigmentos inorgánicos que forman precipitados granulosos o partículas sobre el papel son fáciles de analizar. Es útil la espectroscopia Raman para el análisis

de todos aquellos papeles de tecnología árabe que están coloreados por pigmentos inorgánicos de estas características. Las tintas de colores utilizadas en las frases iniciales y en los calderones de los textos escritos sobre papel y sobre pergamino serán también de buena resolución analítica mediante la técnica Raman, siempre que los pigmentos muestren un precipitado granuloso, característico de los precipitados inorgánicos. Resaltar una vez más que es conveniente observar siempre, con el microscopio, la muestra antes de ser analizada. Su apariencia nos servirá de indicio para saber si se trata o no de un colorante con aglutinante que aportará mucha fluorescencia al espectro.

CASO DE APLICACIÓN

Documentos archivo de la Corona de Aragón

La técnica de espectroscopia Raman ha permitido analizar pequeñas partículas de pigmentos inorgánicos contenidas en los papeles coloreados de rojo que aparecen en algunos documentos del Archivo de la Corona de Aragón. Estos papeles de color constituyen el soporte de algunas cartas reales de Jaime II y de algunas de las cartas árabes de la sección de Cancillería.

Se realizó análisis a tres cartas reales correspondientes a los documentos con las siguientes referencias: C.R. (Carta Real) Jaime II (caja 28, nº 3573), C.R. Jaime II (caja 25, nº 3167) y C.R. Jaime II (caja 24, nº 3038). En la figura 4 se muestra una fotografía de este último documento y un detalle ampliado del mismo en el que se aprecia el precipitado del pigmento entre las fibras del papel. Su estructura, vista al microscopio, permite reconocer las pequeñas partículas de pigmento dispersas entre las fibras del papel.

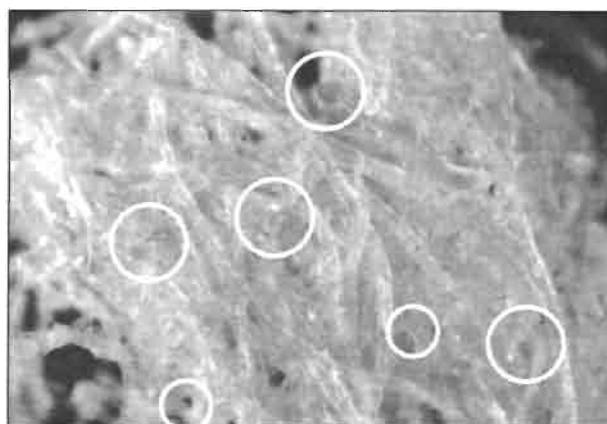
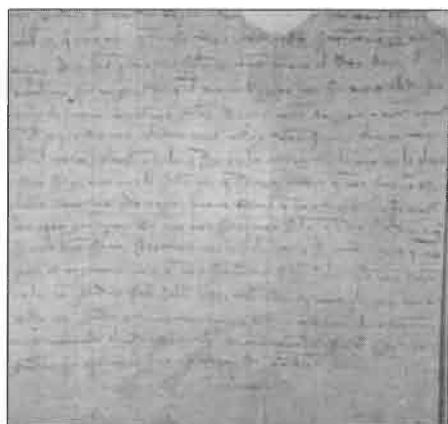


Figura 4. **Izda.** Fotografía de una de las cartas reales de Jaime II, la tonalidad oscura del fondo corresponde a una coloración rojiza. **Dcha.** Detalle ampliado del soporte, se muestran enmarcadas en blanco las zonas donde se aprecia un precipitado granuloso.

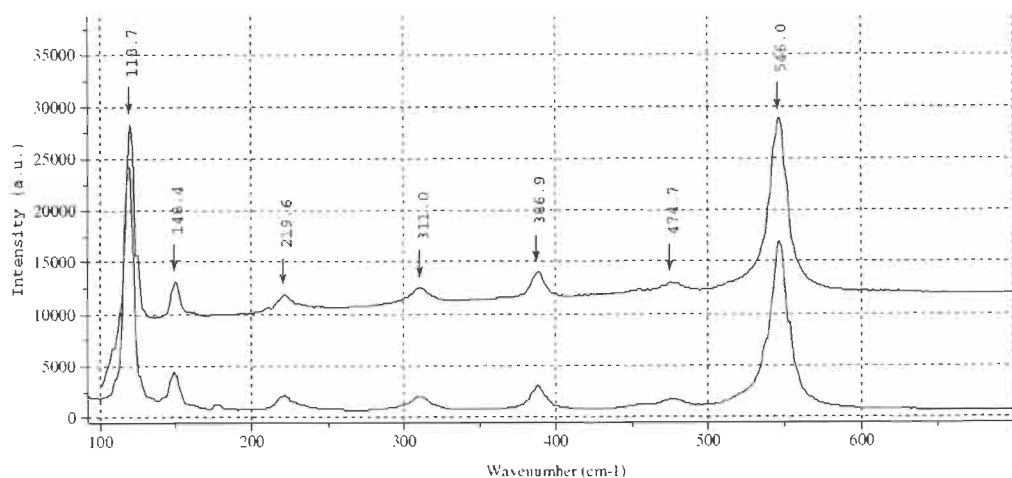


Figura 5. Comparación de espectros. Espectro Raman superior: correspondiente al análisis realizado de los granos dispersos por la fibra. Espectro Raman inferior: correspondiente al patrón de referencia del pigmento Minio de Plomo. Se indica con flechas el número de bandas Raman coincidentes.

En la figura 5 mostramos el espectro obtenido al realizar el análisis la carta real (caja28. nº 3573) y el espectro patrón del pigmento *Minio de Plomo* (Pb_3O_4). Al comparar los espectros se aprecia la total coincidencia de las bandas Raman representativas del material bajo análisis con las del patrón del *Minio*. En las otras dos cartas reales el espectro Raman obtenido también se corresponde con el mencionado pigmento.

El siguiente documento analizado, el Registro 309 de Cancillería, es un tratado sobre los templarios que data del siglo XIII titulado “Privilegios de los Templarios”. Este volumen manuscrito en soporte papel consta de dos grupos de hojas de dimensiones diferentes que han sido analizadas previamente con los reactivos de Herzberg y de

Lofton-Merrit con el resultado de que, a partir de una longitud de fibra diferente, podemos establecer que su procedencia corresponde a molinos también diferentes, aunque ambos grupos de hojas son, sin duda, de tecnología árabe.

Las zonas de análisis se corresponden a calderones coloreados (marcas de inicio de nuevo tema a continuación de un punto y seguido) y se han analizado los puntos rojos presentes en folios de cada uno de los dos formatos de hoja diferenciados. Para realizar la obtención del espectro se han elegido zonas de las letras coloreadas de los folios 15 y 53, pertenecientes al primer y segundo grupo respectivamente. Además de un cambio en las dimensiones de los folio, podemos apreciar en las fotografías de la figura 6 el diferente formateado del texto a doble y a simple columna.



Figura 6. Fotografías de Folios del Registro 309 de Cancillería, enmarcadas en blanco las zonas rojas. **Izda.** Folio 15 correspondiente al primer grupo (doble columna). **Dcha.** Folio 53 perteneciente al segundo grupo (columna simple).

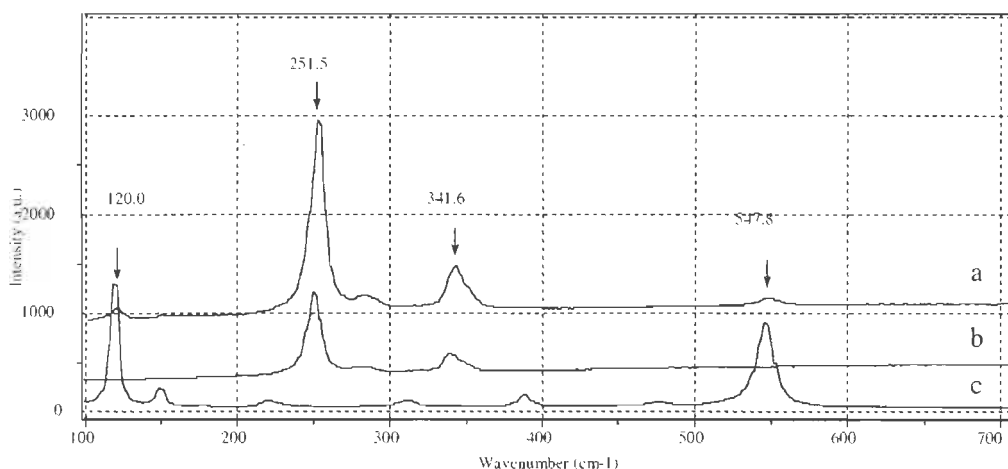


Figura 7. a) Espectro Raman Registro 309 de Cancillería, Folio 15 (primer grupo). Se observa la coincidencia de las bandas fundamentales tanto con el espectro b (bandas centrales) como con el espectro c (bandas laterales). b) Espectro Patrón Raman del pigmento Bermellón. c) Espectro Patrón Raman del pigmento Minio de Plomo.

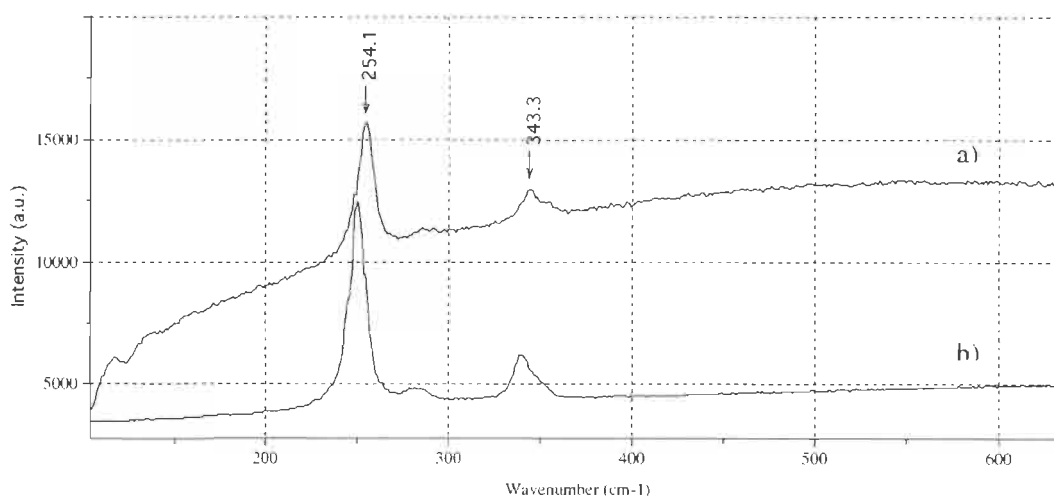


Figura 8. a) Espectro Raman de zona de color rojo, Registro Cancillería 309, Folio 53. b) Espectro Patrón Raman del pigmento Bermellón.

En el espectro obtenido de las iniciales del primer grupo de hojas (figura 7a), es posible identificar, en la misma zona, bandas Raman correspondientes a dos pigmentos de color rojo, el Bermellón (HgS) y el Minio. Sin embargo, aún constituyendo un mismo volumen, al analizar las zonas del folio 53 se observan únicamente bandas Raman del Minio (figura 8). A diferencia de los espectros obtenidos en el primer grupo de hojas de este documento, se observa un cierto nivel de fluorescencia en el espectro, la línea suave de la curva 8a), atribuible en principio al diferente origen del soporte, a la utilización de otra clase o cantidad de aglutinante o a la suma de ambos efectos.

Por último, presentamos los resultados del análisis de una hebra de hilo de color azul contenida en una de las hojas

de este volumen. La fibra se encontraba entre las del soporte en el folio 43 (verso) que pertenece al primer grupo de hojas. En este caso, la apreciación visual al microscopio es la de un colorante, no se aprecian granos y la coloración es morfológicamente homogénea, aunque sí se observan variaciones suaves de tonalidad (figura 9).

El espectro Raman obtenido de esta hebra y el espectro patrón del tinte azul de Índigo se muestran en la figura 10. Ha sido posible la identificación del Índigo a pesar de la baja intensidad de las bandas por encima del nivel de fluorescencia y de la apreciación visual a priori. Hacer constar, finalmente, que la fluorescencia del espectro patrón del índigo es inherente al propio colorante debido a su origen de naturaleza orgánica.

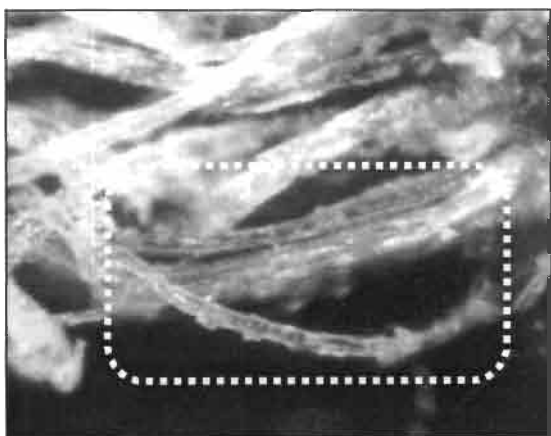


Figura 9. Microfotografía de la zona que contiene la fibra azulada. Las gradaciones de gris dentro del marco punteado se corresponden con la intensidad de la coloración azul.

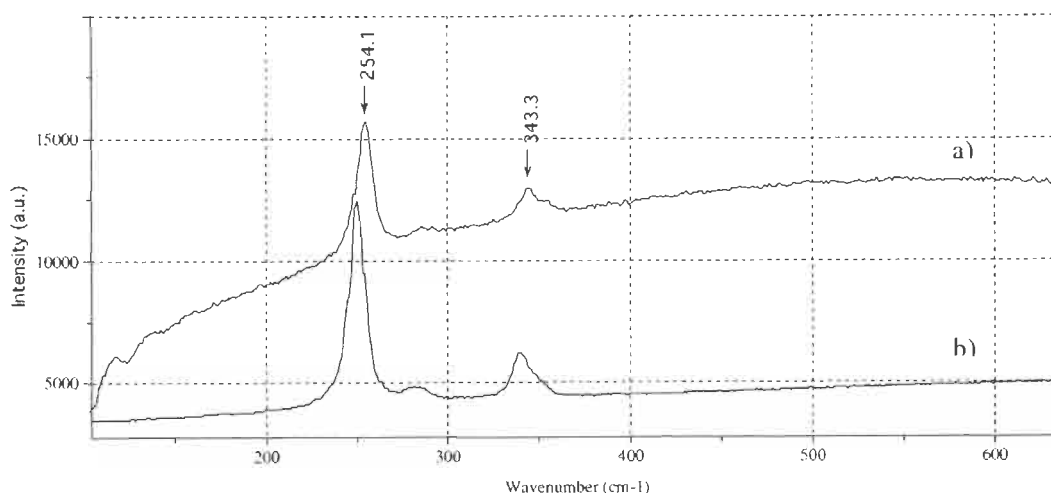


Figura 8. a) Espectro Raman de zona de color rojo, Registro Cancillería 309, Folio 53. b) Espectro Patrón Raman del pigmento Bermellón.

CONCLUSIONES

La espectroscopia Raman es una herramienta de análisis molecular cuyas características, gran nivel de especificidad, alta resolución y no destructividad de la zona de análisis, la convierten en una técnica analítica de gran utilidad para el estudio del patrimonio cultural. En cuanto a sus prestaciones en el estudio concreto de obras o documentos en soporte papel, se han obtenido las siguientes identificaciones positivas:

En primer lugar se ha estudiado la pigmentación utilizada para colorear el papel de una serie de tres cartas árabes de Jaime II. En los tres casos el pigmento identificado fue el Minio de Plomo (Pb_3O_4).

En segundo lugar, el análisis del Registro 309 de Cancillería confirma la existencia de una mezcla de dos pigmentos, Bermellón (HgS) y Minio de Plomo, en las zonas de color rojo del folio 15 que corresponde al primer grupo.

En el caso de la zona analizada del folio 53 perteneciente al segundo grupo, únicamente se ha detectado la presencia de Minio de Plomo. Asimismo, además de las distintas dimensiones de cada grupo de folios, a partir del análisis mediante los reactivos de Herzberg y de Lofton-Merrit se han establecido distintas procedencias para cada uno de estos grupos.

Finalmente, se ha identificado el azul de Índigo en una hebra de color azul en un hilo contenido entre las fibras de papel del soporte en el folio 43 del Registro 309 de Cancillería.

Con estos resultados analíticos se evidencia la utilidad de la espectroscopia Raman en el análisis de documentos históricos. A modo orientativo, esta utilidad se concreta en mayor medida cuando se analizan zonas con un aspecto granular – relacionado con un origen inorgánico- y en menor medida cuando el aspecto es el de un tinte o colorante.

Resaltar que, en este último caso y cuando no es posible detectar la señal Raman debido al enmascaramiento, existe la alternativa de utilizar una fuente de excitación en el IR cercano –cuya incorporación al laboratorio está prevista a corto plazo–. En principio, con esta alternativa se consigue, dadas la menores energías del fotón, una menor excitación de la fluorescencia de la muestra a costa de una disminución de la intensidad de las bandas Raman.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo se enmarca en el proyecto de la C.I.C.Y.T. “ILSERFO” (ref. TIC 2002-03040) y en el convenio entre la Universitat Politècnica de Catalunya y el Archivo de la Corona de Aragón dentro del proyecto de investigación de la C.I.C.Y.T. “ALIAGOA” (TIC2000-1045).

NOTAS

- ¹ G. Turrell and J. Corset, *Raman Microscopy: Developments and Applications*. Academic Press Limited. (1996)
- ² C. Fotakis, S. Georgiou, V. Zafiropoulos, V. Tomari, “Laser Technology on Artworks and Antiquities: Fundamental Aspects”, *Proceedings of SPIE*, 4402, (2001)
- ³ M. Bacci et al., “Non-destructive Spectrophotometric Investigations of Paintings: Some recent advances”, *Art et Chimie*, p.p. 187-190, CNRS Editions
- ⁴ S. Ruiz-Moreno, C. Sandalinas, R. Pérez, A. Gabaldón, M. J. Soneira, “Raman Laser Fibre Optic Strategy for Non-destructive Pigment Analysis. Identification of a New Yellow Pigment (Pb,Sn,Sb) of the Italian XVII Century”, *Journal of Cultural Heritage*, Vol. 4, pp. 309s-313s, Éd. Elsevier SAS, (2003).
- ⁵ Burgio L., Clark Robin J.H., Stratoudaki T., Doulgeridis M. and Anglos D., “Pigment Identification in Painted Artworks: A Dual Analytical Approach Employing Laser Induced Breakdown and Raman Microscopy”, *Applied Spectroscopy*, Vol. 54, No. 4, pp. 463-469, (2000)
- ⁶ Max Diem, “Introduction to Modern Vibrational Spectroscopy”, John Wiley & Sons, Inc. (1993)
- ⁷ S. Ruiz-Moreno, J.M. Yúfera, M.J. Manzaneda, M.J. Soneira, P. Morillo, T. Jawhari, “La Ciencia al Servicio del Arte. La Espectroscopia Raman Aplicada a la Identificación de Pigmentos”, *Mundo Electrónico*, 265, (1996)
- ⁸ S. Ruiz-Moreno, F.J. Sierra, M.J. Soneira, R. Pérez, J. Yúfera, M. Breitman, M. Manzaneda, “Sistema de Espectroscopia Raman con Tecnología de Fibra Óptica: Aplicación a la Identificación de Pigmentos”, *Fotónica y Arte* 98, 1, (1999)
- ⁹ S. Ruiz-Moreno, R. Pérez-Pueyo, M.J. Soneira, A. Gabaldón, M. Breitman, C. Sandalinas, “Performances of a Fiber Optic Raman System: Importance of the Interferential Filter in Art Applications”, *Proceedings of SPIE*, 4402, (2001)