

TESIS DOCTORAL



**“Una contribución a la investigación de la
espectroscopia Raman en el análisis de pigmentos:
resultados teóricos y experimentales”**

Autora: Perla Ferrer Espinilla

Director: Dr. Sergio Ruiz-Moreno

Barcelona, septiembre de 2014

Departamento de Teoría de la Señal y Comunicaciones

Universitat Politècnica de Catalunya

Tribunal

Presidente: Dra. M. José Soneira Ferrando

Secretaria: Dra. Rosanna Pérez Pueyo

Vocal 1: Dr. A. Carmelo Prieto Colorado

Vocal 2: Dra. Itziar Ruisánchez Capelastegui

Vocal 3: Dr. Carles Fernández-Prades



Acta de qualificació de tesi doctoral

Curs acadèmic:

Nom i cognoms

Programa de doctorat

Unitat estructural responsable del programa

Resolució del Tribunal

Reunit el Tribunal designat a l'efecte, el doctorand / la doctoranda exposa el tema de la seva tesi doctoral titulada

_____.

Acabada la lectura i després de donar resposta a les qüestions formulades pels membres titulars del tribunal, aquest atorga la qualificació:

NO APTE APROVAT NOTABLE EXCEL·LENT

(Nom, cognoms i signatura)		(Nom, cognoms i signatura)	
President/a		Secretari/ària	
(Nom, cognoms i signatura)	(Nom, cognoms i signatura)	(Nom, cognoms i signatura)	(Nom, cognoms i signatura)
Vocal	Vocal	Vocal	Vocal

_____, _____ d'/de _____ de _____

El resultat de l'escrutini dels vots emesos pels membres titulars del tribunal, efectuat per l'Escola de Doctorat, a instància de la Comissió de Doctorat de la UPC, atorga la MENCIÓ CUM LAUDE:

SÍ NO

(Nom, cognoms i signatura)		(Nom, cognoms i signatura)	
President de la Comissió Permanent de l'Escola de Doctorat		Secretària de la Comissió Permanent de l'Escola de Doctorat	

Barcelona, _____ d'/de _____ de _____

Agradecimientos

La magnitud del esfuerzo realizado por muchas personas para que yo pudiera realizar y finalizar esta tesis doctoral es algo incalculable e invaluable. Y por este motivo tan importante quiero agradeceréselo a título personal:

En primer lugar mi agradecimiento a MICINN por financiar el proyecto de investigación de la CICYT, titulado “Investigación y Optimización de la Espectroscopia Raman aplicada al análisis directo del Patrimonio Artístico, (IRPA)” en el que ha estado enmarcada esta Tesis.

A Sergio, gracias, en primer lugar, por querer dirigir mi tesis, por hacerme un hueco en el despacho 101 de la Universitat Politècnica de Catalunya y por darme una oportunidad en el Grupo de Comunicaciones Ópticas para poder formarme. Gracias por respetar mis opiniones, considerarme y defenderme como una investigadora. Gracias por compartir conmigo la idea de una investigación multidisciplinar y proporcionarme los medios para llevar a cabo esta tesis. Gracias por enseñarme a no aceptar las cosas, a hacerme las preguntas correctas, a pensar con lógica de vez en cuando y a adquirir un conocimiento científico riguroso, profundizar en este conocimiento y comunicarlo de una manera sencilla. Gracias por tu ingente contribución en el desarrollo de las ideas presentes en esta tesis doctoral y, por último, gracias por enseñarme a ser más fuerte de lo que jamás pensé que sería.

A Alejandro, en especial reconozco su disponibilidad, rigor científico, sugerencias y su enorme esfuerzo en defender la idea de llevar a cabo una investigación multidisciplinar en el mundo artístico.

A Conchi, Antonio, Marc, Rosanna, M^o José, Juanjo, Gerardo, Luis y Mati, gracias por vuestra ayuda incondicional y vuestro compañerismo porque me ha ayudado a seguir hacia adelante y a complementar un conocimiento tanto científico, histórico como artístico. Esto, me ha permitido enriquecerme como persona y como investigadora.

A Sam, por ayudarme a mejorar mi inglés de una manera inesperada y divertida.

A Claude Coupry, por contribuir con su gran conocimiento y su opinión científica ante cualquier tema de investigación planteado y, a Carmen Sandalinas, por su sugerencia de continuar con la investigación de cerámicas patrimoniales y su colaboración junto con la del Museo Frederic Marès para conseguir los pigmentos históricos amarillos venecianos.

A M^o Antonia Casanovas e Isabel Fernández, gracias por vuestra diligencia, disponibilidad y acogida en el Museo de Cerámica de Barcelona para poder llevar a cabo una parte muy importante y bonita de esta tesis doctoral.

A Gabriel Pinós, gracias por confiar en las metodologías científicas no destructivas y permitirme conocer los secretos ocultos de las obras del Museu del Modernisme Català.

A mi madre, gracias por confiar en mí, demostrarme tu cariño y preocupación, y por tu enorme esfuerzo en proporcionarme la educación que me ha ayudado a llegar hasta este momento.

A Brais, gracias por atreverte a compartir esta etapa tan ardua conmigo, y por ayudarme a surfear los oleajes con la mejor de las sonrisas.

A mi familia, a mis amigos y amigas, gracias por ponerle un toque de canela a esta etapa ya que cada día habéis creído en mí y en que podía conseguirlo.

RESUMEN

Esta Tesis se ha enmarcado en un proyecto financiado por la CICYT gracias al cual se adquirió un equipo portátil de espectroscopia Raman con fibra óptica. Esto determinó el objetivo inicial de esta investigación, que consistió en conocer las prestaciones y los dispositivos ópticos esenciales del equipo portátil. Esta portabilidad permitió afrontar otro objetivo fundamental: investigar la pigmentación amarilla de objetos cerámicos patrimoniales españoles e italianos de las épocas del Renacimiento y Barroco pertenecientes al Museo de Cerámica de Barcelona gracias a un convenio firmado entre la UPC y este museo. La investigación comenzó con la caracterización química y estructural de unos pigmentos históricos de referencia compuestos por óxidos de plomo, estaño y antimonio con o sin sílice encargados a la Stazione Sperimentale del Vetro (Venecia). Esta etapa se completó con el análisis directo de las piezas cerámicas. En base a los resultados experimentales, se concluye que tanto en España como en Italia durante los siglos XVI y XVII y, excepcionalmente, en un objeto Califal del siglo X procedente del Norte de África, se empleó el mismo pigmento amarillo. Este hallazgo plantea nuevas interpretaciones acerca del origen islámico de estos pigmentos.

La interpretación de los espectros de estos pigmentos amarillos artificiales resultó muy complicada debido a su heterogeneidad. El concepto de pigmento heterogéneo en esta Tesis se ha entendido como una mezcla de sustancias de distinta composición química y/o cristalización (entre las cuales, como mínimo, una de estas sustancias es un pigmento) y cuya distribución no es uniforme. Este concepto dio pie a un segundo objetivo que consistió en investigar de forma especial el espectro Raman de una mezcla. Como ejemplo de mezclas naturales se analizaron diferentes conchas marinas (también utilizadas por los artistas como materiales pictóricos históricamente). En este caso, los resultados experimentales demostraron una doble heterogeneidad. Por una parte, se identificó la presencia de dos tipos de compuestos (heterogeneidad composicional): carbonato cálcico y un pigmento orgánico (azul, violeta y marrón) de la familia de los polienos. Por otro lado, el segundo tipo heterogeneidad, en este caso estructural, resultó sorprendente. Se demostró que en la sección transversal de una concha coexisten dos cristalizaciones del carbonato cálcico: la trigonal (calcita) y la ortorrómbica (aragonito), tanto conjunta como aisladamente.

Continuando la investigación de mezclas, se analizaron diferentes combinaciones de pigmentos comúnmente empleados en arte. Esencialmente, el objetivo fue investigar hasta qué punto el espectro de una mezcla es igual a la suma ponderada de espectros individuales, dado que en una mezcla intervienen fenómenos, entre otros, diferente reflectividad, índice de refracción o el número y tamaño de las partículas de cada componente que no se manifiestan en el espectro de un pigmento aislado. Se partió de la siguiente idea: si a igualdad de radiación incidente cada sustancia química tiene una temperatura concreta, se plantea la cuestión acerca de cuál es la temperatura medida en la mezcla. Dado que el factor de Boltzmann relaciona los espectros Stokes y antiStokes con la temperatura absoluta de un material, se parte de esta relación para deducir una fórmula aproximada que relaciona la temperatura de una mezcla con las temperaturas de sus componentes aislados. Se ha confirmado experimentalmente la validez de esa fórmula y se concluye que el espectro Raman de una mezcla no es la suma ponderada de espectros individuales. Por tanto, deben producirse variaciones en el espectro mezcla tanto en intensidad como en posición frecuencial de bandas.

INDICE DE CONTENIDOS

Glosario.....	11
0 Introducción	13
0.1 Metodología multidisciplinar para la investigación de obras de arte.....	13
0.2 Objetivos	23
0.3 Estructura	24
1 La espectroscopia Raman aplicada al análisis de pigmentos.....	27
1.1 El efecto Raman	27
1.2 Sistema portátil de espectroscopia Raman con fibra óptica de última generación.....	34
1.3 Ventajas e inconvenientes en el análisis de pigmentos con espectroscopia Raman.....	42
1.3.1 Ventajas	42
1.3.2 Inconvenientes.....	43
2 Análisis con espectroscopia Raman de la pigmentación amarilla de cerámicas patrimoniales (Museo de Cerámica de Barcelona).....	53
2.1 Caracterización molecular de pigmentos amarillos compuestos por óxidos de plomo, estaño y antimonio.....	56
2.1.1 Óxido ternario de plomo, estaño y antimonio (con/sin sílice)	56
2.1.2 Caracterización molecular de pigmentos de referencia.....	58
2.1.3 Ocurrencias notables del óxido ternario de plomo, estaño y antimonio con/sin sílice como pigmento amarillo.....	63
2.2 Estudio comparativo geográfico y temporal de la pigmentación amarilla en cerámicas de los siglos XVI y XVII.....	67
2.2.1 Centros de producción cerámica españoles: Talavera de la Reina y Barcelona	68
2.2.2 Cerámicas de centros de producción italianos: Pésaro, Montelupo y Deruta.....	74
2.2.3 Repetibilidad espectral con respecto a la pigmentación amarilla en un mismo objeto cerámico.....	78

2.3	Análisis con espectroscopia Raman de la pigmentación amarilla de un objeto cerámico del Norte de África del siglo X (período Califal).	91
2.4	Comparativa espectral entre las cerámicas de los siglos X, XVI y XVII procedentes del Norte de África, España e Italia.	94
3	Estudio teórico–experimental del espectro Raman de una mezcla de sustancias.....	99
3.1	Estudio experimental de una mezcla natural. Análisis de conchas marinas.100	
3.1.1	Mapeo espacial de la superficie de las conchas marinas.....	101
3.1.2	Análisis estratigráfico de la sección transversal de las conchas marinas.....	105
3.2	Estudio teórico del espectro Raman de una mezcla pictórica a partir de la temperatura absoluta en la zona irradiada por el láser.....	111
3.2.1	Adaptación de la fórmula ideal de partida a un espectro experimental.....	112
3.2.2	Determinación de la temperatura de una mezcla a partir de la temperatura de los componentes individuales.	138
3.2.3	Resultados experimentales	151
3.2.4	Aplicación de la fórmula deducida para el cálculo de la relación molar de los pigmentos que forman una mezcla a partir de su temperatura.....	169
3.2.5	Aplicación de la espectroscopia Raman como medida indirecta de la temperatura.	176
4	CONCLUSIONES	181
5	REFERENCIAS	183
	ANEXO I. N° de fotones contados por unidad de tiempo en un intervalo frecuencial.	197
	ANEXO II. Estimación teórica y experimental de la temperatura inducida por la corriente eléctrica en un material con espectroscopia Raman.	201
	ANEXO III. Comunicaciones y Publicaciones.....	207

Glosario

Heterogeneidad: Cualidad de un material que presenta una mezcla o agregación de sustancias de diversa naturaleza química cuya distribución espacial no es uniforme. En el contexto de esta Tesis este concepto es relativo dependiendo de si el punto de vista es macroscópico o microscópico.

Heterogeneidad composicional: Mezcla de sustancias con diferente composición química.

Heterogeneidad cristalina: Mezcla de diferentes estructuras cristalinas de una sustancia química presentes en la misma muestra.

Local: Término relativo al volumen efectivo de irradiación del láser en el material analizado.

Mezcla pictórica: Agregación de varios pigmentos que no interaccionan químicamente entre sí.

Mezcla heterogénea: Agregación de sustancias que no reaccionan químicamente cuya distribución espacial no es uniforme.

Muestra: Parte o porción de un material que se considera representativo de él.

Pigmento heterogéneo: Es una mezcla de sustancias formada por un pigmento y una serie de productos con distinta composición química y/o cristalización (que pueden o no ser pigmentos). Desde un punto de vista macroscópico estas sustancias están distribuidas uniformemente y, en cambio, a nivel microscópico no lo están. Localmente un pigmento heterogéneo no tiene la misma composición química en diferentes puntos de la muestra.

Temperatura absoluta local: temperatura absoluta del material en la zona efectiva de irradiación del láser.

0 Introducción

0.1 Metodología multidisciplinar para la investigación de obras de arte.

Existe la idea de que el Arte y la Ciencia son disciplinas independientes e incompatibles pero, como vamos a ver a lo largo de esta Tesis doctoral, pueden ser disciplinas complementarias. El punto de intersección entre ambas disciplinas es el pigmento, ya que es la información tangible y disponible de cualquier obra artística que ha prevalecido en el tiempo desde el momento de su ejecución hasta el momento de su investigación.

Esta Tesis defiende principalmente esa idea de versatilidad disciplinar y ha estado enmarcada en el proyecto de investigación concedido por la CICYT, de número de referencia TEC2009-07855, y cuyo título es “Investigación y Optimización de la Espectroscopia Raman aplicada al análisis directo del Patrimonio Artístico (IRPA)” y en el convenio de investigación de la Universitat Politècnica de Catalunya (UPC) con la spin-off ACTIO Arte y Ciencia titulado “Investigación y Optimización de la espectroscopia Raman Aplicada al Análisis Directo del Patrimonio Cultural”.

La primera pregunta que cabe plantearse en esta Tesis doctoral es acerca de la necesidad de investigar científicamente una obra artística y, la segunda, es acerca de qué pueden aportar las tecnologías científicas al mundo del arte. Una obra de arte, dado su alto valor artístico y económico, debe ser investigada secuencialmente con metodologías que integren la cooperación entre profesionales del mundo del arte y de científicos. Esto debe ser así porque una investigación conjunta permite garantizar entre otras cosas: la eliminación de subjetividades en las conclusiones alcanzadas acerca de la obra artística, su legitimidad, una datación objetiva, una posible atribución de autoría, su correcta catalogación e, incluso, una adecuada preservación de la obra. De esta manera, puede evitarse cualquier tipo de fraudulencia o error histórico relacionada con la obra artística.

En la figura 1 se describe esquemáticamente una metodología complementaria de investigación tanto científica como artístico-estilística. El diagrama representado en esta figura indica los tres puntos clave que se persiguen con esta metodología conjunta: conocer la realidad físico-química de la obra artística, obtener un argumento ecuánime que sea el punto inicial de una investigación histórica y el descarte de cualquier subjetividad.



Figura 1. Diagrama acerca de la metodología multidisciplinaria para la investigación de una obra de arte.

En cuanto a la aportación que la tecnología actual puede ofrecer en el campo de aplicación artístico, la ciencia fundamentalmente proporciona información conceptual no ambigua con la que un historiador o conservador puede sustentar sus conclusiones. Gracias a la ciencia, es posible conocer la paleta pictórica del artista o, incluso, desvelar información “oculta” a simple vista como, por ejemplo, el dibujo subyacente, arrepentimientos o posibles intervenciones posteriores. Esta información “oculta” conduce a un entendimiento más completo de la obra de arte y a una mejora en su perpetuación en el tiempo. Más concretamente, el conocimiento de la pigmentación exacta ayuda a establecer una correcta datación o verificación forense del objeto

artístico dado que los pigmentos han tenido períodos de utilización, de desaparición o han sido característicos de escuelas artísticas o de lugares geográficos específicos. Estos datos han permanecido transcritos en patentes, recetarios, inventarios de suministros u otro tipo de documentos históricos a lo largo de la Historia. Con esta documentación junto con la correspondiente información científica acerca de los pigmentos como, por ejemplo, su fórmula química, nomenclatura u ocurrencias notables entre otros datos, es posible explicar posibles incongruencias o anacronismos entre la fecha de ejecución y la posible atribución de la obra de arte.

Actualmente, existe una gran cantidad y diversidad de técnicas analíticas que se emplean conjuntamente en el análisis del Patrimonio Cultural.^[1-4] Estas técnicas analíticas se pueden clasificar según su invasividad o destructividad en dos tipos: a) técnicas destructivas o b) no destructivas. Un ejemplo de técnicas con carácter destructivo son las denominadas técnicas cromatográficas como, por ejemplo, son la Cromatografía de Gases (GC) o la Cromatografía de Líquidos de Alta Resolución (HPLC) entre otras. Por otra parte, como ejemplo de técnicas no destructivas cabe mencionar la reflectometría infrarroja (figura 2), Fluorescencia de rayos X (XRF) o la espectroscopía Raman entre otras muchas.^[1] Algunas de estas técnicas, o bien son mínimamente invasivas, es decir, requieren de extracción de micromuestras, o bien proporcionan información atómica como, por ejemplo, la Microscopía Electrónica de barrido/Espectroscopia de Energía Dispersiva de rayos X (SEM/EDS).^[1] Este tipo de información química, en ocasiones, no es lo suficientemente específica y resulta incompleta para realizar una identificación adecuada de los pigmentos empleados. En este sentido, el importante rol que juega la espectroscopia Raman en el estudio del Patrimonio Cultural es indiscutible, ya que proporciona una información más completa al ser específica de cada molécula.

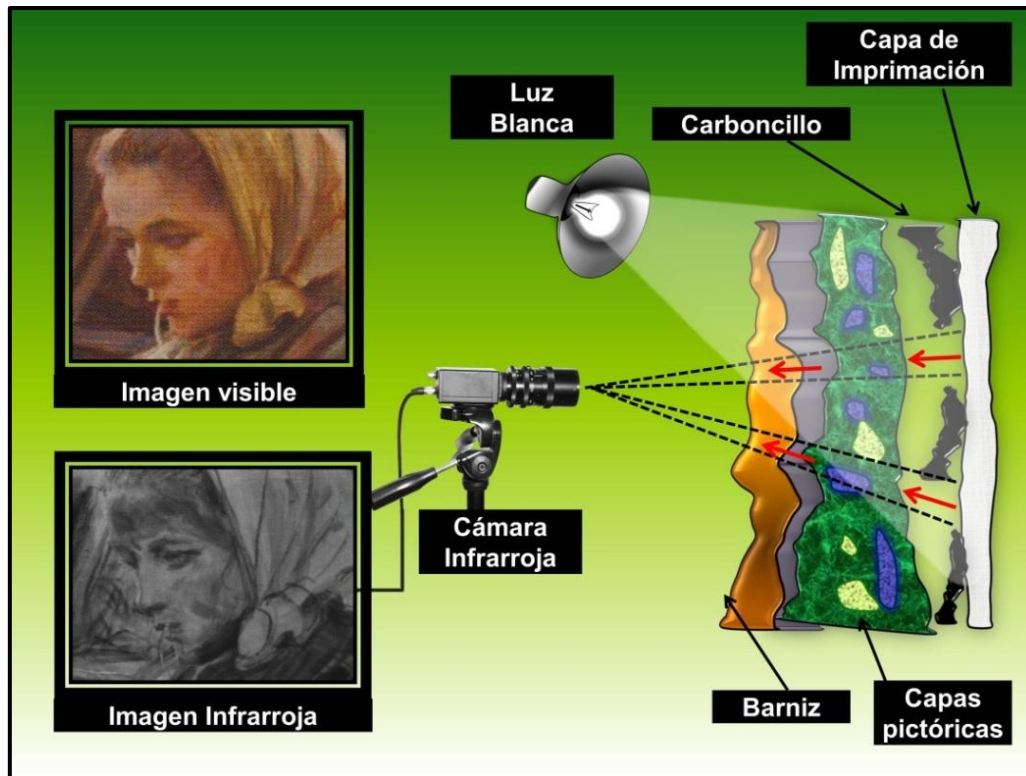


Figura 2. Observación visible e infrarroja (dibujo preliminar) de un detalle de “Idilio en Camprodón” (óleo sobre lienzo) del pintor Dionís Baixeras Verdaguer del MMCAT (izquierda). Esquema del funcionamiento de la reflectometría infrarroja (derecha).

Los primeros estudios científicos de obras de arte se remontan al siglo XIX. John Haslam (1800), Jean Chaptal (1807) y Humphry Davy (1815) fueron algunos de los científicos precursores en la investigación del campo de aplicación pictórico.^[5] N. Eastaugh et al.,^[6] R.J. Gettens et al.,^[7] A. Roy et al.,^[8] y por F. Perego,^[9] han destacado por realizar detallados compendios documentales acerca de una gran colección de pigmentos. En cuanto al estado del arte de la espectroscopía Raman, no fue hasta el año 1928 que Chandrasejara Venkata Raman descubrió el fenómeno de dispersión inelástica de la luz denominado efecto Raman^[10] y hasta los años 60, con la invención del láser, que la espectroscopia Raman pudo ser aplicada al análisis de obras de arte. La efectividad de esta técnica analítica en el reconocimiento de los materiales pictóricos ha sido demostrada notoriamente a nivel internacional^[11-19] y a lo largo de tres décadas, ha tenido protagonismo en un amplio abanico de aplicaciones destinadas al estudio del Patrimonio, tanto en pintura,^[20-24] como cerámicas,^[25-30] manuscritos,^[5,31-35] pintura mural, vidrieras, entre otras.^[4,36,37]

Investigadores internacionales como R.H.J Clark et al. de la *University College of London*,^[2,5,16-18,23,29,31-33,38] H.G.M Edwards et al. de la *University of Bradford*^[13,15,19,39,40] o Cl. Coupry et al. del *Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman*^[11,36,37,41-43] han dirigido fundamentalmente su actividad científica a la aplicación de la espectroscopia Raman al análisis del Patrimonio Cultural e Histórico. Entre otros muchos investigadores, por ejemplo, el grupo de Ph. Colomban et al. del *Laboratoire Dynamique, Interactions et Réactivité*^[25-27,44-46] ha enfatizado su investigación tanto en la policromía como en la tecnología de la cerámica y del vidrio. La confección de amplios catálogos de espectros Raman de pigmentos se ha llevado a cabo por investigadores como, por ejemplo, L. Burgio et al. de la *University College of London y el Victoria and Albert Museum*,^[38] G. Burrafato et al. de la *University of Catania*^[47], A.C. Prieto et al. de la *Universidad de Valladolid*^[48] o J.M. Madariaga et al. de la *Universidad del País Vasco (EHU)*^[49] para poder estudiar, por ejemplo, retratos en miniatura y manuscritos persas,^[32,50] objetos de juego, tintas y monumentos^[51-53] o bien papeles decorativos históricos, fuegos artificiales y pinturas murales de casas de la ciudad Pompeya.^[4,54,55-57] Por otra parte, la combinación de técnicas analíticas con métodos de procesado de señal (quimiometría) ha sido utilizada ampliamente, por ejemplo, por P. Vandennebe et al. de la *Ghent University*,^[15,22,35,54,58,53] por el grupo de I. Ruisánchez et al. de la *Universitat Rovira i Virgili*,^[60,61] así como por algunos miembros del Grupo de Comunicaciones Ópticas de la *Universitat Politècnica de Catalunya*, especialmente, por M. J. Soneira y R. Pérez-Pueyo cuya investigación esta basada en la aplicación de técnicas de procesado como, por ejemplo, lógica difusa (fuzzy logic), análisis de componentes principales (PCA) o análisis de componentes independientes (ICA), para la identificación automática de pigmentos artísticos a partir de su espectro Raman.^[62-64]

En relación a los museos, estos cada vez depositan más asiduamente su confianza en las metodologías de investigación multidisciplinares y, como consecuencia, se están implementando diferentes equipos tecnológicos en sus instalaciones de una forma exponencial. Entre relevantes investigadores destacan, por ejemplo, B.H. Berrie et al. de la *National Gallery of Art*,^[14,65-67] S. Lahlil et al. del *Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France (Palais du Louvre)*^[68,69] o A. Vila et al. del

Metropolitan Museum of Art^[70,71] entre otros muchos, por sus estudios realizados en pintura veneciana del Renacimiento, en la antigua tecnología de opacificación del vidrio o en los procesos fotográficos basados en pigmentación respectivamente.

Cabe mencionar que en el transcurso de esta Tesis doctoral se ha firmado un convenio por parte del Grupo de Comunicaciones Ópticas de la UPC con el Museo de Cerámica de Barcelona (MCB). Gracias a este convenio se ha podido instalar un equipo de espectroscopia Raman en el interior del museo (figura 3) y, así, investigar la policromía amarilla de objetos cerámicos patrimoniales españoles e italianos del Renacimiento y del Barroco.

Además, se ha colaborado con el Museu del Modernisme Català (MMCAT) con el fin de analizar con reflectometría infrarroja las obras pictóricas de la colección del museo. Ello dio lugar a una exposición temporal titulada “*Mysteria. Los secretos desvelados*” entre noviembre del 2013 y febrero del 2014, con las imágenes obtenidas con reflectometría infrarroja de 12 cuadros de su colección.



Figura 3. a) Equipo de reflectometría infrarroja instalado en el Museu del Modernisme Català (izquierda); b) Instalación del equipo de espectroscopia Raman portátil en el Museo de Cerámica de Barcelona (derecha).

En concreto, en el Grupo de Comunicaciones Ópticas, anteriormente a esta Tesis doctoral, se han investigado temas como, por ejemplo, la aplicación de tecnologías fotónicas con radiación pulsada UV para la limpieza de obras de arte barnizadas,^[72-74] o la utilización de unos pigmentos amarillos históricos compuestos por los óxidos de plomo, estaño y antimonio, procedentes de la industria del vidrio y la cerámica, en pintura barroca italiana del siglo XVII. Uno de los objetivos de esta Tesis pretende dar

continuidad a este último tema de investigación y aportar nueva información acerca de estos pigmentos amarillos históricos.

En colaboración con el Museo Frederic Marès de Barcelona, previamente a esta Tesis, se analizaron óleos sobre lienzo de pintores italianos del siglo XVII como Luca Giordano, Giovanni B. Langetti, o del Círculo de Poussin y, también, algunas cerámicas italianas de la segunda mitad del siglo XVI. En esta investigación se demostró con espectroscopia Raman que se utilizó un óxido ternario de plomo, estaño y antimonio (eventualmente con sílice) tanto en cerámica como en pintura italiana del Renacimiento y el Barroco.^[75-78] Esta conclusión plantea las cuestiones acerca de cuáles eran los centros de producción de cerámica que utilizaban este pigmento o si ese conocimiento tecnológico era (o no) exclusivo de centros de producción cerámica italianos. Para intentar responder a estos enigmas, en primer lugar se encargaron a la Stazione Sperimentale del Vetro (Venecia) unos pigmentos de referencia sintetizados siguiendo antiguas recetas históricas. Mencionar que se trata de pigmentos que no están estandarizados y presentan un alto grado de heterogeneidad, lo cual dificulta enormemente su caracterización molecular. Posteriormente a la caracterización de los pigmentos históricos de referencia, se ha procedido al análisis directo de objetos cerámicos genuinos pertenecientes al Museo de Cerámica de Barcelona cuyo período de ejecución está comprendido entre los siglos XVI y XVII correspondientes a diferentes zonas geográficas, concretamente, a centros de producción españoles e italianos.

Uno de estos pigmentos, un óxido ternario de plomo, estaño y antimonio fue identificado por primera vez con Microscopía electrónica de barrido (SEM) en 1998 por A. Roy y B.H. Berrie en pintura italiana del s. XVII,^[66] y en 2003 fue identificado molecularmente con espectroscopia Raman por C. Sandalinas y S. Ruiz-Moreno también en pintura italiana del s. XVII.^[77,78] Posteriormente, A. Duran et al. identificaron este pigmento mediante Difracción de Rayos X en cerámicas del taller de Luca della Robbia, activo durante los siglos XV y XVI en Florencia^[79] y F. Rosi et al. lo identificaron mediante micro-Raman y Fluorescencia de Rayos X en cerámicas Renacentistas lustradas por el ceramista Giorgio Andreoli y en azulejos procedentes de Deruta decorados por el ceramista Giacomo Mancini del s. XVI.^[80]

En base a estas ocurrencias notables cabe pensar que el conocimiento tecnológico acerca del óxido ternario de plomo, estaño y antimonio fue adquirido por maestros ceramistas italianos. Por otro lado, ceramistas italo-flamencos como Francesco Niculoso o Jan Floris, fueron los principales introductores de la cerámica renacentista en España en el siglo XVI.^[81,82] En todos los objetos cerámicos analizados en esta Tesis, tanto en las cerámicas procedentes de centros de producción españoles (Talavera de la Reina y Barcelona) como italianos (Pésaro, Montelupo y Deruta) de ambos siglos se obtuvo el espectro del pigmento constituido por el óxido ternario de plomo, estaño y antimonio ($Pb_2SbSnO_{6.5}$) en una matriz de sílice en las zonas de decoración amarillas. Los resultados experimentales demuestran que, efectivamente, ya en el siglo XVI existía una transferencia del conocimiento acerca del proceso de producción de estos pigmentos entre ambos países. Sin embargo, como caso excepcional, también se ha investigado la pigmentación amarilla de un bote datado en el siglo X (período Califal), procedente del Norte de África de la colección Cerámica Al-Andalus y Mudéjar del Museo de Cerámica de Barcelona. Sorprendentemente, también ha sido constatada la utilización de este óxido ternario de plomo, estaño, antimonio con sílice. Este hallazgo abre nuevas hipótesis acerca del origen islámico y posibles rutas geográficas relacionadas con el conocimiento tecnológico de este pigmento amarillo.

La heterogeneidad local (en relación con el área del spot del láser) presentada en estos pigmentos amarillos artificiales dificulta enormemente la interpretación de su espectro Raman al tratarse de un espectro resultante de la mezcla de diferentes fórmulas moleculares y cristalizaciones. Los materiales heterogéneos (en cuanto a composición química y/o estructura cristalina) como, por ejemplo, estos pigmentos amarillos o las mezclas artísticas (verdes, rosas, etc...) son habituales en las obras de arte. Sin embargo, existe la posibilidad de que alguno de los componentes no sea identificado por el hecho de estar mezclado y esto puede resultar crítico a la hora de datar una obra artística. El tema de mezclas y los diferentes problemas experimentales presentes a la hora de identificar sus respectivos constituyentes también se ha investigado previamente en el Grupo de Comunicaciones Ópticas. La principal conclusión obtenida de este trabajo previo fue que la existencia de factores físicos y

químicos como, por ejemplo, la reflectancia/absorción de luz por parte de las partículas pictóricas integrantes en el volumen de irradiación del láser, diferente peso molecular o el número de moléculas de cada uno de los componentes entre otros, pueden provocar que el Principio de Superposición no se verifique, en algunos casos, ni cualitativa ni cuantitativamente.^[83,84]

Con el fin de continuar este tema de investigación y alcanzar una mayor comprensión acerca del espectro Raman de una mezcla, en primer lugar, se han analizado varias conchas marinas como ejemplo de materiales heterogéneos o mezclas naturales. La utilización del carbonato cálcico natural como pigmento se remonta a la época clásica.^[6] Era empleado como capa de preparación para pintura mural en el norte de Europa en la época de la Edad Media, y además, está constatado que las conchas marinas se molían y se utilizaban como pigmentos blancos (denominados *blanco de concha* o *gofun*) especialmente por artistas Japoneses a partir del siglo XVI.^[6,8]

Al llevar a cabo un análisis espacial con espectroscopia Raman sobre la superficie de varias conchas marinas se ha podido constatar la presencia de dos tipos de sustancias en un mismo espectro: carbonato cálcico (componente generalizado que forma el sustrato) junto con un pigmento orgánico (de la familia de los polienos) que es el responsable de su coloración. Además, experimentalmente se ha observado que un incremento en la concentración del pigmento puede estar vinculado con posibles cambios en la estructura cristalina del carbonato cálcico, concretamente, de la forma aragonito a calcita. Se ha dado la particularidad de que en la sección transversal de la concha coexisten dos tipos de cristalización del carbonato cálcico tanto conjunta como aisladamente.

Finalmente, se aborda la investigación de mezclas de pigmentos desde un punto de vista teórico: se estudia la existencia de posibles variaciones, en cuanto a intensidad y/o desplazamiento frecuencial, en el espectro Raman de una mezcla con respecto a los espectros de sus componentes. El objetivo esencial es investigar si el espectro de una mezcla es igual a la suma ponderada de espectros individuales.

El punto de partida lo constituye una fórmula ideal que relaciona las magnitudes físicas de intensidad y frecuencia Stokes y antiStokes de un espectro Raman completo con la temperatura absoluta del material mediante la distribución de Boltzmann.^[10,85,86] La influencia de la temperatura inducida por un láser a partir de un espectro Raman ha sido estudiada previamente, tanto teórica como experimentalmente, en materiales como, por ejemplo, ciclohexano,^[87] silicio^[88-90] o incluso algunos pigmentos.^[91-94] Sin embargo, es lógico pensar que al incidir un láser sobre una mezcla, la energía inducida no se distribuye de igual forma que cuando se analiza cada componente por separado. Por lo tanto, las temperaturas, tanto en el caso de la mezcla como en cada sustancia, evidentemente, no son las mismas. Este hecho se manifestará en el espectro Raman de la mezcla, y de aquí surge la cuestión acerca de cuál es la relación existente entre dichas temperaturas.

En este punto de la Tesis, la principal aportación ha sido la deducción de una fórmula matemática, sencilla y práctica, que relaciona la temperatura de la mezcla con la temperatura de los pigmentos aislados y sus respectivos desplazamientos Raman. El conocimiento de esta relación matemática, además, ha permitido estimar la relación molar entre los componentes de la mezcla a través del conocimiento de sus capacidades caloríficas.

La fórmula deducida ha sido clave a la hora de demostrar hasta qué punto se cumple que el espectro Raman de una mezcla es igual a la suma ponderada de espectros individuales.

En definitiva, el contenido de esta Tesis está focalizado, fundamentalmente, en el estudio del espectro Raman de un material pictórico heterogéneo (artificial, natural o mezcla pictórica). El pigmento es el común denominador de todos los objetivos planteados, y un nuevo equipo portátil de espectroscopia Raman con fibra óptica, recientemente adquirido con el proyecto de CICYT mencionado, es la potente herramienta que ha permitido alcanzar los objetivos propuestos.

0.2 Objetivos

A continuación se procede a enumerar los objetivos planteados en esta Tesis doctoral.

- a) El objetivo inicial de esta Tesis doctoral ha sido conocer en profundidad el fundamento del efecto Raman y caracterizar los diferentes dispositivos ópticos que ofrece un nuevo equipamiento portátil de espectroscopia Raman con fibra óptica recientemente adquirido. Este equipo se utilizará con dos tipos de cabezales: uno de ellos contiene un filtro EDGE y el otro un filtro NOTCH.
- b) El segundo objetivo de esta Tesis ha sido investigar la pigmentación amarilla de cerámicas museísticas de las épocas del Renacimiento y Barroco de centros de producción españoles e italianos. Para alcanzar este objetivo se ha realizado:
 - La caracterización molecular con espectroscopia Raman de los pigmentos amarillos compuestos por los óxidos de plomo, estaño, antimonio y/o sílice de referencia sintetizados siguiendo recetas históricas.
 - El análisis de zonas pigmentadas amarillas en objetos de cerámica pertenecientes al Museo de Cerámica de Barcelona.
 - La realización de una comparativa espectral, temporal y geográfica de la pigmentación amarilla de cerámicas pertenecientes a centros de producción italianos y españoles de los siglos XVI y XVII y, excepcionalmente, de un objeto cerámico Califal (s.X) procedente del Norte de África.
- c) El tercer objetivo fundamental ha consistido en investigar el espectro de una mezcla y hasta qué punto se cumple que el espectro de una mezcla es igual a la suma ponderada de espectros individuales. Para lograr este objetivo se ha realizado:

- El análisis de conchas marinas como ejemplo de mezcla natural.
- Se ha diseñado una metodología a partir de la temperatura absoluta en la zona irradiada por el láser para investigar teóricamente el espectro Raman de una mezcla.
 - Adaptar la relación ideal de Boltzmann a una distribución espectral experimental.
 - Deducir una expresión analítica que relacione la temperatura de una mezcla de sustancias (pigmentos) a partir de las temperaturas de los componentes analizados individualmente.

0.3 Estructura

La estructura, la exposición argumental y los objetivos de la Tesis doctoral se presentan desde dos perspectivas diferentes de investigación fundamental: una, principalmente, de aplicación y otra, esencialmente, teórica.

El *Capítulo 0* presenta una introducción acerca de la importancia y el enriquecimiento cultural que aporta utilizar metodologías interdisciplinarias para la investigación de obras de arte. El pigmento se presenta como el principal nexo de unión entre ambas disciplinas y, además, se exponen la estructura y los objetivos fundamentales de la Tesis.

El *Capítulo 1* se centra en una breve descripción del fundamento químico-físico del efecto Raman. Se describen las prestaciones de un nuevo equipamiento instrumental portátil de espectroscopia Raman con fibra óptica y se comentan brevemente las principales ventajas y los problemas presentes en el análisis de pigmentos con esta técnica.

El *Capítulo 2* de esta Tesis está centrado en la investigación de unos pigmentos amarillos artificiales heterogéneos, compuestos por los óxidos de plomo, estaño, antimonio y/o sílice procedentes de los centros de producción del vidrio y de la cerámica, que fueron utilizados por ceramistas y pintores principalmente en Italia durante las épocas del Renacimiento y del Barroco. En este capítulo se caracterizan molecularmente varios de estos pigmentos amarillos de referencia y se exponen los

resultados experimentales obtenidos al analizar la pigmentación amarilla de objetos cerámicos patrimoniales de centros de producción españoles e italianos de los siglos XVI y XVII. También se presentan los resultados obtenidos al analizar la pigmentación amarilla de un bote cerámico procedente del Norte de África del siglo X (período Califal).

En el *Capítulo 3* la investigación se generaliza al estudio de materiales heterogéneos o mezclas. En primer lugar, se presentan los resultados experimentales obtenidos al analizar conchas marinas como ejemplo de mezcla natural. En segundo lugar, la investigación se focaliza en el estudio teórico de posibles modificaciones espectrales, en cuanto a las magnitudes físicas de intensidad y frecuencia Stokes y antiStokes, en el espectro Raman de una mezcla con respecto a los espectros de sus componentes. La discusión acerca del cumplimiento (o no) del Principio de Superposición de espectros se ha sustentado en la temperatura de la zona irradiada de un material (pigmento) cuando es analizado individualmente, cuando forma parte de una mezcla, y, fundamentalmente, en la relación entre sus respectivas temperaturas.

En el *Capítulo 4* se exponen las principales conclusiones alcanzadas en esta Tesis doctoral.

En *Referencias* se enumeran los artículos y fuentes bibliográficas que han sido utilizadas para la argumentación y desarrollo de la Tesis doctoral.

En *Anexo I* se presenta el concepto de número de fotones contabilizados en un espectro Raman por unidad de tiempo y de frecuencia.

En *Anexo II* se presenta una metodología para la estimación de la temperatura inducida por una fuente de energía externa como, por ejemplo, una corriente eléctrica en un material a partir de su espectro Raman.

En *Anexo III* se presentan las comunicaciones y publicaciones realizadas en el transcurso de esta Tesis.

1 La espectroscopia Raman aplicada al análisis de pigmentos

1.1 El efecto Raman

La espectroscopia Raman es una técnica de análisis fotónica que proporciona, de forma inequívoca y no destructiva, información sobre la composición química y la estructura cristalina de un material independientemente de su naturaleza (orgánica o inorgánica) o de su estado de agregación (sólido, líquido o gaseoso). Se basa en el fenómeno de dispersión de la luz causado por la interacción radiación-materia denominado **efecto Raman** y, fue descubierto por Chandrasejara Venkata Raman en el año 1928.^[10] Su fascinación por el azul del mar Mediterráneo en 1921 le creó la inquietud de investigar el fenómeno de dispersión de la luz en líquidos. En 1928 Raman y Krishnan publicaron su descubrimiento experimental acerca de las variaciones frecuenciales de la luz dispersada y al final de este mismo año, se habían publicado unos 70 artículos sobre el efecto Raman. En el año 1930, C.V. Raman fue galardonado con el Premio Nobel de Física por este descubrimiento.^[10,95]

Cuando se incide un haz de luz monocromático con una frecuencia ν_0 sobre un material, por ejemplo un pigmento, la mayor parte de los fotones son dispersados con la misma frecuencia que la radiación incidente. Este fenómeno se conoce como *dispersión elástica* o *Rayleigh*.^[10]

Sin embargo, otra pequeña parte de los fotones incidentes intercambian energía con la molécula en el momento de interacción y son dispersados a distintas frecuencias características de la composición química del material. A este tipo de dispersión se le denomina *dispersión inelástica* o *Raman*.^[10]

Si los fotones son dispersados a una frecuencia inferior a la de la luz incidente ($\nu_0 - \nu_i$) se conoce como *Raman Stokes* y, por otro lado, si las frecuencias de los fotones dispersados son superiores a la radiación incidente ($\nu_0 + \nu_i$) se conoce como *Raman antiStokes* (figura 4). La radiación Raman se distribuye espectralmente de forma

simétrica con respecto a la Rayleigh y la intensidad de las líneas Raman Stokes es exponencialmente superior a la intensidad de las líneas Raman antiStokes.^[10,85]

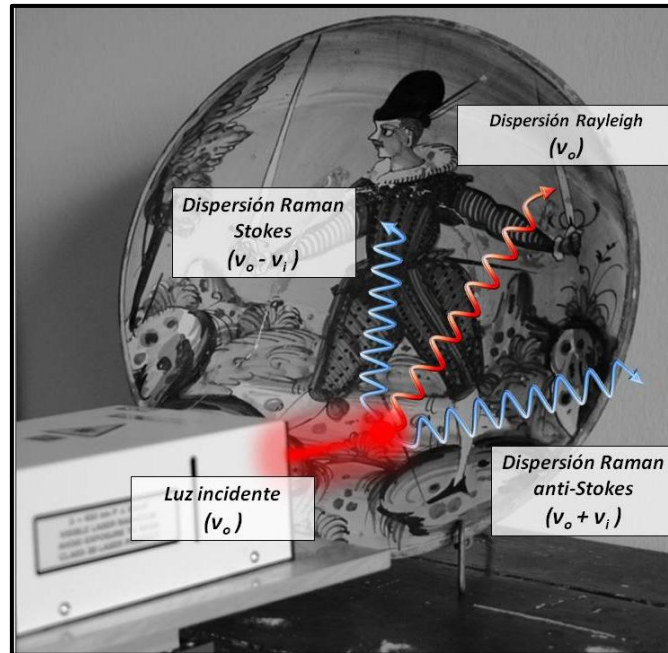


Figura 4. Esquema del fenómeno de dispersión de la luz causado por la interacción fotón-molécula.

Estos desplazamientos frecuenciales (ν_i) se deben fundamentalmente a movimientos vibracionales moleculares generados cuando la molécula es perturbada por los fotones incidentes. La magnitud del efecto Raman va a depender en gran medida de los efectos que tengan estos movimientos vibracionales en la polarizabilidad de la molécula. Cuando el campo electromagnético asociado a la luz incidente perturba una molécula, éste distorsiona la nube electrónica que la rodea y le induce cierta polaridad. El dipolo inducido creado dependerá, por lo tanto, de la capacidad de distorsión de la nube electrónica de la molécula, es decir, de su polarizabilidad, y del campo eléctrico de los fotones incidentes.^[10,72,85] El dipolo inducido puede expresarse de la forma

$$\mu = \alpha E \quad (1)$$

donde μ es el dipolo inducido, α es la polarizabilidad de la molécula y E es el campo eléctrico de la radiación incidente.

El campo eléctrico de la radiación incidente $E(t)$ viene definido en función de su amplitud (E_o) y su frecuencia (ν_o) por

$$E(t) = E_o \cdot \cos(2\pi\nu_o t) \quad (2)$$

de manera que, sustituyendo en la Ec. 1, se obtiene

$$\mu = \alpha \cdot E_o \cos(2\pi\nu_o t) \quad (3)$$

Por otro lado, la polarizabilidad está definida en función de sus modos de vibración (Q_i). Una molécula tiene un total de $3N-6$ modos vibracionales (o $3N-5$ si la molécula es lineal) siendo N el número de átomos que forman la molécula, y la amplitud de uno cualquiera de esos modos se puede expresar como

$$Q_i = Q_o \cdot \cos(2\pi\nu_i t) \quad (4)$$

donde ν_i es la frecuencia de cada modo vibracional, Q_o es su amplitud máxima y t es el tiempo. La polarizabilidad depende de la amplitud del modo de vibración (Q_i) y las variaciones de la polarizabilidad (α) con respecto a la variable Q_i y respecto al tiempo se pueden aproximar mediante un desarrollo en serie de Taylor de primer orden centrada alrededor de la posición de equilibrio de la molécula (Q_e) de la forma

$$\alpha \approx \alpha_o + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_i} \right)_{Q_e} \cdot Q_i = \alpha_o + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_i} \right)_{Q_e} \cdot Q_o \cos(2\pi\nu_i t) \quad (5)$$

donde α_o es la polarizabilidad correspondiente a la configuración de equilibrio de la molécula.^[72]

De esta forma, si se sustituye α en la Ec. 3 se obtiene la expresión del momento dipolar inducido

$$\mu = \left[\alpha_o + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_i} \right)_{Q_o} \cdot Q_o \cdot \cos(2\pi\nu_i t) \right] \cdot E_o \cdot \cos(2\pi\nu_o t) \quad (6)$$

la cual, también puede expresarse como

$$\mu = \alpha_o \cdot E_o \cdot \cos(2\pi\nu_o t) + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_i} \right)_{Q_o} \cdot Q_o \cdot E_o \cos(2\pi\nu_i t) \cdot \cos(2\pi\nu_o t) \quad (7)$$

y, utilizando la identidad trigonométrica

$$\cos A \cdot \cos B = \frac{1}{2} [\cos(A + B) + \cos(A - B)] \quad (8)$$

se obtiene

$$\mu = \alpha_0 \cdot E_o \cdot \cos(2\pi\nu_o t) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_i} \right)_{Q_o} \cdot Q_o \cdot E_o \cdot [\cos(2\pi(\nu_o - \nu_i)t) + \cos(2\pi(\nu_o + \nu_i)t)] \quad (9)$$

La Ec. 9 también se puede escribir de la forma

$$\mu = \mu(\nu_o) + \mu(\nu_o - \nu_i) + \mu(\nu_o + \nu_i) \quad (10)$$

donde
$$\mu(\nu_o) = \alpha_0 \cdot E_o \cdot \cos(2\pi\nu_o t) \quad (11)$$

$$\mu(\nu_o - \nu_i) = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_i} \right)_{Q_o} \cdot Q_o \cdot E_o \cdot \cos(2\pi(\nu_o - \nu_i)t) \quad (12)$$

$$\mu(\nu_o + \nu_i) = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_i} \right)_{Q_o} \cdot Q_o \cdot E_o \cdot \cos(2\pi(\nu_o + \nu_i)t) \quad (13)$$

La Ec. 10 sugiere que el momento dipolar inducido en la molécula (μ) oscilará a tres frecuencias distintas, ν_o , $\nu_o + \nu_i$ y $\nu_o - \nu_i$. El primer término de la ecuación corresponde a la dispersión elástica Rayleigh, el segundo a la dispersión inelástica Raman Stokes y el tercero a la dispersión Raman antiStokes.^[2,72,85]

La figura 5 ilustra un diagrama de energías en el que se representan las transiciones energéticas correspondientes tanto a la dispersión elástica como inelástica de la luz.

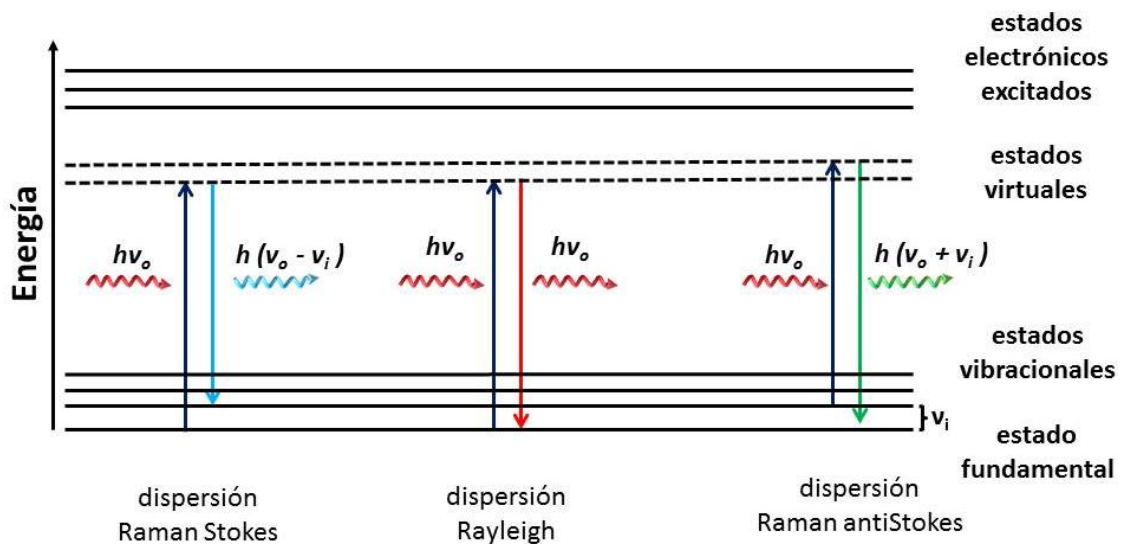


Figura 5. Diagrama de intercambio energético en los distintos procesos de dispersión de la luz: Rayleigh, Raman Stokes y antiStokes.

El fenómeno de dispersión de la luz implica un intercambio de energía entre los distintos niveles energéticos de la molécula. En el fenómeno de interacción fotón-molécula, como acabamos de ver, la luz se dispersa de dos formas: elástica e inelásticamente. En este fenómeno de interacción, el fotón incidente tiene una energía asociada $E_1=h\nu_0$ que no es suficiente para excitar a los electrones de la molécula desde su estado fundamental a un nivel electrónico excitado de mayor energía. De esta forma, la molécula alcanza momentáneamente un nivel energético, denominado “estado virtual”, que no es un estado energético cuántico verdadero de la molécula sino que corresponde a una distorsión instantánea de la nube electrónica provocada por el campo eléctrico de la luz incidente.^[85]

El proceso de dispersión elástica ocurre cuando al incidir un fotón en la molécula se genera un fotón que tiene la misma energía que el fotón incidente (Rayleigh). El proceso de dispersión inelástica Raman ocurre cuando las transiciones energéticas de los electrones conllevan la creación de un fotón que ha ganado (Raman antiStokes) o perdido (Raman Stokes) energía con respecto al fotón incidente. La cantidad de energía intercambiada en el proceso de dispersión inelástica, $E_i=h\nu_i$, es característica de cada molécula.^[10,72,85]

En términos de frecuencia, la información aportada por la dispersión Raman Stokes y antiStokes está duplicada; sin embargo, no ocurre lo mismo en términos de intensidad. En referencia a la intensidad, la relación entre la población de moléculas que se encuentran en un nivel excitado respecto al número de moléculas en un estado inferior, viene determinada por la distribución de probabilidad de Boltzmann dada por

$$\frac{N_1}{N_0} = e^{-\Delta E/kT} \quad (14)$$

donde N_1 es la población de moléculas en un estado excitado, N_0 es la población molecular de un estado energético inferior, ΔE es la diferencia de energía entre ambos estados, T (°K) es la temperatura absoluta y k ($J \cdot ^\circ K^{-1}$) es la constante de Boltzmann.

De esta ecuación se deduce que, a temperatura ambiente o cerca de ella, el proceso de transición energética Stokes es más probable que el proceso antiStokes y, por consiguiente, las bandas Raman Stokes presentarán mayor intensidad que las antiStokes.

El principal inconveniente del efecto Raman es que se trata de un fenómeno muy débil. La intensidad de una banda Raman, bien sea Stokes o antiStokes, depende fundamentalmente de varios factores como, por ejemplo, la intensidad del láser, el desplazamiento Raman o la polarizabilidad de la molécula entre otros. Esta dependencia viene descrita para un par de bandas Raman Stokes y antiStokes por la ley de Placzek^[10,72,86]

$$I_{R \text{ Stokes}} \sim A \frac{I_L \cdot N \cdot (\nu_0 - \nu_i)^4}{\nu_i \cdot (1 - e^{-h\nu_i/kT})} \cdot \alpha^2 \quad (15)$$

$$I_{R \text{ antiStokes}} \sim A \frac{I_L \cdot N \cdot (\nu_0 + \nu_i)^4}{\nu_i \cdot (e^{h\nu_i/kT} - 1)} \cdot \alpha^2 \quad (16)$$

donde A es una constante, I_L (en W/m^2) y ν_0 (expresada en Hz) son la intensidad y la frecuencia del láser incidente, respectivamente, N es el número de moléculas dispersadas por unidad de volumen, ν_i (en Hz) es el desplazamiento Raman, T ($^{\circ}K$) es la temperatura absoluta y, por último, α ($F \cdot m^2$) es el tensor de polarizabilidad de la molécula.

La relación de intensidades de las bandas Raman antiStokes y Stokes también viene determinada por la distribución de Boltzmann de la forma^[85,86]

$$\frac{I_A}{I_S} = \left(\frac{\nu_0 + \nu_i}{\nu_0 - \nu_i} \right)^4 e^{-h\nu_i/kT} \quad (17)$$

donde I_A e I_S (en W/m^2) son las intensidades de las bandas antiStokes y Stokes respectivamente, ν_0 (en Hz) es la frecuencia del láser, ν_i (en Hz) es el desplazamiento frecuencial Raman.

La representación gráfica de las frecuencias correspondientes a la luz dispersada inelásticamente frente al número de fotones por Hz detectados por el CCD (magnitud habitualmente conocida como “cuentas”) se conoce como espectro Raman (figura 6). Por comodidad, habitualmente se representa el número de onda normalizado en cm^{-1} en vez de la frecuencia Raman absoluta expresada en Hz. El número de onda normalizado para la región espectral Stokes viene definido como

$$\bar{\nu}_S = \frac{1}{\lambda_0} - \frac{1}{\lambda} \quad (18)$$

y para la antiStokes

$$\bar{\nu}_A = \frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda_0} \quad (19)$$

donde λ_0 y λ son las longitudes de onda de la luz incidente y de la luz dispersada Raman. Un espectro Raman es único para cada molécula y puede ser considerado cualitativamente como una huella dactilar de la misma.

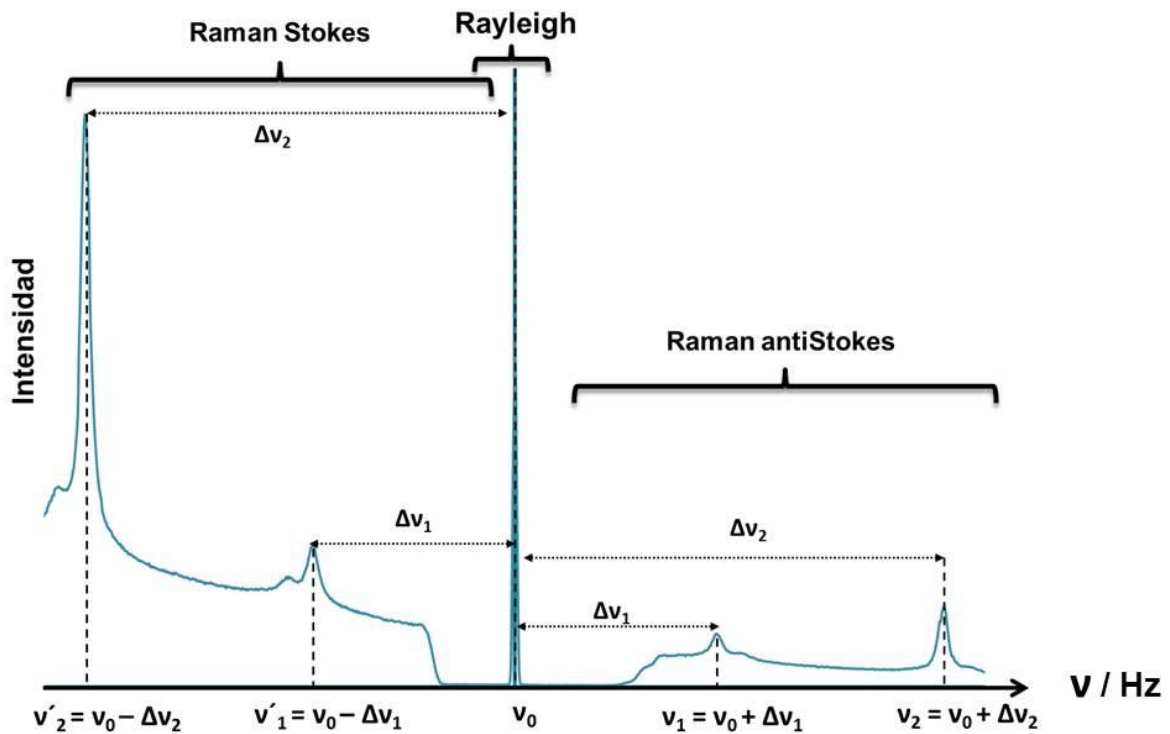


Figura 6. Representación gráfica de un espectro Raman Stokes y antiStokes.

1.2 Sistema portátil de espectroscopia Raman con fibra óptica de última generación.

En la presente sección se describen los dispositivos ópticos, así como su funcionalidad, que constituyen un equipo de última generación de espectroscopia Raman. Este equipo (figura 7), modelo iHR320 de Jobin Yvon (Grupo Horiba), fue recientemente adquirido por el Grupo de Comunicaciones Ópticas del Departamento de Teoría de la Señal y Comunicaciones de la Universitat Politècnica de Catalunya (UPC) gracias a la subvención recibida con el proyecto CICYT anteriormente mencionado.



Figura 7. Fotografía del equipo de espectroscopia Raman portátil con fibra óptica, modelo iHR320, de Jobin Yvon (Grupo Horiba).

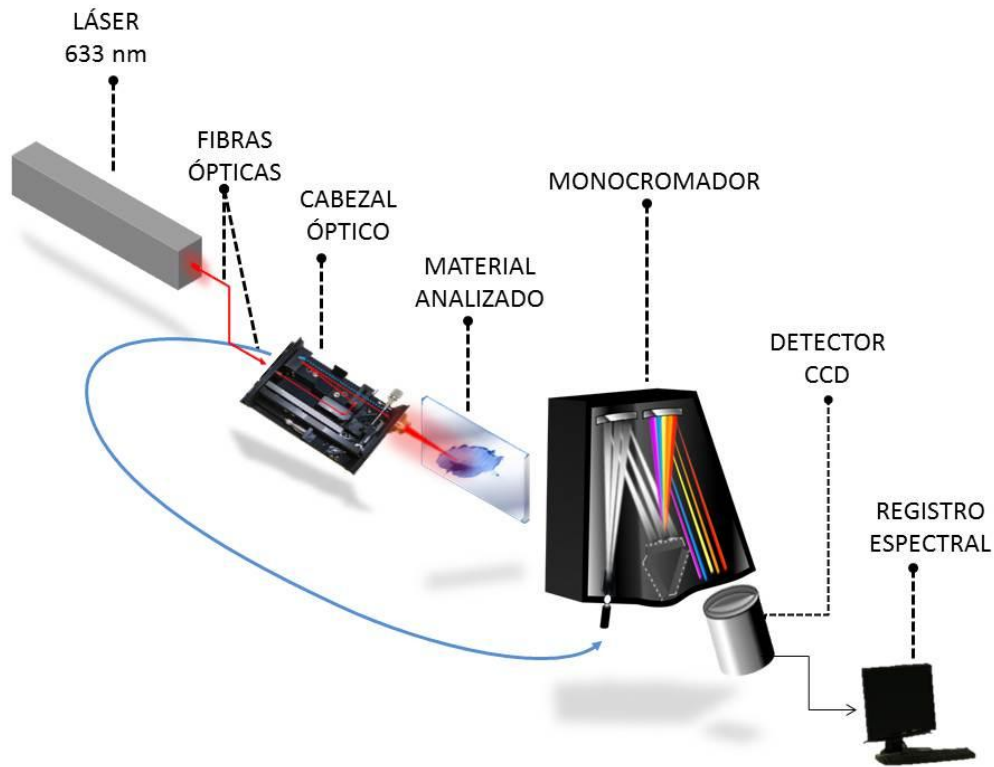


Figura 8. Esquema modular del sistema de espectroscopia Raman portátil con fibra óptica, modelo iHR320 de Jobin Yvon (Grupo Horiba).

La figura 8 muestra un esquema modular de los principales dispositivos ópticos que forman el equipamiento Raman. Este sistema consta de los siguientes componentes: una fuente de excitación, un cabezal óptico, dos tramos de fibra óptica, un monocromador, un detector CCD y un ordenador.

- **Fuente de excitación y cabezal óptico:** La fuente de radiación incidente es un láser rojo He-Ne que emite a una longitud de onda de 632.8 nm. Las respectivas potencias tanto emitida por el láser como sobre el material son aproximadamente de 17mW y de 2mW. En el Laboratorio de Espectroscopia Raman además se dispone de otros dos láseres intercambiables, un láser verde de Ar^+ (514.4 nm) y un láser semiconductor infrarrojo (785 nm), ambos de potencia variable.

La luz, tanto la radiación láser (ida) como la radiación dispersada por la muestra (vuelta), es guiada a través de dos tramos de 10m de fibra óptica multimodo con diámetros de núcleo de 50 y 100 μm . La utilización de tecnología de fibra óptica acoplada a un espectrómetro Raman permite acceder a cualquier punto de interés de

la obra de arte, independientemente de su tamaño o de su localización, y realizar un análisis directo sobre el objeto artístico sin la necesidad de extracción de micromuestras.

Una vez la luz láser llega al cabezal óptico (figura 9), un **filtro interferencial** (paso banda) permite únicamente el paso de la línea fundamental del láser la cual se focaliza sobre el material mediante una **lente de focalización** de 4.5x y una distancia focal de 4 cm.

La radiación dispersada (elástica e inelástica) es recolectada a través de la misma lente y, tanto la línea Rayleigh como las líneas Raman antiStokes son filtradas por un filtro paso bajo en frecuencia **EDGE**. Este filtro óptico permite únicamente el paso de la radiación inelástica de mayor intensidad, Raman Stokes, característica de cada molécula. En los casos en los que ha sido necesaria la información Raman Stokes como la antiStokes se ha utilizado otro cabezal (figura 10) con un filtro óptico de banda eliminada **NOTCH** selectivo únicamente para la longitud de onda del láser He-Ne (632.8 nm). Las figuras 11 y 12 muestran las respuestas frecuenciales de ambos filtros obtenidas iluminando con luz blanca.

El cabezal óptico, también dispone de una entrada de luz blanca y una micro-cámara CCD que permite la visualización de la zona irradiada por el láser.

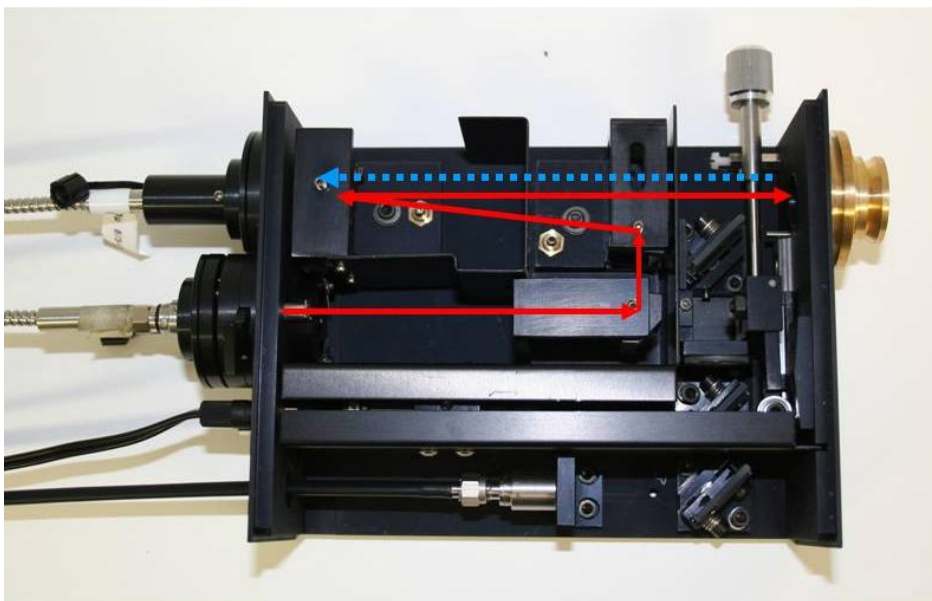


Figura 9. Fotografía del cabezal óptico con un filtro EDGE. Se muestra el trayecto óptico del láser (rojo) hasta incidir en la muestra y de la señal Raman (azul) hacia la fibra de colección.

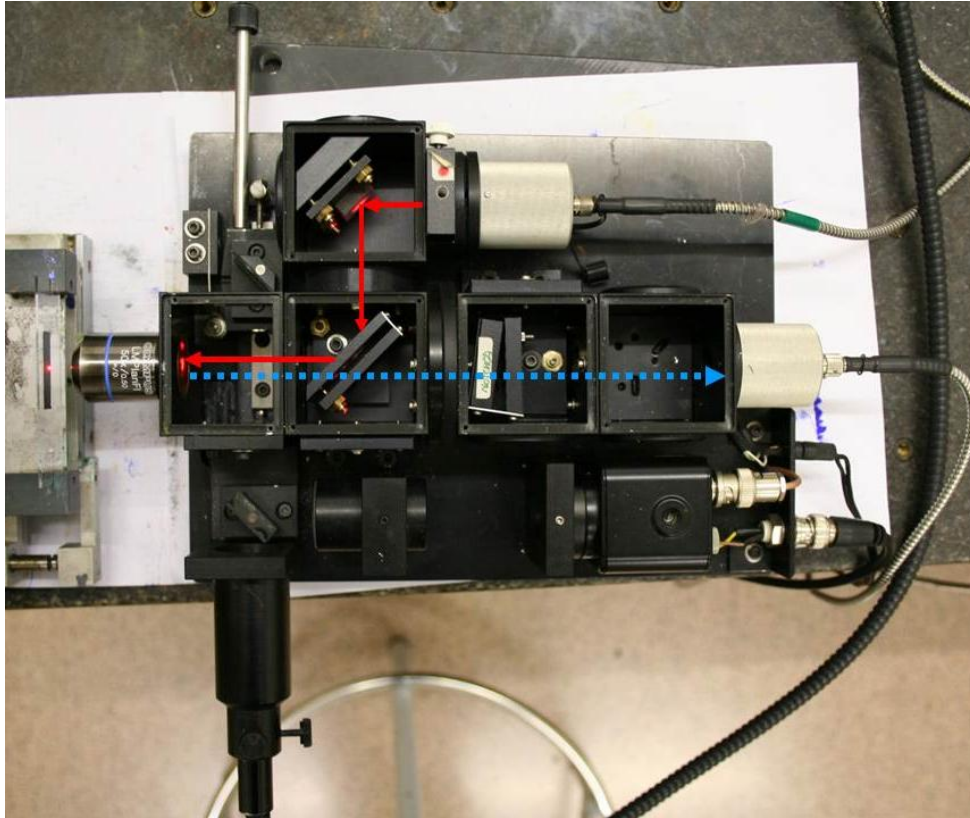


Figura 10. Fotografía del cabezal óptico con filtro NOTCH. Se muestra el camino óptico del láser (rojo) y de la señal Raman (azul) hacia la fibra de colección.

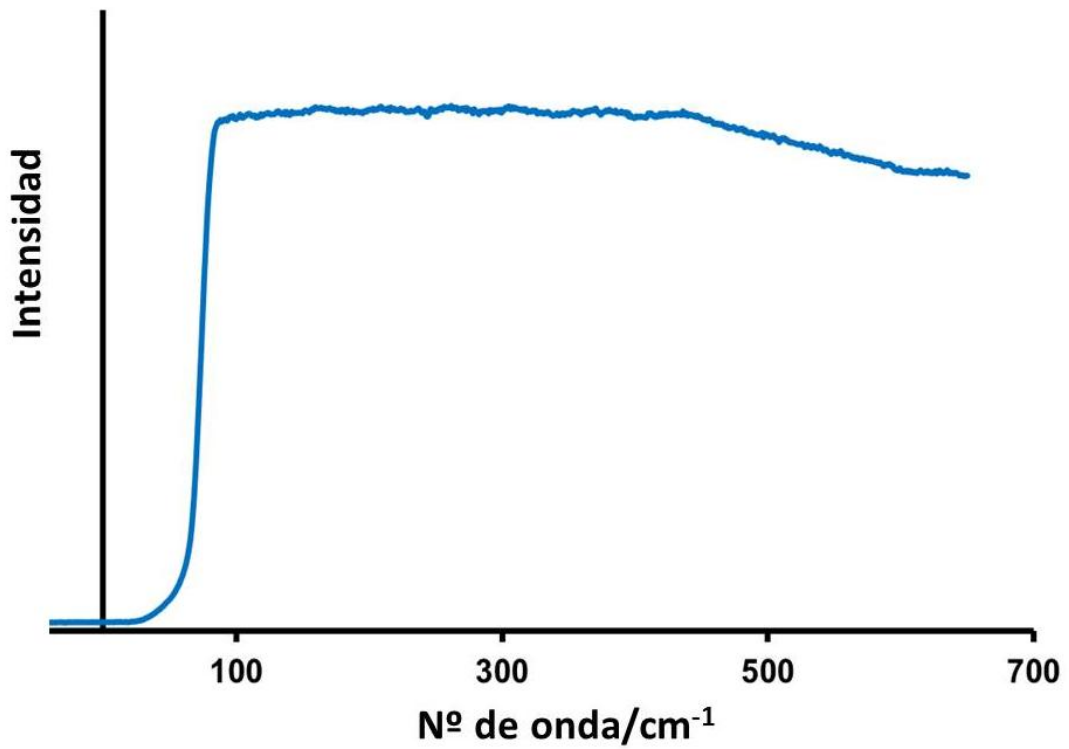


Figura 11. Perfil frecuencial del filtro EDGE centrado en la longitud de onda del láser rojo He-Ne (632.8 nm).

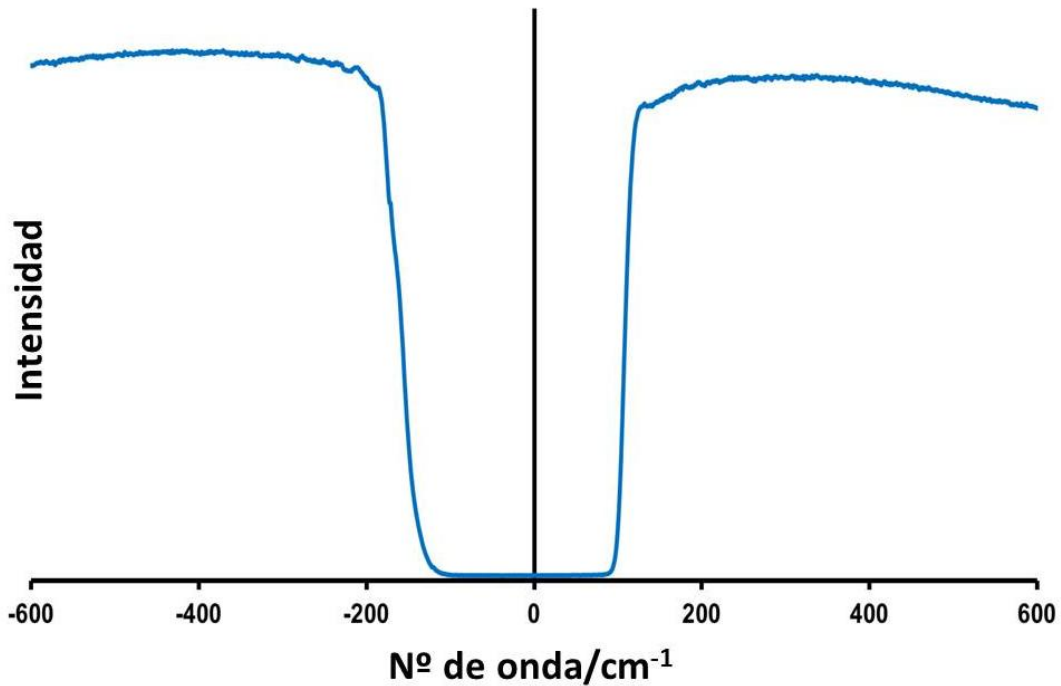


Figura 12. Respuesta frecuencial del filtro NOTCH centrado a la longitud de onda del láser rojo He-Ne (632.8 nm).

• **Monocromador:** Es un dispositivo óptico cuya finalidad es dispersar espacialmente las distintas longitudes de onda que componen la radiación policromática incidente. El elemento fundamental del monocromador es la red de difracción y su resolución dependerá de la densidad de ranuras (ranuras/mm) equidistantes que la componen. Cuanto mayor es el número de ranuras de la red de difracción mayor es su capacidad para discernir entre longitudes de onda muy próximas. La figura 13 muestra un esquema acerca del conjunto de componentes ópticos que constituyen el monocromador iHR320. Dispone de tres redes de difracción intercambiables de 950, 1200 y 1800 ranuras/mm cuyas resoluciones espectrales son, respectivamente, de 1.76, 1.33 y 0.73 $\text{cm}^{-1}/\text{pixel}$ medidas a la longitud de onda de 643.2 nm (figura 14). Las anchuras a media altura (FWHM del inglés Full Width at Half Maximum) de la línea del láser He-Ne, obtenidas para cada red de difracción, son de 7.1, 6.1 y 3.5 cm^{-1} , respectivamente (figura 15). La distancia focal desde del espectrómetro es de 320 mm.

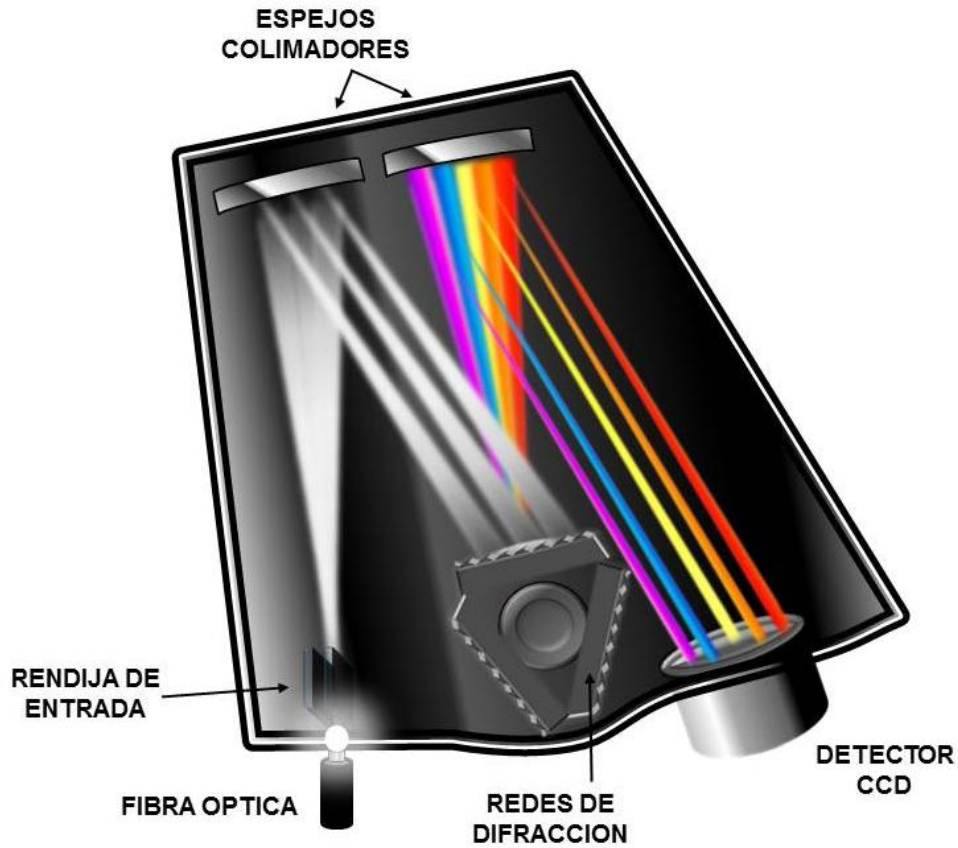


Figura 13. Esquema de los componentes ópticos principales del espectrómetro Raman iHR320.

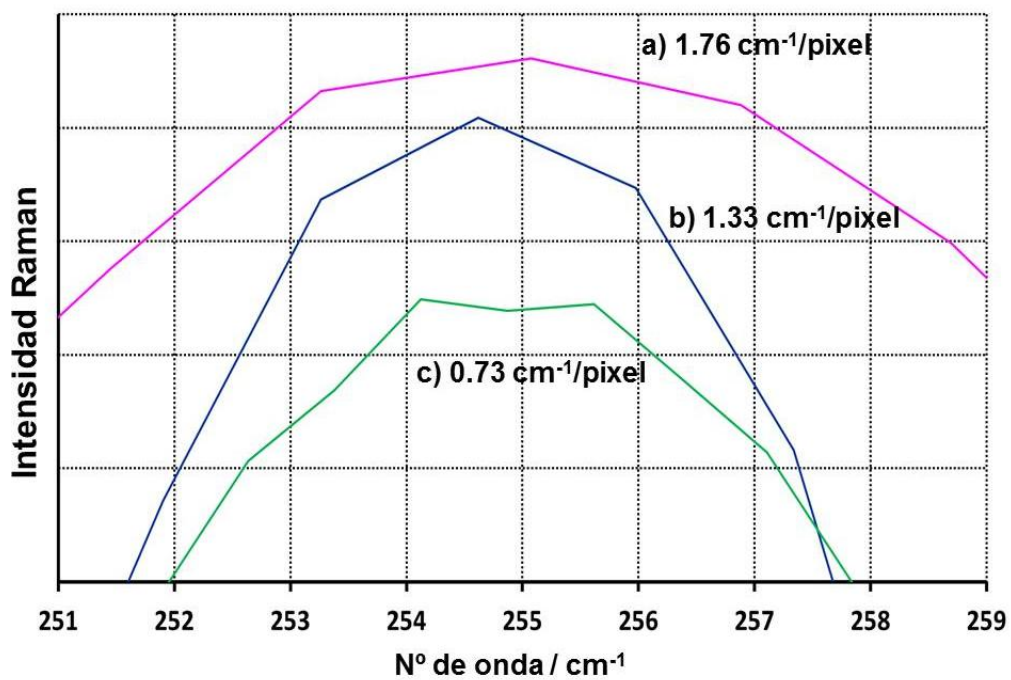


Figura 14. Resoluciones espectrales correspondientes a las tres redes de difracción: a) 950, b) 1200 y c) 1800 ranuras/mm medidas a la longitud de onda de 643.2 nm.

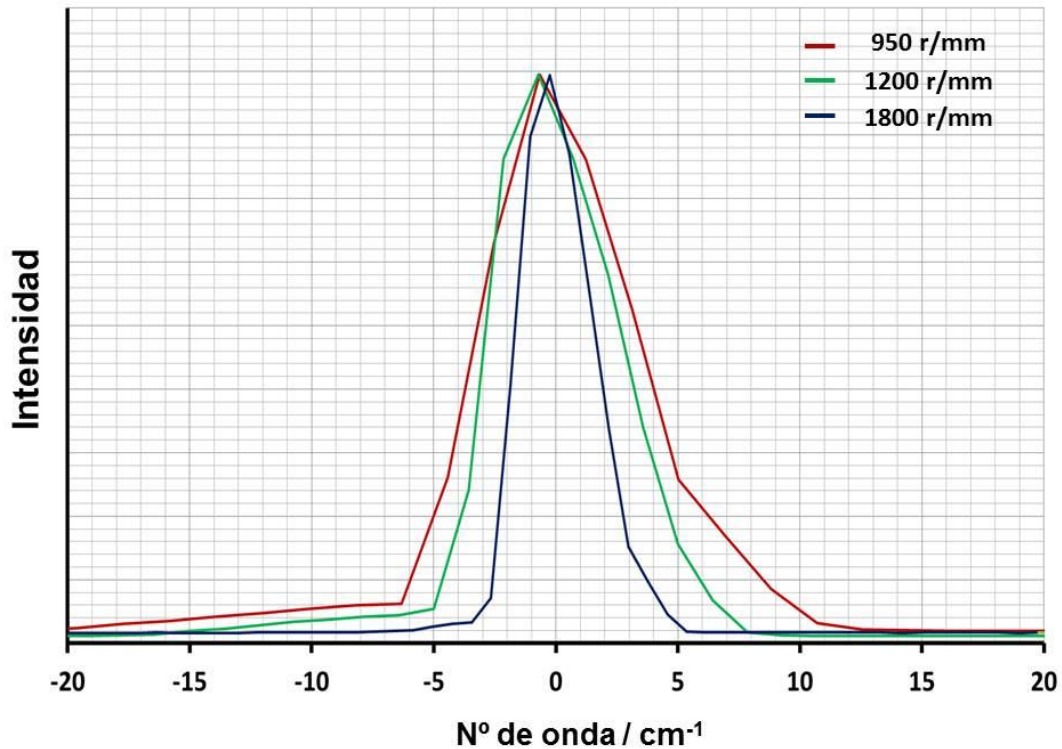


Figura 15. Línea fundamental del láser He-Ne obtenida para cada red de difracción del espectrómetro Raman.

La luz dispersada inelásticamente por el material llega al monocromador a través de la fibra de colección. Una vez atraviesa la rendija de entrada, la luz incide en un espejo que se encarga de colimar y direccionar la radiación hacia la red de difracción, aquí, la luz policromática es descompuesta espectralmente en sus diferentes frecuencias. Un segundo espejo se encarga de colimar la luz difractada y direccionala hacia el detector CCD a través de una rendija de salida que permite seleccionar el rango espectral de adquisición.

- **Detector CCD (Charge Coupled Device):** Es un dispositivo optoelectrónico que permite la detección multifrecuencial. Consiste en una matriz de sensores fotónicos (normalmente de silicio) que se encargan de convertir la señal óptica incidente en señal eléctrica.^[85]

El CCD del sistema Raman iHR320 tiene una array de 1024 x 256 pixels con un sistema de refrigeración termoeléctrico que es capaz de alcanzar la temperatura de trabajo de -70 °C con el fin de minimizar la corriente de oscuridad (0.08 e⁻/pixel·s).

Su eficiencia cuántica (factor indicativo de la sensibilidad del detector) varía con λ y es de 55% a la longitud de onda de 633 nm (figura 16). La eficiencia cuántica es diferente para cada modelo de CCD y está definida para cada columna de pixels que forman el detector mediante la expresión^[72]

$$\eta = \frac{\langle \text{fotoelectrones/segundo} \rangle}{\langle \text{fotones/segundo} \rangle} = \frac{\langle i_{ph} / q \rangle}{\langle P_{IN} / hf \rangle} \quad (20)$$

donde i_{ph} es la corriente generada por cada columna de pixels del detector en ausencia de corriente oscuridad, q es la carga del electrón, P_{IN} es la potencia óptica incidente, h es la constante de Planck y f es la frecuencia del fotón incidente.

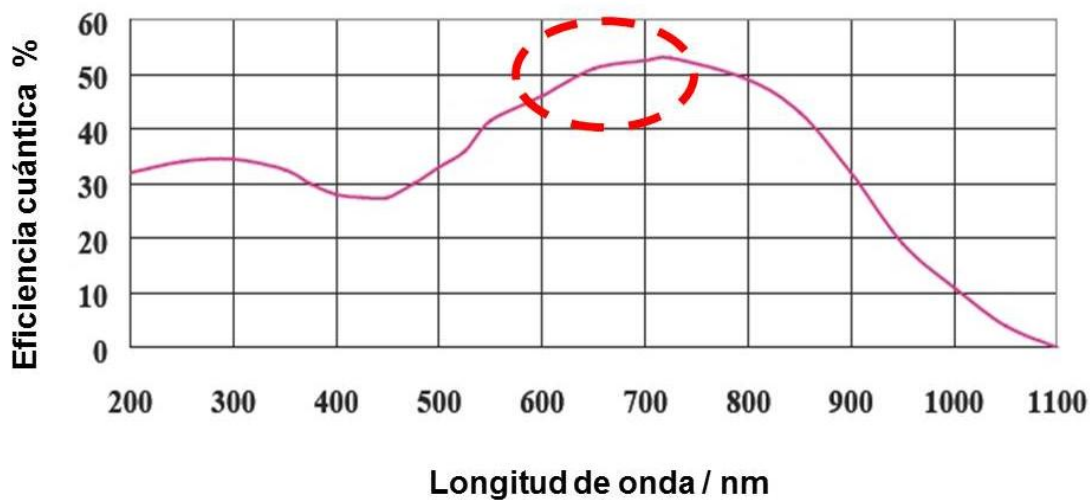


Figura 16. Eficiencia cuántica versus longitud de onda del detector CCD del equipo de espectroscopia Raman iHR320.

La distancia focal del espectrómetro, la densidad de ranuras de la red de difracción, el número de píxeles de la matriz fotosensible del detector CCD y la frecuencia del láser son, entre otros, algunos factores que afectan a la resolución espectral de un equipo Raman.^[85,96]

La resolución espectral del sistema Raman iHR320 calculada a partir del espectro del diamante es de 3.5 cm^{-1} para un slit de $200 \mu\text{m}$ y un grating de 1800 ranuras/mm.

Esta resolución ha sido calculada con la fórmula $\Delta w_S = \sqrt{(\Delta w_M)^2 - (\Delta w_R)^2 - (\Delta w_L)^2}$,

propuesta por Chuan Liu et al.^[96] donde Δw_S es la resolución espectral del espectrómetro, Δw_M es la anchura de la banda Raman medida, Δw_R es la anchura de la banda Raman verdadera y Δw_L es la anchura de banda de la línea láser.

1.3 Ventajas e inconvenientes en el análisis de pigmentos con espectroscopia Raman.

1.3.1 Ventajas

La evolución tecnológica concerniente a los láseres, detectores y otros componentes optoelectrónicos en los últimos años ha permitido el desarrollo de sofisticados espectrómetros compactos y portátiles que facilitan el análisis *in situ* de las obras de arte con una alta sensibilidad, rapidez y calidad espectral. Gracias al acoplamiento de fibras ópticas con los espectrómetros Raman es posible guiar la luz del láser o la señal Raman tanta distancia como sea necesario. Esto, facilita enormemente el análisis o mapeo de superficies de grandes dimensiones o difícil acceso permitiendo, a su vez, el análisis directo de la obra artística sin la necesidad de extracción o preparación previa de micromuestras.

Las principales características que sitúan a la espectroscopia Raman en un lugar ventajoso respecto a otras técnicas instrumentales a la hora de analizar una obra de arte son:

- Su no destructividad (cuando se utilizan bajas densidades de potencia del láser).
- Un alto poder de especificidad molecular.
- Elevada reproducibilidad.
- Discriminación espacial entre partículas (permitiendo realizar análisis estratigráficos).
- Gran versatilidad puesto que permite la investigación de cualquier tipo de material independientemente de su estado de agregación (sólido, líquido o gaseoso) y de su naturaleza (orgánica o inorgánica).

Además, la combinación de los espectrómetros Raman con otro tipo de tecnologías ópticas como, por ejemplo, microscopios, confieren a la espectroscopia Raman una alta polivalencia de aplicaciones en campos tanto científicos como industriales. La expansión de la espectroscopia Raman como técnica fotónica para la investigación, discriminación y caracterización de materiales abarca desde campos como el Patrimonio cultural, la medicina, las ciencias forenses, la electrónica, la nanotecnología y el medio ambiente entre otros.

1.3.2 Inconvenientes.

Como todas las técnicas instrumentales esta espectroscopia también tiene algunas limitaciones. La figura 17 presenta un diagrama acerca de diferentes problemas fundamentales inherentes al análisis de pigmentos y obras de arte. Estos problemas se pueden clasificar en varios tipos: a) problemas experimentales como, por ejemplo, la intensidad débil del efecto Raman, la fluorescencia generada por aglutinantes o barnices, o el ruido shot inherente tanto a la señal Raman como a la señal de fluorescencia; b) limitaciones de tipo instrumental como, por ejemplo, las aberraciones cromáticas pueden conducir a errores de calibración de rangos espectrales contiguos. Una baja sensibilidad del detector puede provocar que bandas Raman de intensidad débil no se detecten y una mala resolución espectral del equipo puede causar que dos bandas Raman próximas en frecuencia no se distingan correctamente; c) también existen algunos problemas asociados a la ingente cantidad de pigmentos sintéticos de referencia actuales o a la adulteración y masificación de los pigmentos comerciales.

La solución a la mayoría de estos problemas implica, en la práctica, un compromiso entre el tiempo total de medida y la calidad del espectro Raman.



Figura 17. Diagrama sobre algunos problemas fundamentales en el análisis de pigmentos con espectroscopia Raman.

• **Presencia de fluorescencia en el espectro Raman.**

Existen otros fenómenos de interacción de la luz con la materia que suceden simultáneamente e interfieren con el efecto Raman. Uno de los fenómenos fotolumínicos más habituales en el análisis de obras de arte es la fluorescencia inducida por el láser en el material (aglutinante, barniz o pigmento).

La fluorescencia es un tipo concreto de fotoluminiscencia. Se trata de un fenómeno fotónico de emisión espontánea (a diferencia del efecto Raman que es un fenómeno de dispersión), es decir, la fluorescencia consiste en la conversión casi instantánea de la radiación absorbida por la molécula en energía que se emite nuevamente en forma de fotones (figura 18). La absorción de la radiación incidente lleva a la molécula a un estado electrónico excitado, y el retorno a su estado electrónico fundamental conlleva un decaimiento radiactivo en forma de un fotón con menor energía que el fotón incidente.^[97,98]

El principal inconveniente es que, en algunas ocasiones, la longitud de onda del fotón generado coincide en la misma región espectral que la señal Raman. La fluorescencia, en este caso, no aporta información útil por lo que se considera una interferencia con respecto a la señal Raman.

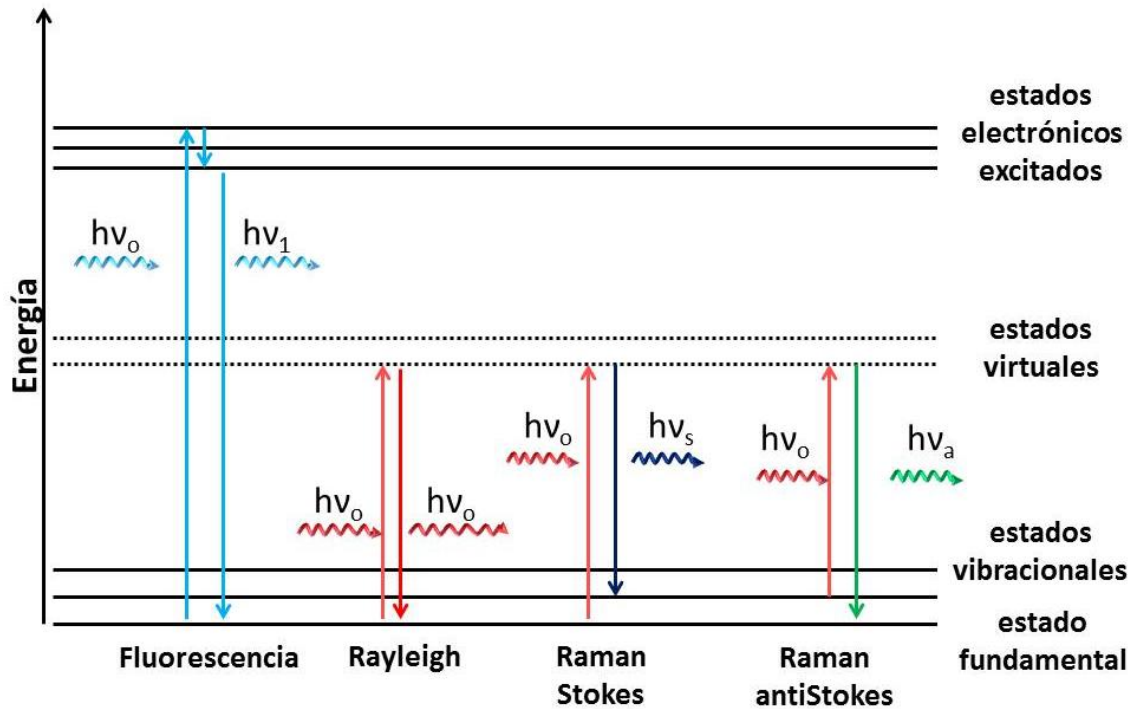


Figura 18. Esquema energético comparativo de las interacciones de la radiación con la materia: Fluorescencia, Rayleigh, Raman Stokes y antiStokes.

En el ámbito del arte, la fluorescencia generalmente es producida por los aglutinantes de los pigmentos (figura 19), los barnices de la obra, o incluso, en ocasiones puede ser generada por el propio pigmento. La intensidad de fluorescencia, comúnmente, es muy superior a la intensidad de la señal Raman y puede dificultar enormemente la detección de la señal (enmascarando las bandas Raman) correspondiente al pigmento. Normalmente, en un espectro Raman la luz generada por fluorescencia se manifiesta como una curva muy ancha (línea base) que se adiciona a la luz dispersada inelásticamente (bandas Raman). Esta curva puede ser aproximada matemáticamente mediante una función polinomial y sustraída posteriormente del espectro.

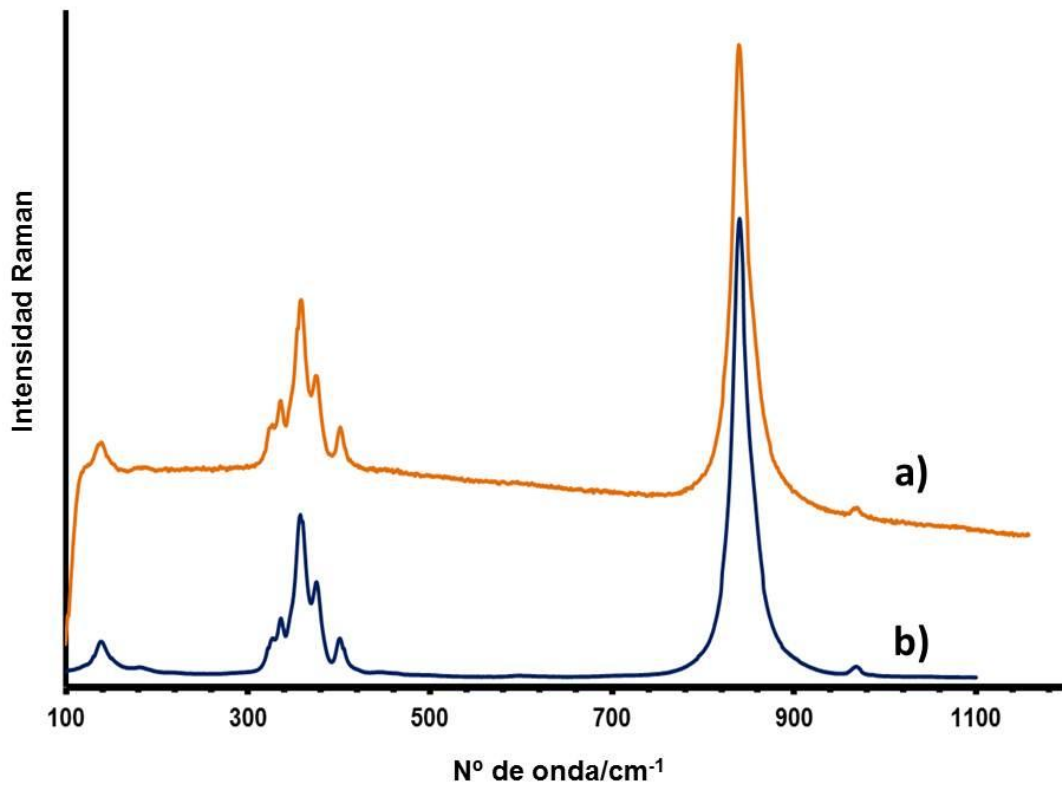


Figura 19. a) Espectro Raman del pigmento amarillo de cromo ($\text{PbCrO}_4 \cdot \text{PbSO}_4$) con aceite de linaza como aglutinante (óleo) y b) sin aglutinante.

Las condiciones necesarias que se tienen que cumplir para que ocurra el fenómeno de fluorescencia en un experimento Raman son: a) que la molécula absorba la radiación monocromática y alcance un estado electrónico excitado; b) que la relajación de la molécula al volver a su estado fundamental se manifieste con la emisión de un fotón; c) que la longitud de onda del fotón de fluorescencia coincida con el rango espectral de la señal Raman.^[86]

Algunas vías para minimizar la fluorescencia inducida por el láser y, así mejorar la calidad espectral, pueden ser: a) la utilización de fuentes de excitación de mayor longitud de onda; b) la irradiación continuada de la muestra durante largos tiempos de exposición para que se produzca photobleaching. El photobleaching es un fenómeno de destrucción fotoquímica irreversible de la capacidad de emisión de fluorescencia por parte de los fluoróforos que son las partículas responsables de este tipo de radiación.^[78] Al disminuir la intensidad de fluorescencia también disminuye la componente de ruido shot asociada a este tipo de radiación; c) mediante la

eliminación de los aglutinantes o barnices a través de procesos de fotoablación no térmica utilizando láseres UV pulsados.^[72]

• **Intensidad débil de las bandas Raman.**

Como se ha comentado anteriormente en el apartado 1.1 de esta Tesis, el efecto Raman ya de por sí es un fenómeno muy débil (con una eficiencia aproximada de 1 por cada 10^{10} fotones incidentes^[85]). La fórmula de Placzek^[10,86] (ecuaciones 15 y 16) indica que la intensidad de una banda Raman depende de la intensidad del láser incidente, de la temperatura, del número de moléculas irradiadas o de la polarizabilidad de la molécula entre otros factores. Es decir, si la polarizabilidad de la molécula o si la densidad de pigmento (número de moléculas irradiadas en el volumen efectivo del spot del láser) son bajos, la intensidad Raman detectada será débil. A su vez, la polarizabilidad también varía con la longitud de onda de la fuente de excitación. Esta dependencia de la polarizabilidad con la longitud de onda es más significativa en algunos pigmentos como, por ejemplo, la azurita ($\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$) que manifiestan una intensidad de las bandas Raman considerablemente superior cuando la luz monocromática incidente emite a una longitud de onda de 514 nm (láser verde) que a 633 nm (láser rojo).

Por otro lado, la intensidad Raman es inversamente proporcional a la longitud de onda de la luz monocromática incidente. Por tanto, cabe esperar que si se utilizan láseres que emitan a una longitud de onda inferior se obtiene mayor intensidad de señal Raman. Sin embargo, la intensidad de la señal de fluorescencia debida, por ejemplo, a barnices o aglutinantes también incrementa a menores longitudes de onda del láser y puede dificultar la identificación del pigmento. Si, por el contrario, la longitud de onda del láser aumenta, la emisión de fluorescencia disminuye, lo cual facilitaría la identificación, pero la intensidad Raman también disminuye.

Valores bajos en intensidad de la señal Raman, pueden conducir a elevados tiempos de análisis, al enmascaramiento de las bandas Raman por el ruido shot o la fluorescencia, y/o a posibles errores en la identificación del pigmento.

Existe, por tanto, un compromiso a afrontar a la hora de analizar una obra de arte que puede repercutir en tiempos de exposición elevados y un alto número de promediados del espectro.

• **Fuentes de ruido**

Se considera ruido a todas aquellas señales no deseadas que se añaden a la señal de interés. El ruido total registrado en la adquisición de un espectro Raman puede tener diferentes contribuciones:

a) Ruido shot de la señal: Es un tipo de ruido inherente a la luz y es fundamentalmente debido a su naturaleza aleatoria (el número de fotones contados en un tiempo t es una variable aleatoria).^[72] La intensidad de fluctuación de este tipo de ruido es proporcional a la intensidad de la luz detectada (que, a su vez, es dependiente del tiempo de exposición). El ruido shot presente en un espectro Raman puede tener dos tipos de origen: la luz dispersada inelásticamente (Raman) o la luz de fluorescencia.^[85] El ruido shot generado por fluorescencia es mucho más significativo que el ruido shot generado por la dispersión Raman debido a que la intensidad óptica de la primera (fluorescencia) es mucho mayor que la segunda (señal Raman).

Si la intensidad óptica de fluorescencia es muy elevada, el ruido shot asociado a ella puede llegar a enmascarar totalmente las bandas Raman más débiles y dificultar enormemente la identificación del pigmento.

La manera más eficiente de minimizar este tipo de ruido y, por lo tanto, optimizar el espectro adquirido, es promediar un número elevado de espectros obtenidos con el mismo tiempo de exposición. Esto, a su vez, repercute en un mayor tiempo total de medida.

b) La corriente oscuridad: Es el número de electrones por segundo generados por los fotosensores que forman el detector CCD en ausencia de luz incidente. Es un ruido intrínseco al equipamiento, y depende altamente de la temperatura, de modo que se utilizan métodos de refrigeración del detector (nitrógeno líquido ó por refrigeración termoeléctrica) para minimizar al máximo esta fuente de ruido. La corriente oscuridad también depende del tiempo de exposición (figura 20) y de la frecuencia, pero no depende de la potencia de luz que recibe el

detector. El valor de su desviación estándar se puede minimizar promediando un número elevado de adquisiciones (figura 21). Aunque la corriente de oscuridad contribuye a la cantidad de ruido total que presenta un espectro, no tiene valor significativo frente a una intensidad máxima detectada entre 30000-60000 u.a. (unidades arbitrarias) que puede permitir un detector CCD antes de alcanzar su saturación.^[72,85]

c) Ruido térmico: es el ruido asociado a los componentes electrónicos del sistema. Este tipo de ruido no depende del tiempo de exposición.

a) Ruido cósmico: Es originado por la detección electrónica de partículas gamma que son partículas altamente energéticas provenientes de la luz solar. Normalmente presentan una intensidad muy elevada y una anchura de pico muy pequeña, por estas razones, son muy distinguibles de las bandas Raman. Su posición frecuencial y su momento de aparición son completamente aleatorios.^[72,85]

b) Ruido de lectura: Este tipo de ruido viene relacionado con la conversión digital de los fotoelectrones en el detector.

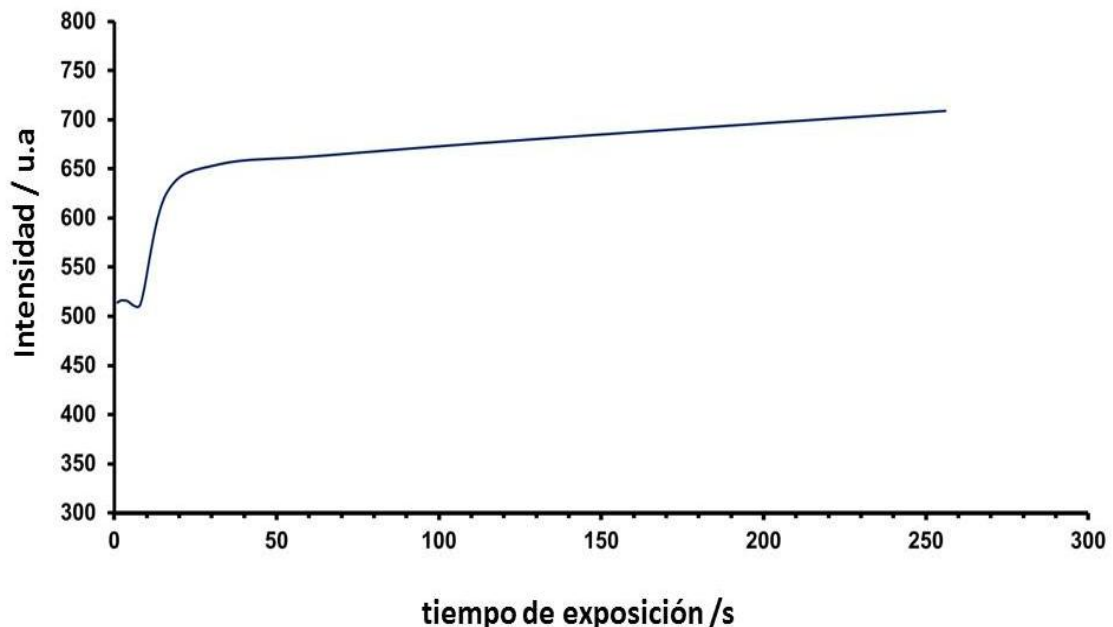


Figura 20. Variación del valor medio de intensidad de la componente de ruido intrínseco al espectrómetro (corriente oscuridad y ruido térmico) modelo iHR320 de Jobin Ivon (Grupo Horiba) en ausencia de potencia óptica incidente en función del tiempo de exposición.

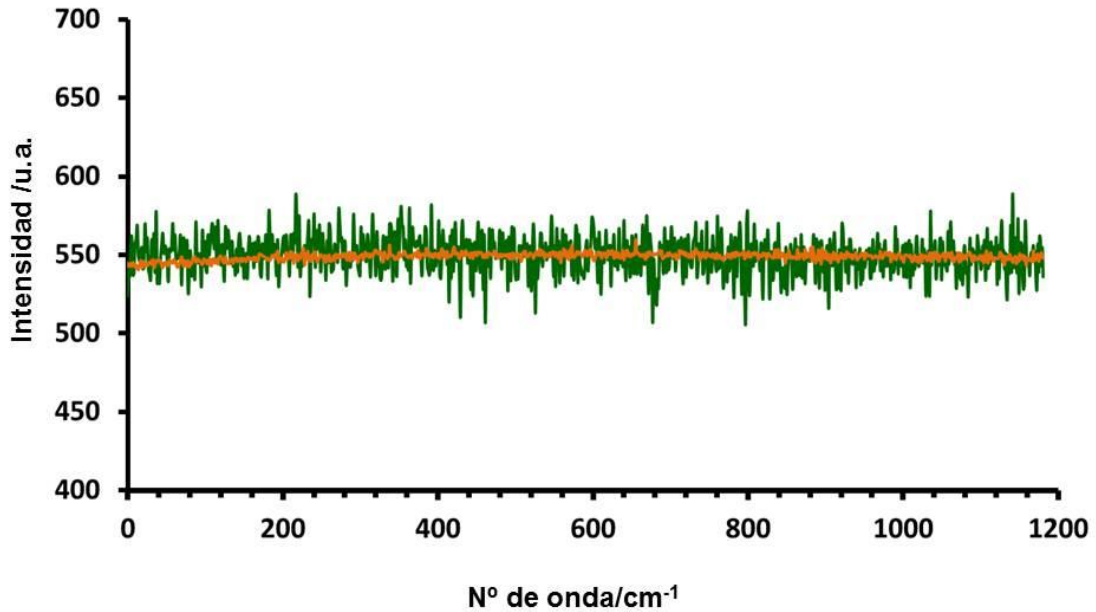


Figura 21. Representación gráfica de la corriente oscuridad generada por el detector CCD del equipo Raman iHR320 obtenida con un tiempo de exposición de 20 s con 1 (verde) y 100 (naranja) promediados.

La figura de mérito que evalúa la calidad de un espectro Raman es la relación señal ruido y viene definida por la expresión^[85]

$$SNR = \frac{\bar{S}}{\sigma_y} \quad (21)$$

donde SNR es la relación señal ruido de una banda Raman, \bar{S} y σ_y son el valor medio y la desviación estándar respectivamente de la altura de la banda Raman. σ_y , a su vez, viene definida en función de las diferentes fuentes de ruido como

$$\sigma_y = (\sigma_s^2 + \sigma_{co}^2 + \sigma_r^2 + \sigma_B^2) \quad (22)$$

donde σ_s es la desviación estándar del ruido shot de la señal Raman, σ_{co} es la desviación estándar de la corriente oscuridad, σ_r es la desviación estándar del ruido de lectura y σ_B es la desviación estándar del ruido de base normalmente asociado a la señal de fluorescencia.

La manera más eficiente de mejorar la relación señal ruido es maximizando la intensidad de la señal Raman detectada elevando los tiempos de exposición, y minimizando tanto la fluorescencia como el correspondiente ruido shot elevando el número de promediados espectrales.

Por otra parte, nos encontramos con dos problemas adicionales relacionados concretamente con el material analizado, los pigmentos: la abundancia de pigmentos de referencia y la adulteración o masificación de dichos pigmentos.

- **Abundancia de pigmentos de referencia**

Uno de los problemas en el análisis de obras de arte es la abundancia de pigmentos disponibles actualmente (miles) gracias al desarrollo de la química orgánica sintética a partir de la 2ª mitad del siglo XIX.^[99] El espectro Raman obtenido durante el análisis de la obra, a priori desconocido, debe ser comparado con un espectro de referencia para una correcta identificación del pigmento y, sin embargo, hoy en día es imposible disponer de librerías espectrales con todos los pigmentos que existen comercialmente, lo cual, dificulta encarecidamente la identificación.

- **Adulteración o masificación de los pigmentos de referencia comerciales**

A su vez, la obtención de los correspondientes patrones de referencia puros es difícil puesto que algunos pigmentos comerciales (disponibles para artistas) se encuentran adulterados o masificados con el fin de reducir costes. Este hecho puede conllevar la adquisición de espectros de pigmentos de referencia que resulten ser mezcla de varias sustancias e implique conclusiones erróneas, por ejemplo, a la hora de datar una obra de arte. La figura 22 ilustra un ejemplo de adulteración en pigmentos comerciales, el espectro obtenido del pigmento denominado tierra de sombra tostada resulta ser la mezcla del pigmento rojo de marte (óxido férrico) y el pigmento verde de ftalocianina.

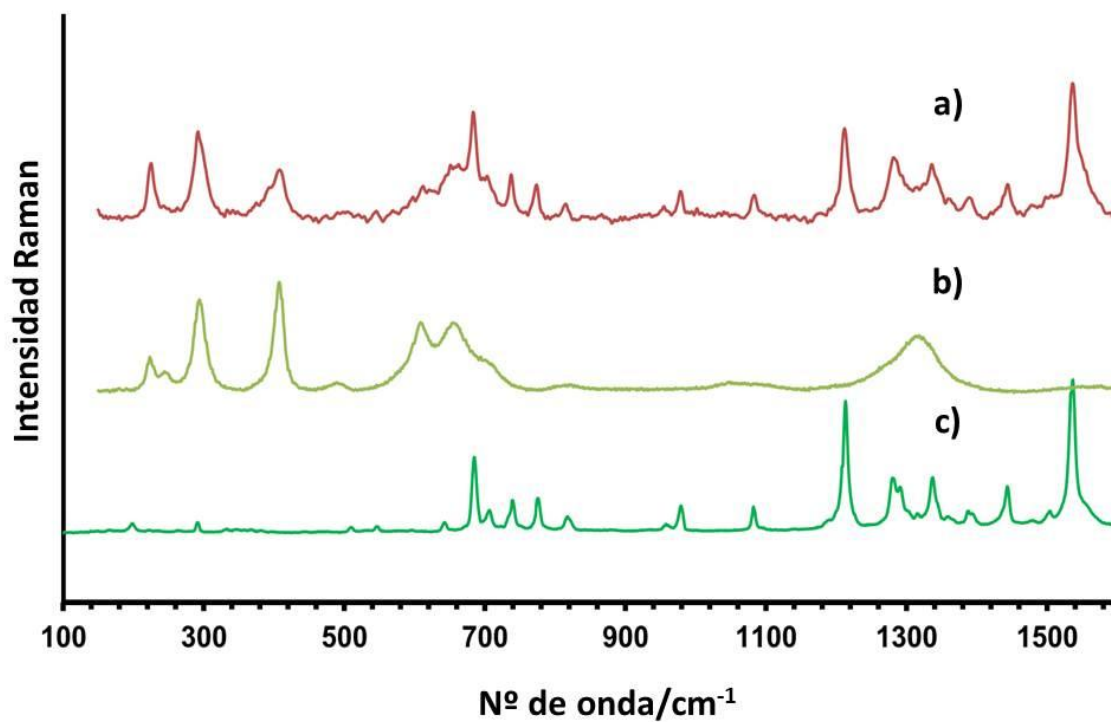


Figura 22. Espectros Raman de los pigmentos de referencia de la marca Sennelier: a) tierra sombra tostada ref. 202 adulterado ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{C}_{32}\text{Cl}_{16}\text{CuN}_8$); b) rojo de marte ref. 631 (PR101, Fe_2O_3) y c) verde de ftalocianina ref. 896 (PG7, $\text{C}_{32}\text{Cl}_{16}\text{CuN}_8$) respectivamente.

2 Análisis con espectroscopia Raman de la pigmentación amarilla de cerámicas patrimoniales (Museo de Cerámica de Barcelona).

El objetivo esencial del presente capítulo, consiste en realizar, desde un punto de vista molecular, una comparativa temporal y geográfica de la pigmentación amarilla de objetos cerámicos patrimoniales. La principal vía para poder investigar unos pigmentos amarillos artificiales compuestos por los óxidos de plomo, estaño, antimonio y eventualmente sílice, ha sido acceder y analizar directamente objetos cerámicos pertenecientes al Museo de Cerámica de Barcelona. La identificación de estos pigmentos en obras patrimoniales puede proporcionar información acerca de su origen y del nivel de comunicación existente entre ceramistas de un mismo país e, incluso, de zonas geográficas diferentes.

Los Museos e Instituciones Públicas, cada vez con mayor asiduidad, depositan su confianza en los procedimientos de investigación científica mediante técnicas no destructivas como, por ejemplo, la espectroscopia Raman para cerciorar la genuinidad de sus obras o estudiar el contexto histórico que las prevalece. Con el fin de acceder a los objetos cerámicos patrimoniales, durante el transcurso de esta Tesis se ha firmado un convenio profesional entre el Grupo de Comunicaciones Ópticas de la UPC y el Museo de Cerámica de Barcelona (MCB). Gracias a este convenio fue posible la instalación del equipo portátil de espectroscopia Raman con fibra óptica (descrito previamente en el capítulo 1) en el interior del museo y llevar a cabo el análisis directo (sin extracción de muestra, figura 23) de los objetos cerámicos. En particular, las principales piezas analizadas proceden de un total de 5 centros de producción localizados en dos zonas geográficas europeas diferentes: España (Talavera de la Reina y Barcelona) e Italia (Pésaro, Montelupo y Deruta). Todos los objetos cerámicos han sido ejecutados entre los siglos XVI y XVII. Además, excepcionalmente, se ha analizado una pieza cerámica procedente del Norte de África del siglo X (período Califal).

Los pigmentos amarillos compuestos por los óxidos de plomo, estaño y antimonio, tienen su origen en la industria tecnológica de la cerámica y del vidrio y, concretamente, en las épocas del Renacimiento y del Barroco han estado relacionados con un contexto geográfico específico: Italia.^[100,101] Por esta razón, el desarrollo de este objetivo quizá pueda conducir a posibles rutas de transferencia acerca de un conocimiento tecnológico enfocado a la manufactura y a la utilización de uno de estos pigmentos amarillos artificiales, concretamente, un óxido cuaternario de plomo, estaño, antimonio y sílice.



Figura 23. Análisis directo de la pigmentación amarilla con espectroscopia Raman de un plato cerámico italiano (Montelupo) del siglo XVII en el interior del Museo de Cerámica de Barcelona.

La cronología intermitente del óxido ternario de plomo, estaño y antimonio ($\text{Pb}_2\text{SbSnO}_{6.5}$) ha estado íntimamente ligada con la del denominado históricamente Amarillo de Nápoles ($\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$), por su similitud química y estructural. Principalmente por este motivo, tanto su terminología histórica, la de las materias primas necesarias para su manufactura, como su identificación en las obras de arte han sido motivo de confusión y controversia.^[68,78,100-104] En este caso, la información atómica proporcionada por algunas técnicas analíticas resulta insuficiente para la correcta discriminación entre estos dos pigmentos y su caracterización molecular se vuelve

crítica para su inequívoca identificación en una obra artística. En primer lugar, la sistematización molecular de los pigmentos históricos de referencia es clave antes de proceder al análisis del objeto cerámico. Para ello, se ha encargado a la Stazione Sperimentale del Vetro (Venecia) la preparación de estos pigmentos amarillos siguiendo rigurosas recetas históricas correspondientes a los procesos venecianos de los siglos XVI y XVII.^[105] La reproducción de estas recetas ha demostrado que se trata de pigmentos con un alto grado de heterogeneidad, y cuya caracterización molecular es compleja, lo cual, concuerda con otros trabajos previos de la literatura científica.^[100,102,104]

En cuanto a la utilización de estos pigmentos amarillos como opacificadores, ésta se remonta a la tecnología del vidrio Egipcia entre los siglos XVI-XIV a.C, y fueron sustituidos gradualmente por los pigmentos de estannato de plomo tipo I y tipo II (Pb_2SnO_4 , $PbSn_{1-x}Si_xO_3$ respectivamente) hasta desaparecer en el siglo IV d.C.^[6,7,101] Sin embargo, la identificación molecular de estos pigmentos tanto en cerámica de los siglos XV y XVI^[76,79,80] como en pintura barroca italiana,^[67,77,78,100,102] pone de manifiesto dos circunstancias: en primer lugar, el resurgimiento de estos pigmentos y, en segundo lugar, que en el siglo XVII existía un intercambio de conocimiento entre artistas italianos de diferentes gremios (ceramistas y pintores). De este hecho, y de la existencia de datos históricos que demuestran la existencia de una relación política, comercial y cultural entre los países de España e Italia en la época del Renacimiento,^[106,107] cabe plantearse la pregunta acerca de si el conocimiento tecnológico sobre estos pigmentos también lo poseían los ceramistas no sólo de Italia sino también de otras zonas geográficas. Ceramistas italo-flamencos como, por ejemplo, Francesco Niculoso o Jan Floris fueron los principales introductores de la técnica de la cerámica policromada a la “manera italiana” en España.^[108,109] En particular, en Talavera de la Reina este estilo de cerámica renacentista comenzó aproximadamente en 1550^[110] y tuvo una gran influencia por parte de ceramistas como Orazio Fontana^[111] y el mencionado Jan Floris, el cual, se convirtió a partir del año 1563 en el maestro azulejero que llevaría a cabo las encomiendas de Felipe II.^[111,112] Además, posteriormente, algunos ceramistas españoles se establecieron en otras ciudades españolas, como por ejemplo, Gerónimo Montero, alfarero sevillano, se

trasladó a Talavera recomendado por Felipe II,^[110] o Lorenzo de Madrid, azulejero talaverano, que se estableció en Manresa (Barcelona) a partir de 1596.^[113] Conociendo estos datos históricos, es lógico pensar, que los ceramistas europeos utilizaron su conocimiento en los centros de producción cerámica donde estaban instalados.

Como caso excepcional, ha resultado de interés analizar la pigmentación amarilla de un objeto del siglo X (período Califal) procedente del Norte de África también perteneciente al Museo de Cerámica de Barcelona.

2.1 Caracterización molecular de pigmentos amarillos compuestos por óxidos de plomo, estaño y antimonio.

2.1.1 Óxido ternario de plomo, estaño y antimonio (con/sin sílice)

El pigmento amarillo formado por el óxido ternario de plomo antimonio y estaño (con/sin sílice) es un compuesto inorgánico cuya fórmula general $Pb_2(Sn_zSb_{2-z})O_{7-z/2}$ fue propuesta por C. Cascales et al. en 1986^[114] y tiene una estructura cúbica piroclórica. Este tipo de estructura cristalina es común en un gran grupo de pigmentos del que forman parte, por ejemplo, el óxido de plomo y estaño y silicio ($PbSn_{1-x}Si_xO_3$) también llamado químicamente estannato de plomo y artísticamente amarillo de plomo y estaño tipo II,^[100,115,116] el óxido de plomo y antimonio ($Pb_2Sb_2O_7$), también denominado químicamente antimoniato de plomo, u otros óxidos ternarios como el óxido de antimonio, plomo y zinc ($Pb_2(Zn_{0.33}Sb_{1.67})O_{6.5}$),^[117] o el óxido de antimonio, plomo y hierro, ($Pb_2(Fe_{0.5}Sb_{1.5})O_{6.5}$)^[118] también utilizados en vidrio y cerámica.^[68,119,120,121]

La estructura piroclórica (de fórmula general $A_2(C_zB_{2-z})O_{7-z/2}$) consiste en dos redes encajadas entre sí donde la letra A corresponde, para el caso concreto del óxido ternario de plomo, estaño y antimonio, a cationes Pb^{2+} , la letra B corresponde a cationes Sb^{5+} y la letra C corresponde a Sn^{4+} .^[103,114,122] La red principal de esta compleja estructura está formada por octaedros (formados por un catión Sb^{5+} o Sn^{4+} rodeados

de 6 aniones de oxígeno) que se unen por los vértices formando cavidades hexagonales. La segunda red está formada por tetraedros (formados por un anión de oxígeno rodeado de cuatro cationes de plomo). Cuando las dos redes están encajadas, cada catión de plomo se encuentra colocado en las cavidades hexagonales con un número de coordinación de 8 oxígenos (seis aniones de oxígeno pertenecen a la red principal, y los otros dos pertenecen a la segunda red).^[103,122]

La figura 24 muestra una representación esquemática de las dos redes que conforman la estructura piroclórica para el caso de un óxido binario ($A_2B_2O_7$) como es el caso del pigmento amarillo de Nápoles ($Pb_2Sb_2O_7$). Si un tercer óxido entra a formar parte de la estructura, como es el caso de óxido ternario de plomo, estaño y antimonio ($A_2(C_zB_{2-z})O_{7-z/2}$), los cationes de Sn^{4+} sustituyen a una parte de los cationes de Sb^{5+} en los octaedros de la red principal y, este hecho, se verá manifestado en su espectro Raman.^[103]

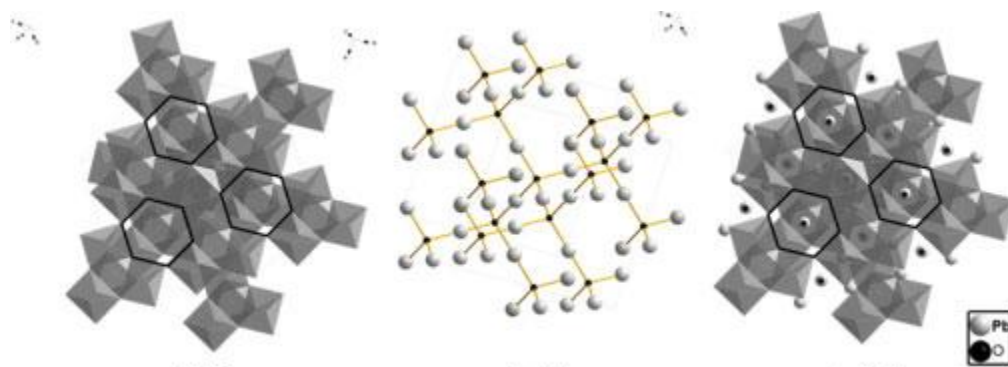


Figura 24. Representación esquemática de la estructura piroclórica $A_2B_2O_7$ y las dos redes que la componen.^[103]

2.1.2 Caracterización molecular de pigmentos de referencia.

Con el fin de afrontar la caracterización molecular de estos pigmentos amarillos, se encomendó la preparación de unos pigmentos de referencia sintetizados rigurosamente siguiendo recetas históricas citadas por Moretti y Hreglich^[105] al centro “Stazione Sperimentale del Vetro” (Murano-Venecia). La tabla 1 muestra una receta (receta 1) empleada para el pigmento antimoniato de plomo y las recetas 2 y 3 corresponden al óxido cuaternario.

Receta 1 Amarillo de Nápoles	Receta 2 Óxido ternario de plomo, estaño, antimonio con sílice	Receta 3 Óxido ternario de plomo, estaño, antimonio con sílice
59.4 g de Pb_3O_4	79 g de PbO	57 g de PbO
37.9 g Sb_2O_3	8 g de Sb_2O_3	25 g de $PbSnO_3$
	3 g de SnO_2	8 g de $Pb_2Sb_2O_7$
	10 g de SiO_2	10 g de SiO_2
900 °C, 5h	1000 °C, 12h	1000 °C, 12h

Recetas obtenidas de “Opacizzazione e colorazione del vetro mediante le “anime”, por C. Moretti, S. Hreglich

Tabla 1. Recetas históricas utilizadas para la preparación de los pigmentos históricos de referencia antimoniato de plomo (amarillo de Nápoles) y el óxido cuaternario.



Figura 25. Macrofotografía de uno de los pigmentos históricos de referencia (receta 2).

En la figura 25 se puede observar una macrofotografía de uno de los pigmentos históricos de referencia. Se trata de pigmentos muy heterogéneos y diferentes tonalidades amarillentas (desde el amarillo pálido al naranja rojizo). Debido a su heterogeneidad, se ha realizado un muestreo analítico espacial exhaustivo focalizando el láser en múltiples puntos de las partículas pictóricas y se han obtenido sus correspondientes espectros Raman. Factores como: la temperatura alcanzada durante el proceso de síntesis, las proporciones estequiométricas de los óxidos metálicos de partida y la posible adición (o no) de otros agentes como por ejemplo, NaCl, K₂CO₃ o SiO₂ pueden conducir a la formación simultánea de sustancias con diferente estequiometría o estructura cristalina en el producto final obtenido,^[100,102-104] lo cual, dificulta susceptiblemente la caracterización del pigmento.

En la figura 26 se presentan hasta tres espectros Raman del pigmento antimoniato de plomo (Pb₂Sb₂O₇) sintetizado siguiendo la receta 1 de la tabla 1 normalizados respecto a la intensidad de la banda localizada alrededor de 519 cm⁻¹.

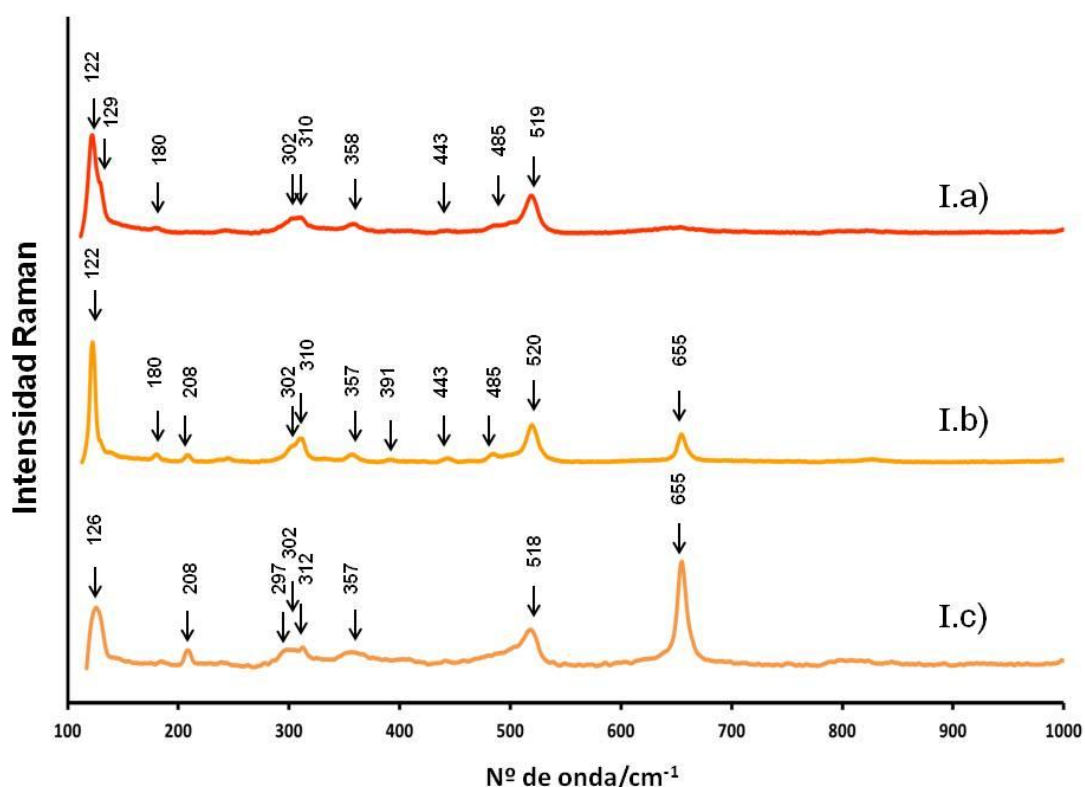


Figura 26. Espectros Raman obtenidos en el pigmento de antimoniato de plomo (Pb₂Sb₂O₇) sintetizado siguiendo la receta 1: I.a) zona amarillo claro; I.b) zona amarilla; I.c) zona naranja del pigmento.

La caracterización este pigmento es compleja debido a que sus espectros Raman pueden corresponder a mezclas de diferentes cristalizaciones como, por ejemplo, la forma cúbica piroclórica $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$, la forma hexagonal PbSb_2O_6 u otras como la forma ortorrómbica del $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ o $\text{Pb}_{3+x}\text{Sb}_2\text{O}_{8+x}$. Algunos autores han observado que la temperatura de cocción de los óxidos metálicos de partida es crucial a la hora de definir las propiedades estructurales del pigmento final,^[100,123] y este hecho, se manifiesta en el espectro Raman obtenido. Por ejemplo, en el caso del antimonio de plomo, la banda Raman fundamental puede sufrir un desplazamiento frecuencial desde 134 cm^{-1} a 124 cm^{-1} dependiendo de si la temperatura de cocción de las materias primas ha sido de $800\text{ }^\circ\text{C}$ o $1100\text{ }^\circ\text{C}$ respectivamente.^[123]

Los tres espectros Raman de la figura 26 presentan bandas comunes a las frecuencias Raman entre $122\text{-}130\text{ cm}^{-1}$ (en los espectros I.a y I.b de la figura 26, estas frecuencias corresponden a la banda de mayor intensidad). También presentan en común una banda de intensidad media aproximadamente en 519 cm^{-1} y una banda de intensidad más débil en aproximadamente 310 cm^{-1} . Las bandas Raman localizadas en 208 (de intensidad débil) y 655 cm^{-1} (de intensidad fuerte en el espectro I.c y de intensidad media en el espectro I.b) pueden atribuirse a la cristalización de la rosiaita (PbSb_2O_6)^[103,104]

En la caracterización del pigmento sintetizado siguiendo la receta histórica nº2 de la tabla 1, se han obtenido hasta cuatro espectros Raman. En la literatura científica se ha demostrado por difracción de rayos X^[100,114] que en el proceso de síntesis del óxido de plomo, estaño y antimonio puede obtenerse como producto final el compuesto químico $\text{Pb}_2(\text{Sn}_z\text{Sb}_{2-z})\text{O}_{7-z/2}$, donde z puede ser igual a 0.5, 0.75 o igual a 1, mezclado tanto con rosiaita (PbSb_2O_6) como con impurezas de SnO_2 .

Los tres espectros de la figura 27 (normalizados respecto a su banda fundamental) presentan en común la característica de tener su banda fundamental (doble o sencilla) localizada entre 130 y 138 cm^{-1} , lo cual es consistente con trabajos precedentes.^[68,76,103,104] A su vez, los espectros II.a y II.b tienen bandas comunes comprendidas entre 300 y 500 cm^{-1} , en $510\text{-}512\text{ cm}^{-1}$, y una débil en 778 cm^{-1} . Ambos espectros se pueden atribuir al óxido ternario de plomo, estaño y antimonio en una

matriz de sílice (óxido cuaternario).^[76,103] En el caso del espectro II.a las bandas localizadas en 210 y 660 cm^{-1} se pueden atribuir a la presencia de la rosiaita.

Con respecto al espectro II.c su composición es más sencilla y se puede atribuir, en este caso, al óxido ternario de plomo, estaño y antimonio sin sílice.^[76,103,104]

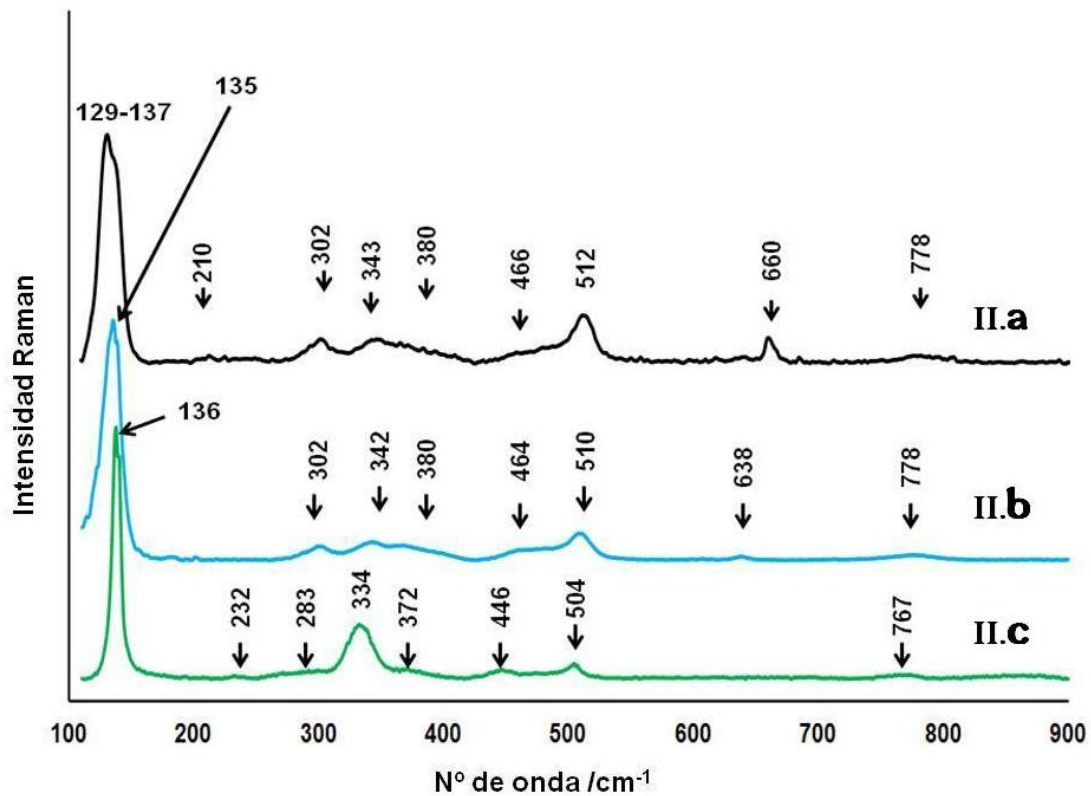


Figura 27. Espectros Raman obtenidos en el pigmento de antimonato de plomo y estaño ($\text{Pb}_2(\text{Sn}_z\text{Sb}_{2-z})\text{O}_{7-z/2}$) sintetizado siguiendo la receta 2: II.a) y II.b) son identificados como el óxido de plomo, estaño, antimonio y sílice con o sin rosiaita respectivamente; el espectro II.c) se ha identificado como el óxido de plomo, estaño y antimonio sin sílice.

Por otro lado, en las zonas blancas ha sido detectada la posible presencia de α -alúmina ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$),^[124] cuyo espectro Raman (figura 28) presenta un doblete localizado en 1361 y 1390 cm^{-1} . La alúmina podría estar asociada como impureza a la sílice utilizada en el proceso de manufactura del pigmento.

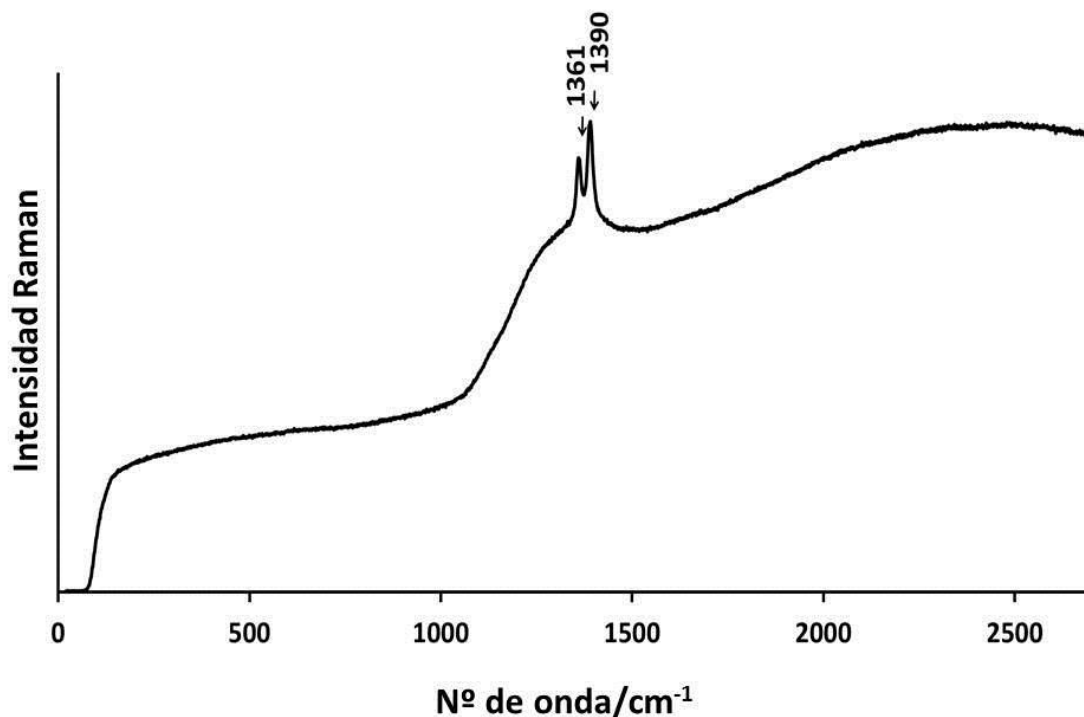


Figura 28. Espectro Raman de la alúmina obtenido con láser rojo de He-Ne (632.8 nm) encontrada en la muestra obtenida con la receta histórica nº 2.

Los espectros correspondientes al análisis con espectroscopia Raman del pigmento obtenido siguiendo la receta histórica de síntesis nº 3 son mostrados en la figura 29. En este caso, únicamente se ha podido reconocer el espectro III.a como el triple óxido de plomo, estaño y antimonio sin sílice.^[76,104] En cambio, no se conoce a que es debida la banda localizada en 156 cm^{-1} de los espectros III.b y III.c. También se puede observar la ausencia de la forma estructural de la rosaita (PbSb_2O_6).

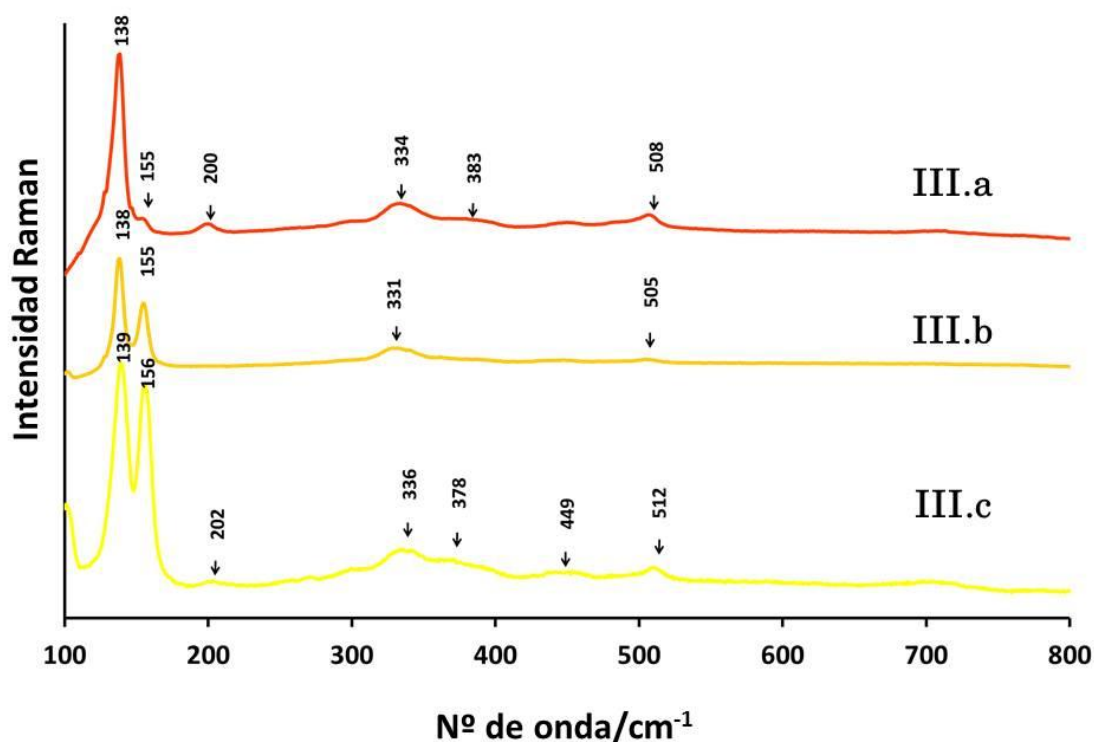


Figura 29. Espectros Raman obtenidos en el pigmento de referencia sintetizado siguiendo la receta 3: III.a) zona amarillo; III.b) zona amarillo-naranja; III.c) zona amarilla.

2.1.3 Ourrencias notables del óxido ternario de plomo, estaño y antimonio con/sin sílice como pigmento amarillo.

Como ya se ha comentado anteriormente, el antimoniato de plomo y el óxido ternario de plomo, estaño y antimonio han sido confundidos a lo largo de la Historia y sólo a partir del año 1998 el óxido ternario pudo ser identificado y caracterizado atómicamente con SEM-EDS (Microscopía electrónica de barrido-espectrómetro de energía dispersiva de rayos X) de forma inequívoca en piezas artísticas por A. Roy y B. H. Berrie. Estos autores fueron los pioneros en demostrar científicamente la utilización del óxido ternario de plomo, estaño y antimonio en pintura italiana del siglo XVII.^[67] Este pigmento fue caracterizado e identificado molecularmente por primera vez por miembros del Grupo de Comunicaciones Ópticas de la UPC en colaboración con el

Museu Frederic Marès vez en pintura y cerámica renacentista y barroca con espectroscopia Raman.^[75-78]

La utilización del pigmento amarillo compuesto por el óxido ternario de plomo, estaño y antimonio (eventualmente con sílice) se remonta al período comprendido entre los siglos II a.c. al siglo V d.c al haber sido identificado con las técnicas de espectroscopia micro-Raman, micro-fluorescencia de rayos X (μ XRF) y difracción de rayos X (XRD) por S. Lahlil et al. en teselas de mosaico y cuentas de collar Romanas. A su vez, estos mismos autores identificaron este pigmento en vidrios procedentes de Nevers (Francia) del siglo XVIII d.c y concluyeron que, en el caso de las piezas vidriadas de Nevers, se utilizó un proceso de producción del pigmento más controlado que en el caso de los piezas vidriadas Romanas.^[68] P.Hoffmann también identificó mediante las técnicas de fluorescencia de rayos X y difracción de rayos X este óxido ternario en cuentas vidriadas de los siglos IV-VII d.c. procedentes de tumbas en Alemania, Suiza, Francia y Países Bajos.^[125]

El resurgimiento de este pigmento, y por lo tanto, la continuación de su línea temporal está definida, en primer lugar, por algunos manuscritos italianos que recolectan diferentes recetas históricas para su preparación y su aplicación en el vidrio y la cerámica. Algunos de estos recetarios son: el tratado de Vannoccio Biringuccio titulado *Pirotechnia*, El tratado de Cipriano Piccolpasso titulado *Li tre libri dell'arte del Vasaio* (1548), el manuscrito de Valerio Mariani de Pesaro (de principios del siglo XVII), o el Recetario de la familia Darduin de Murano titulado *Secreti per far lo smalto et vetri color* (1644, pero basado en fuentes desde año 1523)^[78,102]

Por otro lado, la reconstrucción de la línea temporal de este óxido ternario viene determinada por su identificación en las obras de arte (cerámica y pintura) mediante diferentes técnicas científicas entre las que se encuentran, por ejemplo, la espectroscopia Raman (SR), la Difracción de rayos X (DRX), la Fluorescencia de rayos X (FRX), y la Microscopia electrónica de barrido-espectrómetro de energía dispersiva de rayos X (SEM-EDS).

Una relación de ceramistas y pintores que utilizaron este óxido ternario de plomo, estaño y antimonio como pigmento amarillo en sus obras se muestran en las tablas 2 y 3.

Ocurrencia Notable	Ceramista	Lugar geográfico
<i>Plato</i> ^[76]	Andrea Negrofonte (aprox. 1550)	Casteldurante (Italia)
<i>Albarelo</i> ^[76]	Domenego (1570-1580)	Venecia (Italia)
<i>Obras cerámicas y fragmento del Museo Bargello y el Museo del Louvre</i> ^[79]	taller de Luca della Robbia (s. XV-XVI)	Florenia y Faenza (Italia)
<i>Platos La Carità, Istoriato II, Istoriato IV, Putto con Trofei</i> ^[80]	lustradas por Giorgio Andreoli (siglo XVI)	
<i>Plato De Hercule et Deianira</i> ^[80]	lustrada por Giorgio Andreoli y decoradas por Francesco Xanto Avelli (siglo XVI)	Arezzo (Italia)
<i>Azulejos de la iglesia S. Maria Nuova, y la Capilla Rocca Paolina</i> ^[80]	Giacomo Mancini (siglo XVI)	Deruta (Italia)
<i>Azulejos panel Jerico y panel Pulpito del Monastery of Tibães</i> ^[120]	siglo XVII	Norte de Portugal
<i>Azulejo de La Ciudadela, Arge</i> ^[126]	siglo XVI (1516)	Argel (Algeria)

Tabla 2. Ocurrencias notables en cuanto a objetos cerámicos en las que se ha identificado el óxido ternario (eventualmente con sílice) de plomo estaño y antimonio.

Ocurrencia Notable	Pintor	Época
<i>El interprete de laúd</i> ^[67]	O. Gentileschi	aprox. 1610
<i>Sta. Cecilia y un Angel</i> ^[67]	O. Gentileschi y G. Lanfranco	1617-1624
<i>La crianza de Baco, Céfalo y Aurora, Adoración de los pastores y La Anunciación.</i> ^[67]	Nicolás Poussin	aprox. 1627, 1627-1630, 1634, 1657 respectivamente.

<i>La Sagrada Familia en los escalones.</i> ^[67]	Círculo de Poussin	ambos del siglo XVII
<i>Infancia de Baco</i> ^[217]	Círculo Nicolás Chaperón	siglo XVII
<i>Paisaje con Mercurio y el leñador deshonesto</i> ^[67]	Salvator Rosa	después de 1649
<i>Puerto con la Embarcación de la Reina de Saba</i> ^[67]	Claude	1648
<i>La Virgen y el Niño abrazándose</i> ^[67]	Sassoferratto	1660-1685
<i>La estigmatización de San Francisco de Asis</i> ^[78]	Anónimo	siglo XVII
<i>La entrada de Cristo en Jerusalem</i> ^[78]	Luca Giordano	aprox. 1665
<i>Lot y sus hijas</i> ^[80]	Giovanni Battista Langetti	1666-1667
	Jan van Huysum ^[101]	siglo XVII
<i>Chica con bowl de fruta</i> ^[102]	Tiziano?	1555
	Jan Huchtenberg? ^[101]	1718-1733
<i>Retrato de una mujer joven con flores</i> ^[100]	J. B. Lampi joven	1775-1837
<i>Retrato de una chica joven con turbante oriental</i> ^[100]	Friedrich Amerling	1825-1830
<i>Calvario, Interceptación V y VI (Monasterio Franciscano en Kadaň, República Checa)</i> ^[100]	Anónimo	después de 1770
	Velázquez ^[78]	1630-1650

Tabla 3. Ocurrencias notables en cuanto a pintura (mural u óleo sobre lienzo) en las que se ha identificado el óxido ternario (con/sin sílice) de plomo estaño y antimonio.

La figura 30 muestra una representación de la distribución geográfica de las diferentes ocurrencias notables del pigmento amarillo compuesto por el óxido ternario de plomo, estaño y antimonio (eventualmente con sílice).



Figura 30. Localización geográfica de las ocurrencias notables (vidrio, cerámica y pintura) del pigmento óxido de plomo, estaño y antimonio (eventualmente con sílice).

2.2 Estudio comparativo geográfico y temporal de la pigmentación amarilla en cerámicas de los siglos XVI y XVII.

Una vez caracterizados los pigmentos de referencia históricos se ha podido realizar el análisis directo de zonas de diferente tonalidad cromática (desde amarillo pálido hasta el naranja oscuro) de un total de 9 objetos cerámicos patrimoniales. Todos ellos pertenecen al Museo de Cerámica de Barcelona y 8 de las cerámicas proceden de centros de producción tanto españoles, concretamente, de Talavera de la Reina y Barcelona, como italianos, en particular, de Pésaro, Montelupo y Deruta. Estas piezas cerámicas han sido clasificadas como un tipo de cerámica denominada “mayólica” y han sido ejecutadas en un período de tiempo comprendido entre los

siglos XVI y XVII. Como caso excepcional, también se ha investigado la pigmentación amarilla de un bote datado en el siglo X (período Califal) procedente del Norte de África de la colección *Cerámica Al-Andalus y Mudéjar*.

En esta sección, primeramente, se presentan y describen brevemente los objetos cerámicos analizados según el centro de producción cerámica al que pertenecen. En segundo lugar, la exposición y correspondiente comparativa espectral y geográfica de los resultados experimentales obtenidos se presenta en función de la cronología de las cerámicas.

2.2.1 Centros de producción cerámica españoles: Talavera de la Reina y Barcelona

2.2.1.1 Talavera de la Reina

En la época del Renacimiento, la industria de la cerámica española sufrió un gran crecimiento gracias al intercambio cultural, político y comercial entre España e Italia. Como consecuencia de este hecho existió una estrecha relación entre los artistas de ambos países y se desarrollaron estilos decorativos diferentes en la manufactura de los productos cerámicos españoles.^[128] En particular, a mediados del siglo XVI, las cerámicas talaveranas tuvieron una gran influencia tanto por parte de ceramistas italianos como flamencos.^[128,129] Entre estos ceramistas destacan, por ejemplo, Niculoso Pisano, el cual, introdujo en Sevilla en el año 1503 la denominada cerámica “pintada” renacentista;^[128] Orazio Fontana ceramista italiano afincado en Urbino y entre cuyos clientes destacaban Carlos I y Felipe II, o Jan Floris que trabajó en Plasencia, Madrid y El Pardo como maestro azulejero a mediados del siglo XVI e instaló su taller en Talavera en el año 1562.^[128-130] Además, algunos datos históricos ratifican la existencia de conexiones entre los ceramistas de diferentes centros de producción españoles o italo-flamencos. Por ejemplo, el alfarero sevillano Gerónimo Montero fue a Talavera en el 1566 recomendado por Felipe II, o Francisco Andrés, de origen flamenco, quién se comprometió con Roque Hernández, alfarero ollero sevillano, en el año 1561 a enseñarle los “colores de los azulejos de Pisa” a cambio de utilizar sus hornos.^[128,131]

Uno de los objetos cerámicos analizados, concretamente, un bote de farmacia del siglo XVI (figura 31) puede clasificarse dentro de la serie decorativa de cerámica denominada ferronerías^[132] introducida en España por el ceramista flamenco Jan Floris a partir del año 1560.^[128] Los motivos decorativos característicos de este estilo pretenden imitar los trabajos en hierro o cuero, y alternan diferentes vidriados de color ocre, naranja, amarillo, verde, azul y negro. Estos motivos renacentistas fueron introducidos en Flandes entre 1540-1550 por dos grabadores, Cornelis Bos y Cornelis Floris (hermano de Jan Floris), y los alfareros de Amberes, sucesores de Guido Andries, convirtieron este estilo decorativo en una “marca distintiva” de los talleres flamencos.^[133]



Figura 31. Bote de farmacia, serie ferronerías, siglo XVI, Talavera de la Reina.

El segundo objeto cerámico analizado (figura 32), también procedente de Talavera de la Reina, data de la segunda mitad del siglo XVI. Se trata de una botella de loza policromada con motivos florales decorados en tonos azules, amarillos y verdes. Aunque la policromía española era más austera que la italiana, cada centro regional tenía su estilo propio y característico.^[128]



Figura 32. Botella, s.XVI, Talavera de la Reina.

Otras de las series estilísticas con influencia italo-flamenca que destacaron en el siglo XVII entre la producción cerámica de Talavera de la Reina son las denominadas series *heráldicas* y *tricolor*.^[134] Entre estas series se puede encontrar el plato mostrado en la figura 33. La serie tricolor se caracteriza por utilizar, entre otras cosas, el color azul para rellenar los motivos junto con rayados en color naranja.^[133,135] El alto porcentaje de representaciones de escudos de armas en la loza manufacturada en

Talavera de la Reina en el siglo XVII, como es el caso del escudo representado en la figura 33, proporcionó la designación de serie heráldica a este tipo de cerámicas.^[134] En este caso, el escudo de armas perteneciente al plato policromado analizado no se ha podido identificar. Es de forma rectangular con base arqueada. Esta morfología es típica de escudos tanto españoles, como flamencos, portugueses o austríacos.^[136] El escudo está coronado en su parte superior con un yelmo con tres rejillas y plumas queriendo representar el símbolo de un caballero. Sobre este yelmo, un águila está extendiendo las alas.

En cuanto a los motivos de armas del escudo, en el plato se representan: una torre, un águila con las ala caídas, un perro encadenado a un árbol, una barra o aspa cuyo extremo entra en la boca de dos serpientes y una cruz con sus vértices acabados en una flor de lis. Esta cruz, a su vez, está rodeada por cuatro flores de lis. El elemento central (escudo) está rodeado de elementos florales.



Figura 33. Plato policromado, serie heráldica-tricolor, siglo XVII, Talavera de la Reina.

2.2.1.2 **Barcelona**

Durante las épocas renacentista y barroca, Barcelona también fue uno de los centros de producción cerámica que recibía influencia tanto de Talavera como de Italia adaptándolas para el desarrollo de un estilo propio.^[128] Procedentes de centros de producción de la provincia de Barcelona se ha analizado la decoración amarilla de dos conjuntos de azulejos. La figura 34 muestra un fragmento formado por dos azulejos policromados que pertenecen a un panel de la llamada “sala nova” del Palau de la Generalitat de Catalunya localizado en Barcelona. Este panel de azulejos fue encomendado en 1596 al azulejero talaverano Lorenzo de Madrid, recién llegado a Cataluña en esa fecha y establecido en Manresa (Barcelona).^[137,138] El fragmento de azulejos mostrado en la figura 34 perteneciente al Museo de Cerámica de Barcelona está atribuido a este azulejero talaverano.

El segundo conjunto de azulejos policromados investigado (figura 35) trata de un fragmento formado por cuatro azulejos iguales, pertenecientes a la serie llamada “punta de diamante” y son del siglo XVII. Esta serie junto con, por ejemplo, la serie denominada “hoja de ancanto” proliferan tras la influencia renacentista en la cerámica de Cataluña.^[139]

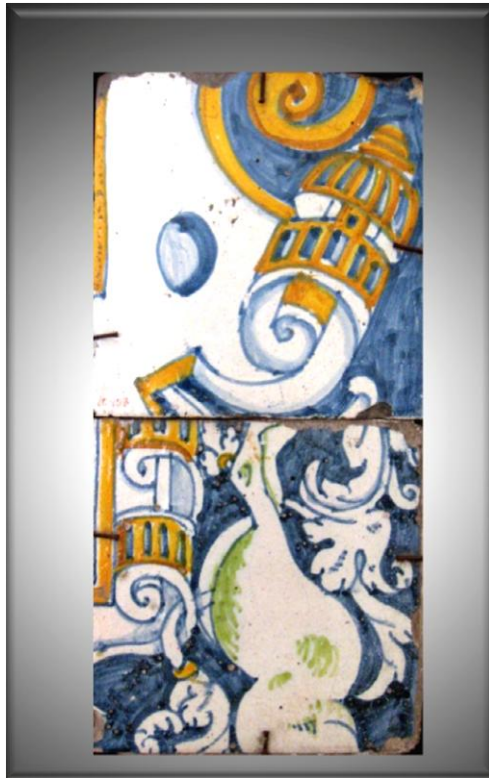


Figura 34. Fragmento de 2 azulejos pertenecientes a la "sala nova" del Palau de la Generalitat de Catalunya, siglo XVI, Barcelona.



Figura 35. Panel de cuatro azulejos policromados, serie punta de diamante, siglo XVII, Barcelona.

2.2.2 Cerámicas de centros de producción italianos: Pésaro, Montelupo y Deruta.

2.2.2.1 Pésaro

A partir del siglo XIV se empezó a desarrollar en Italia una industria cerámica de gran calidad. Pésaro fue uno de los focos de producción más importantes de la cerámica italiana renacentista, junto con Urbino y Casteldurante entre otros. La figura 36 muestra una botella policromada del siglo XVI perteneciente a este centro de producción. El motivo principal de su decoración es un escudo coronado que se ha podido identificar como el escudo de la familia Mendoza, una de las familias más influyentes en la introducción del Renacimiento en España. El escudo está acompañado de motivos denominados *grutescos*. El grutesco era un motivo renacentista que podía integrar elementos vegetales, animales o mitológicos como, por ejemplo, es el caso de las sirenas que flanquean el escudo representado en la botella.

El escudo se ha podido relacionar con la familia Mendoza mediante la comparación de este con otro igual (exceptuando la corona y las sirenas) que pertenece a una serie heráldica de azulejos datada en el primer tercio del siglo XVI y conservados actualmente en el Instituto Valencia de Don Juan, en Madrid^[140] (figura 37). Destacar que se trata de una cerámica italiana con un escudo español, lo cual demuestra que los maestros ceramistas establecían puntos de conexión entre Italia y España.



Figura 36. Botella policromada, siglo XVI, Pésaro.



Figura 37. Azulejo con el escudo de la familia Mendoza, S. XVI.

2.2.2.2 Montelupo

Montelupo llegó a ser famoso como centro de manufactura cerámica durante el Renacimiento.^[141] Sin embargo, una crisis económica europea afectó considerablemente a la producción de Montelupo a finales del siglo XVI. A partir de entonces, los ceramistas representaban temas decorativos más tradicionales y de la vida cotidiana en sus piezas. Por ejemplo, se representaban oficios, campesinos, arlequines y soldados. Además de la crisis económica, en el año 1630 Montelupo sufrió una epidemia de peste que afectó considerablemente al gremio alfarero.^[142] Así mismo, se vieron afectadas las materias primas y la calidad de los pigmentos, especialmente, los amarillos y naranjas, que junto con el azul componían la paleta pictórica de los ceramistas. La figura 38 muestra un plato policromado de este centro de producción del siglo XVII, cuya pigmentación amarilla ha sido analizada en la presente Tesis. La ilustración representa un soldado sosteniendo una espada en cada mano y un paisaje de fondo.



Figura 38. Plato policromado, siglo XVII, Montelupo.

2.2.2.3 Deruta

Por último, también se ha analizado una salvilla (bandeja para las copas o tazas) de principios del siglo XVII (datado entre 1620-1630) procedente del centro de producción de Deruta (figura 39). El gran crecimiento económico del Renacimiento permitió el desarrollo de algunas ciudades italianas, como es el caso de Deruta, que se especializaron en la producción de cerámica. La mayor parte de las piezas de cerámica de la época son anónimas y son pocas las que permanecen firmadas o datadas. Uno de los ceramistas más importantes de Deruta fue Giacomo Mancini, el cual, estuvo en activo entre los años 1540 y 1570.^[143]



Figura 39. Salvilla policromada, siglo XVII (1620-1630), Deruta.

2.2.3 Repetibilidad espectral con respecto a la pigmentación amarilla en un mismo objeto cerámico.

En esta sección se exponen los resultados experimentales obtenidos al realizar el análisis directo de las zonas amarillas y naranjas de los 8 objetos cerámicos museísticos. Los espectros Raman obtenidos al realizar un mapeo analítico de las zonas de pigmentación amarilla se presentan siguiendo un orden cronológico. En primer lugar, se presentarán los resultados de los objetos de centros de producción tanto españoles como italianos del siglo XVI y, posteriormente, se presentan los objetos cerámicos del siglo XVII. Todos los espectros han sido comparados con los espectros Raman de los pigmentos de referencia obtenidos en la sección 2.1.2 de este capítulo, concretamente, con el espectro correspondiente al óxido ternario de plomo, estaño antimonio con sílice (figura 27, espectro IIb) y el espectro del óxido ternario con sílice y con rosiaita (figura 27, espectro IIa) para su correcta identificación. La figura 40 muestra una macrofotografía de los motivos principales de cada una de las piezas cerámicas.

Primeramente, en la figura 40.a se puede ver un detalle de uno de los medallones que presenta el albarello (Talavera de la Reina). Los espectros a, b y c de la figura 41 corresponden a diferentes zonas amarillas del albarello siguiendo una variación cromática de amarillo a naranja. Los tres espectros coinciden con el espectro de referencia del óxido ternario de plomo, estaño, antimonio con sílice (espectro d). Las pequeñas variaciones en cuanto a las intensidades relativas o desplazamiento frecuencial pueden ser debidas bien, a la heterogeneidad que presentan este tipo pigmentos o, bien, a la temperatura de cocción de las materias primas o bien a la temperatura de cocción a la que ha podido estar sometida la cerámica (una vez pintada) durante su proceso de decoración.

En segundo lugar, se muestra un detalle de los motivos circulares tanto de color azul como amarillo de una botella del siglo XVI procedente de Talavera de la Reina (figura 40.b). Las curvas a-f de la figura 42 corresponden a los espectros Raman obtenidos en diferentes puntos de tonalidad amarilla o naranja de la botella. Estos espectros se han comparado con el espectro del pigmento de referencia (curva g) y es clara la identificación del óxido cuaternario. En este caso se puede observar que existe

una posible correlación entre la intensidad de la banda Raman localizada a 127 cm^{-1} y la banda localizada entre $337\text{-}345\text{ cm}^{-1}$. A medida que la intensidad de la banda a 127 cm^{-1} disminuye se puede visualizar un desplazamiento frecuencial de la banda 345 cm^{-1} de aproximadamente 9 cm^{-1} . Esta correlación entre las dos bandas Raman, a su vez, está paralelamente relacionada con un desplazamiento de aproximadamente 5 cm^{-1} de la segunda banda que constituye el doblete. Estas diferencias espectrales parecen tener vinculación con la tonalidad (de amarillo a naranja) del pigmento, y pueden ser debidas tanto a la temperatura de cocción de las materias primas, de la cerámica o a la mezcla de diferentes sustancias químicas o cristalizaciones.



Figura 40. Detalle fotográfico de: a) y b) albarelo y botella, Talavera de la Reina, s. XVI respectivamente; c) azulejo, Barcelona, 1596; d) botella, Pésaro, s. XVI; e) plato heráldico, Talavera de la Reina, s. XVII; f) azulejo, Barcelona, s. XVII; g) plato policromado, Montelupo, s. XVII; h) salvilla, Deruta, s. XVII.

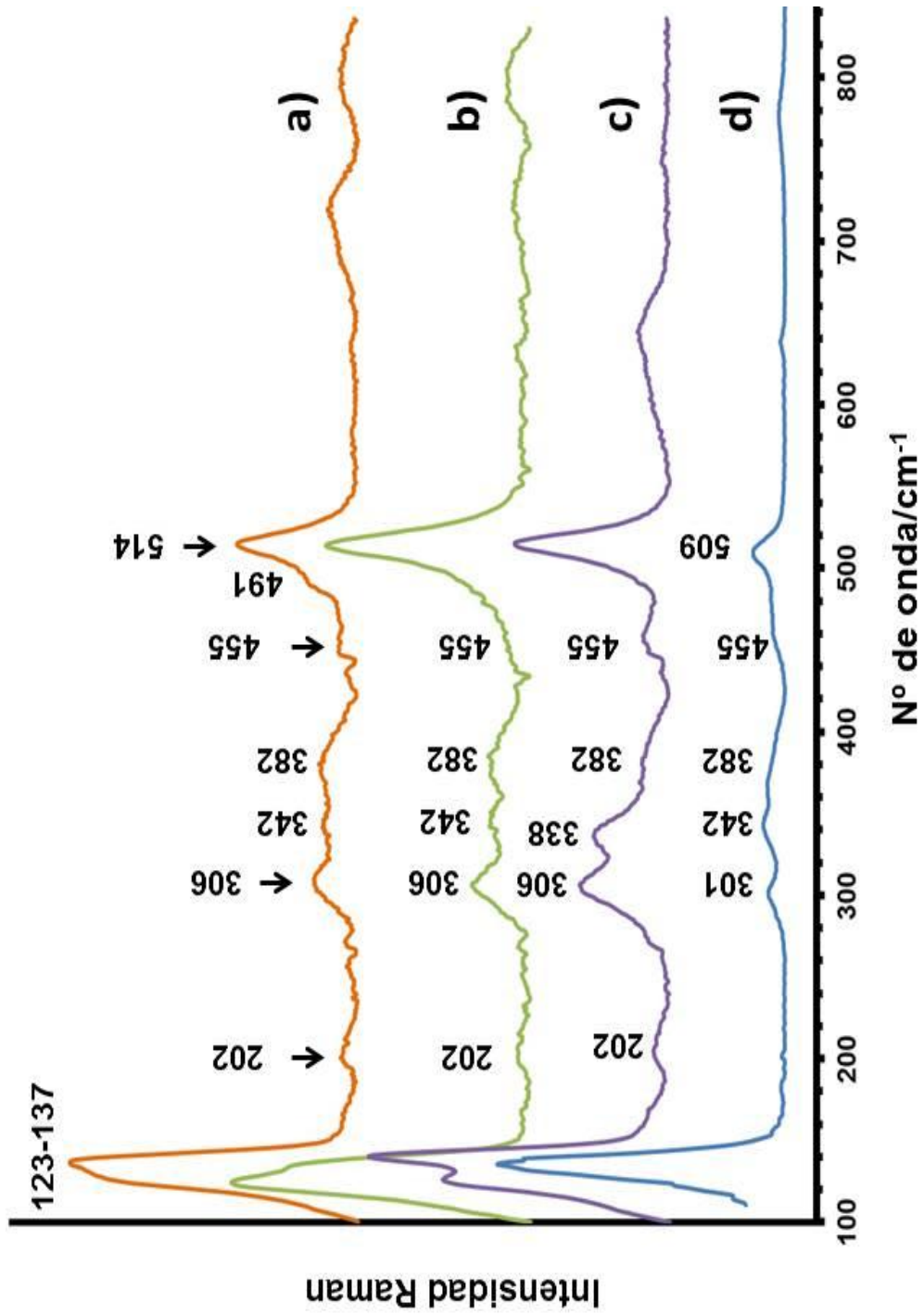


Figura 41. Espectros Raman de las zonas a) amarillo; b) amarillo-naranja y c) naranja del albarelo, s.XVI, Talavera de la Reina; d) espectro Raman del patrón de referencia óxido ternario de plomo, estaño y antimonio con sílice.

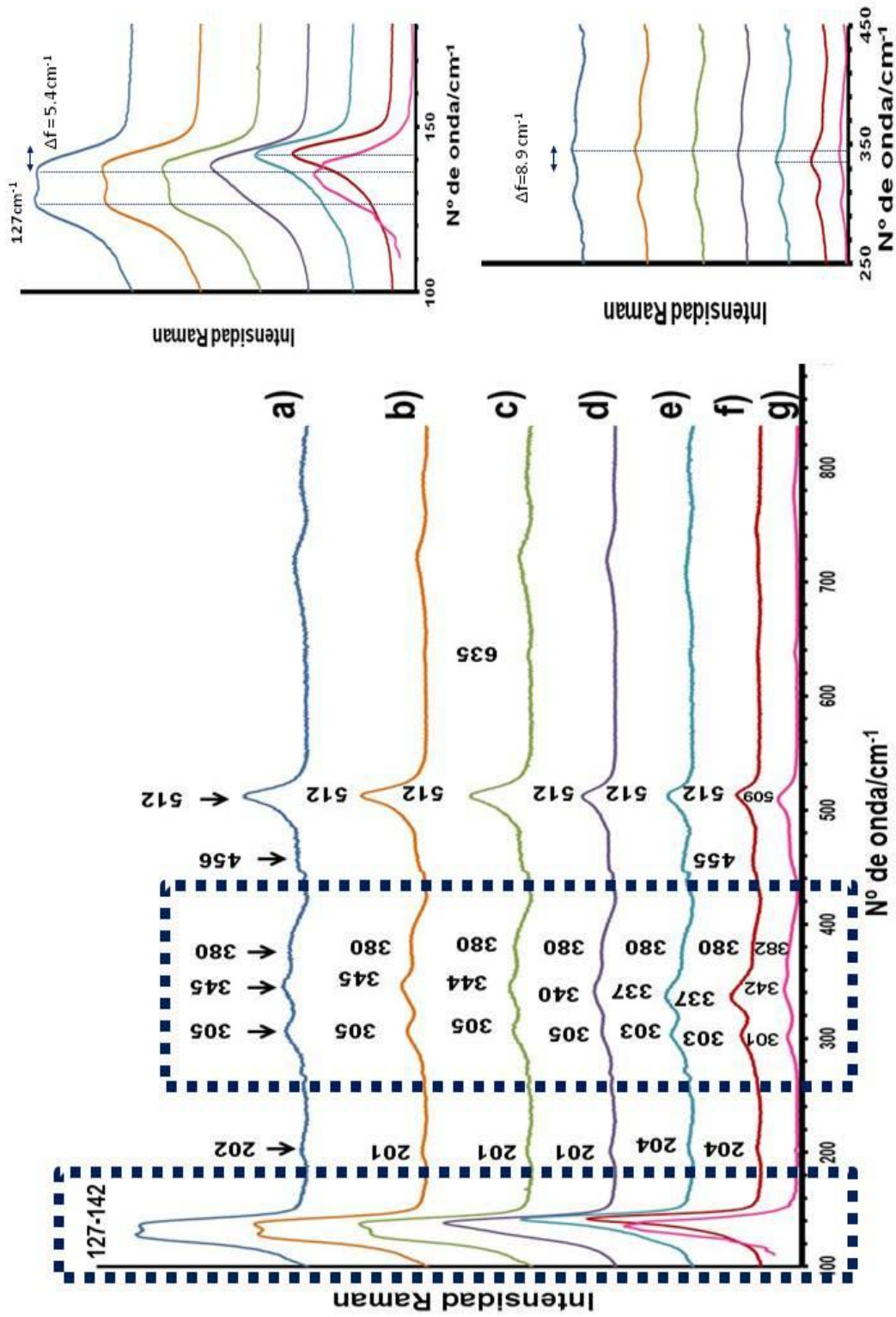


Figura 42. Espectros Raman de las zonas a) amarillo anaranjada; b) amarillo anaranjada; c) y d) amarillo anaranjada; e) y f) naranja de la botella, s.XVI, Talavera de la Reina; g) espectro Raman del patrón de referencia de óxido ternario de plomo, estaño y antimonio con sílice.

En tercer lugar, la figura 40.c muestra una macrofotografía de una sección del dibujo del set de dos azulejos, realizados por el ceramista Lorenzo de Madrid, que proceden del Palau de la Generalitat de Catalunya localizado en Barcelona. Por otro lado, la figura 43 muestra los espectros Raman de diferentes zonas de pigmentación amarillenta (curvas a, b y c) de este conjunto de azulejos. Los espectros obtenidos son comparados con los espectros Raman del pigmento de referencia, curvas d y e, compuesto por el óxido cuaternario de plomo, estaño, antimonio y sílice con/sin la forma estructural de la rosiaita (PbSb_2O_6) respectivamente. En los espectros a y b de esta figura, además de las bandas características del óxido cuaternario, se puede observar una banda Raman localizada a 464 cm^{-1} . Esta banda presenta mayor intensidad en el caso del espectro b y puede ser atribuida a la presencia de cuarzo (SiO_2).^[144]

Los espectros Raman obtenidos al analizar el escudo (figura 40.d) entre otras zonas amarillentas que decoran la botella procedente de Pésaro del siglo XVI, se han representado en la figura 44 (curvas a-d) y se han comparado con los correspondientes espectros de referencia (curvas e y f). En todos los casos se pueden observar las bandas Raman del óxido cuaternario y, concretamente, el espectro a de la figura 44 presenta una banda localizada aproximadamente a 669 cm^{-1} que es característica de la rosiaita.

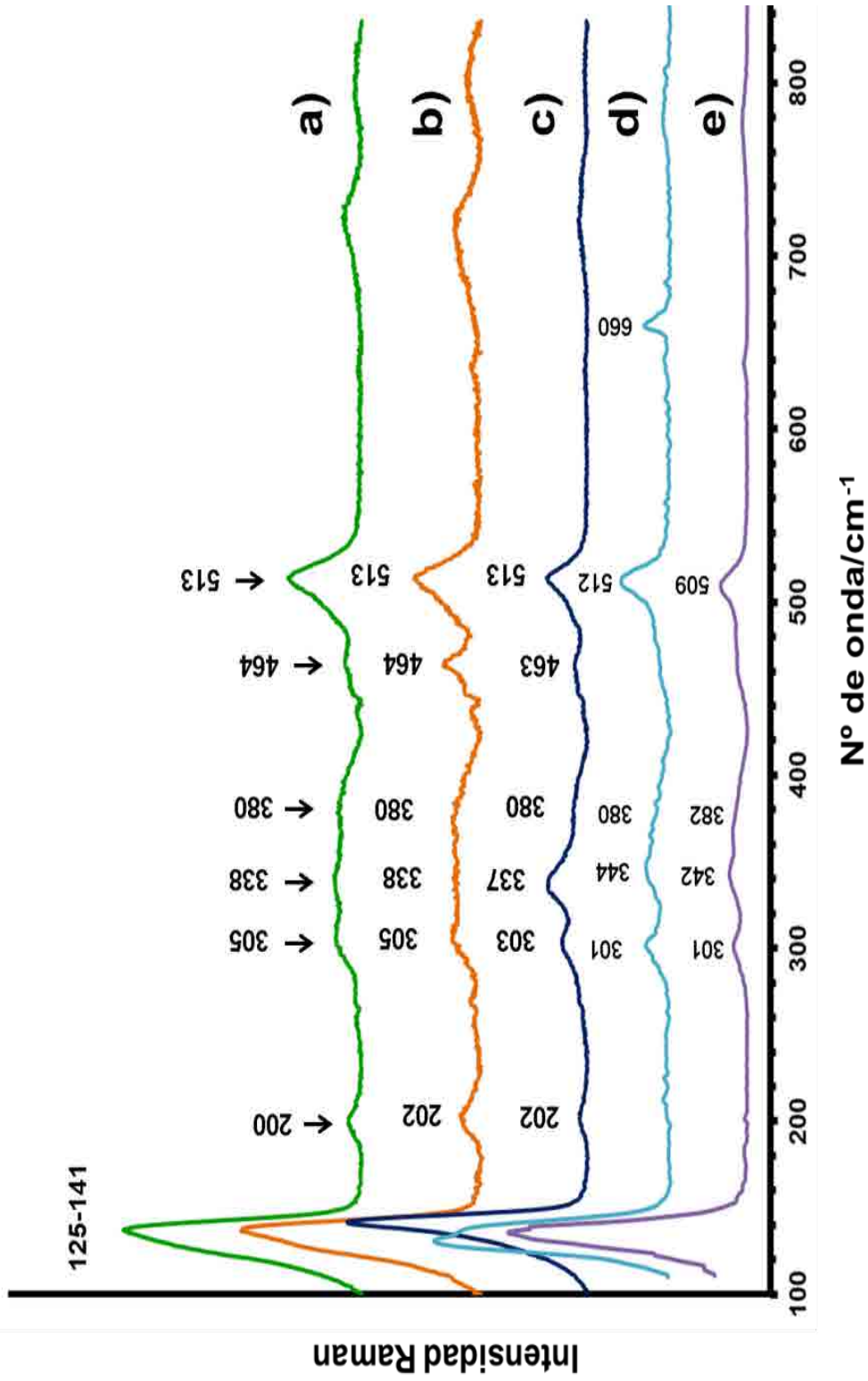


Figura 43. Espectros Raman de las zonas a) y b) amarilla; c) naranja del conjunto de azulejos, s. XVI, Barcelona; d) y e) del patrón de referencia del óxido ternario de plomo, estaño, antimonio y silice con/sin rosaita.

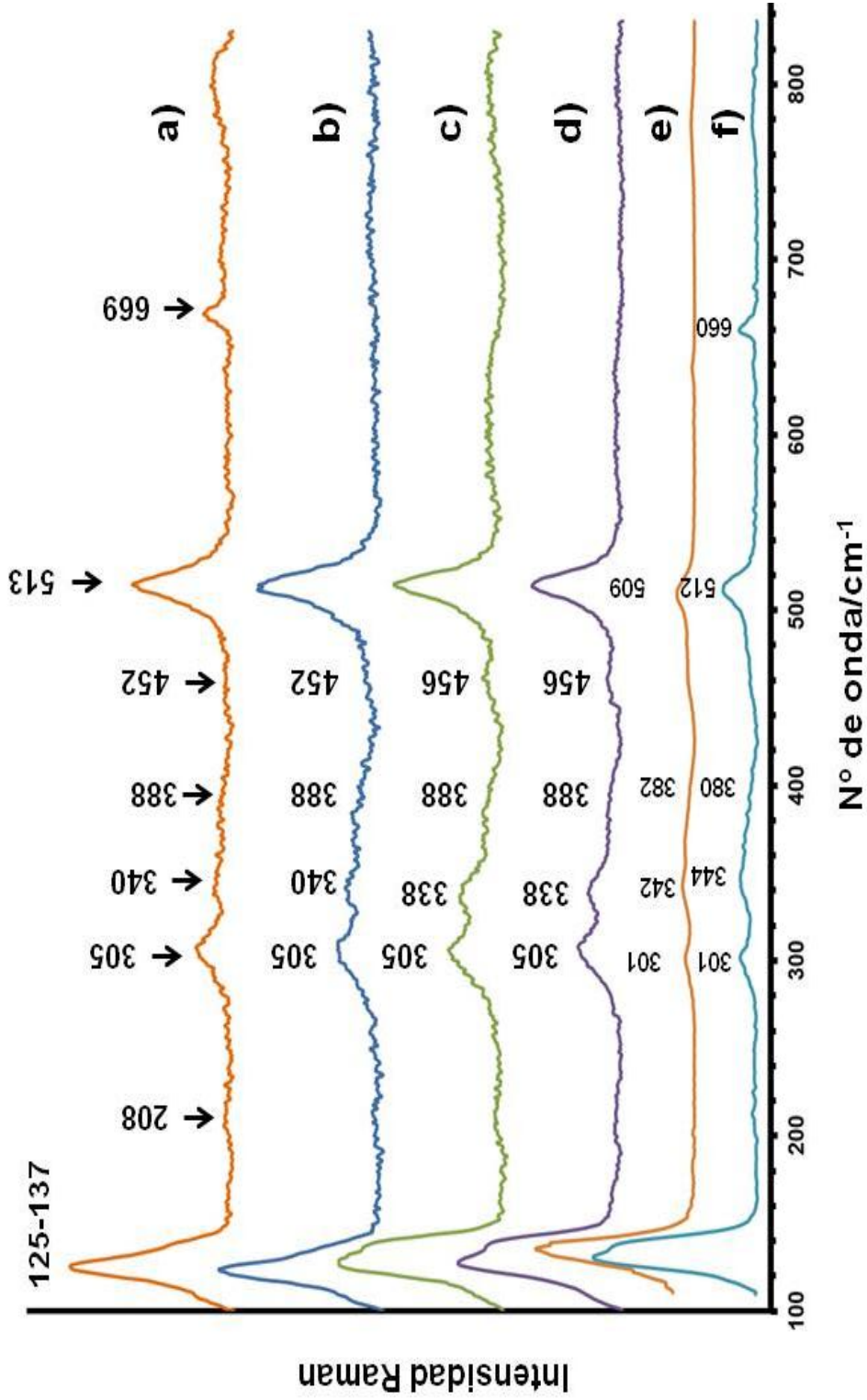


Figura 44. Espectros Raman obtenidos en diferentes puntos de tonalidad amarilla (curvas a), amarillo anaranjado (curvas b y c) y naranja (curvas d) de la botella italiana del s. XVI procedente de Pésaro; espectro Raman del patrón de referencia del óxido ternario de plomo, estaño y antimonio y sílice (con /sin rosaita, curvas e y f respectivamente).

En relación a las cerámicas del siglo XVII, en la figura 40 se pueden observar: un detalle del yelmo de caballero y el águila que decoran el plato heráldico procedente de Talavera de la Reina (figura 40.e), un detalle del motivo de punta de diamante del conjunto de azulejos procedente de Barcelona (figura 40.f), parte del paisaje que constituye la decoración del plato procedente de Montelupo (figura 40.g) y, por último, se presenta una macrofotografía del ángel central que decora la salvilla procedente de Deruta (figura 40.h). Las figuras 45, 46, 47 y 48 muestran los espectros Raman adquiridos en diferentes puntos amarillos y naranjas de cada una de las piezas cerámicas anteriormente mencionadas. Todos los resultados experimentales han sido comparados con los espectros de referencia correspondientes. En esta ocasión también es clara la identificación del pigmento constituido por el óxido cuaternario en todos los objetos analizados.

Con respecto a los espectros de las zonas amarillas y naranjas de la cerámica de Talavera de la Reina, en la curva d de la figura 45 se puede observar la banda Raman de intensidad débil localizada alrededor de 663 cm^{-1} atribuible a la forma hexagonal de la rosiaita. Por otro lado, los espectros b y c de la misma figura presentan una banda Raman de intensidad débil localizada aproximadamente a 635 cm^{-1} que puede atribuirse a la presencia de óxido de estaño (SnO_2).^[144, 145] En este caso, también en la figura 45 se observa una posible correlación entre la disminución de la intensidad de una de las bandas Raman que forma parte del doblete localizado entre $128\text{-}139\text{ cm}^{-1}$ y un desplazamiento aproximadamente de 8.6 cm^{-1} del máximo en intensidad correspondiente a la banda localizada entre 344 (zona amarilla) y 337 cm^{-1} (zona naranja). La banda localizada aproximadamente en 135 cm^{-1} (formando parte del doblete) también sufre un desplazamiento de unos 4 cm^{-1} al cambiar la tonalidad de amarillo a naranja del área analizada. Estas modificaciones espectrales también se observan en los casos de las cerámicas de Barcelona (figura 46) y Montelupo (figura 47) en un menor grado, sin embargo, en el caso de la cerámica procedente de Deruta (figura 48), esta posible relación entre las intensidades de las bandas Raman y los desplazamientos de sus respectivos máximos de intensidad no está tan clara.

La presencia de rosiata junto con las bandas Raman de óxido cuaternario también se puede observar en los espectros a, b y c de la figura 46 (Barcelona), y en el espectro a de la figura 48 (Deruta). En cambio, no hay ningún indicio de esta cristalización en los espectros obtenidos en el plato procedente de Montelupo.

En definitiva, al igual que en el caso de las cerámicas españolas e italianas del siglo XVI estas pequeñas diferencias espectrales, quizás, son debidas a la mezcla de diferentes sustancias químicas o estructuras cristalinas o bien a la temperatura de cocción empleada, especialmente, en las áreas de tonalidad amarillas.

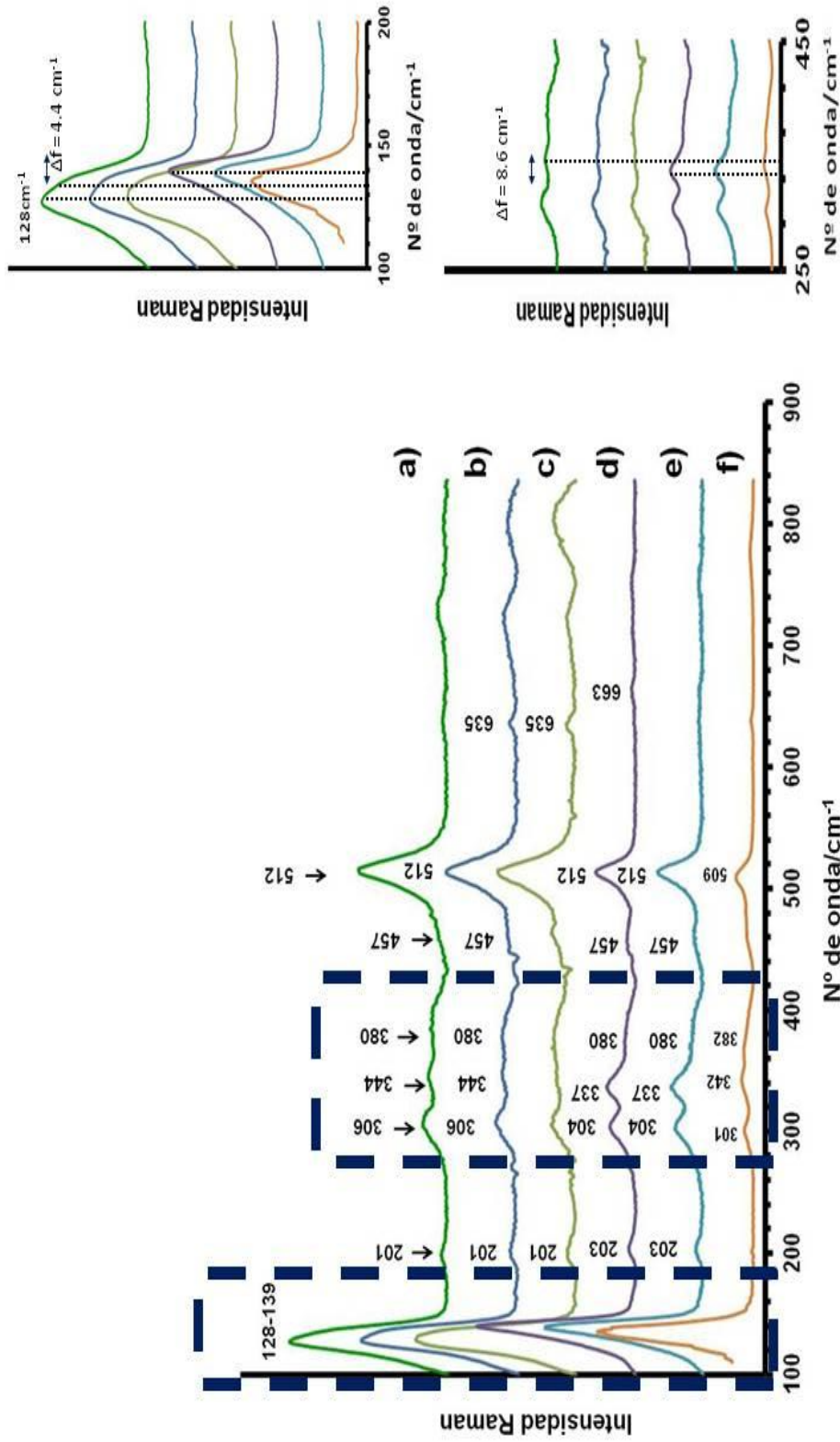


Figura 45. Espectros Raman obtenidos en diferentes puntos de tonalidad amarilla (curvas a, b y c) y naranja (curvas d y e) del plato heráldico español del s. XVII procedente de Talavera de la Reina; f) espectro Raman del patrón de referencia del óxido ternario de plomo, estaño y antimonio con silice.

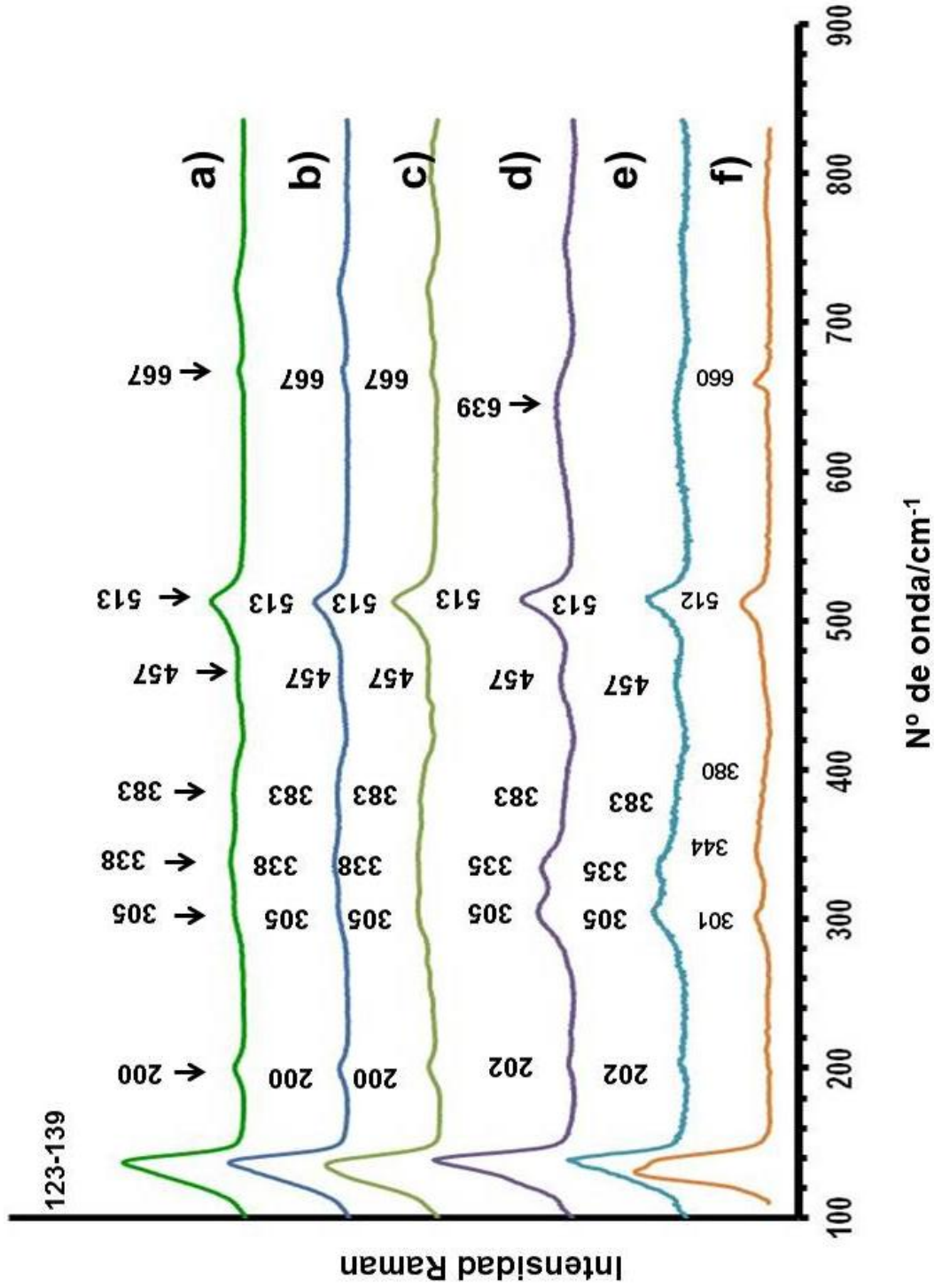


Figura 46. Espectros Raman obtenidos en diferentes puntos de tonalidad amarilla (curvas a, b y c) y naranja (curvas d y e) del conjunto de azulejos punta de diamante del s. XVII procedente de Barcelona; f) espectro Raman del patrón de referencia del óxido ternario de plomo, estaño y antimonio con sílice y rosaita.

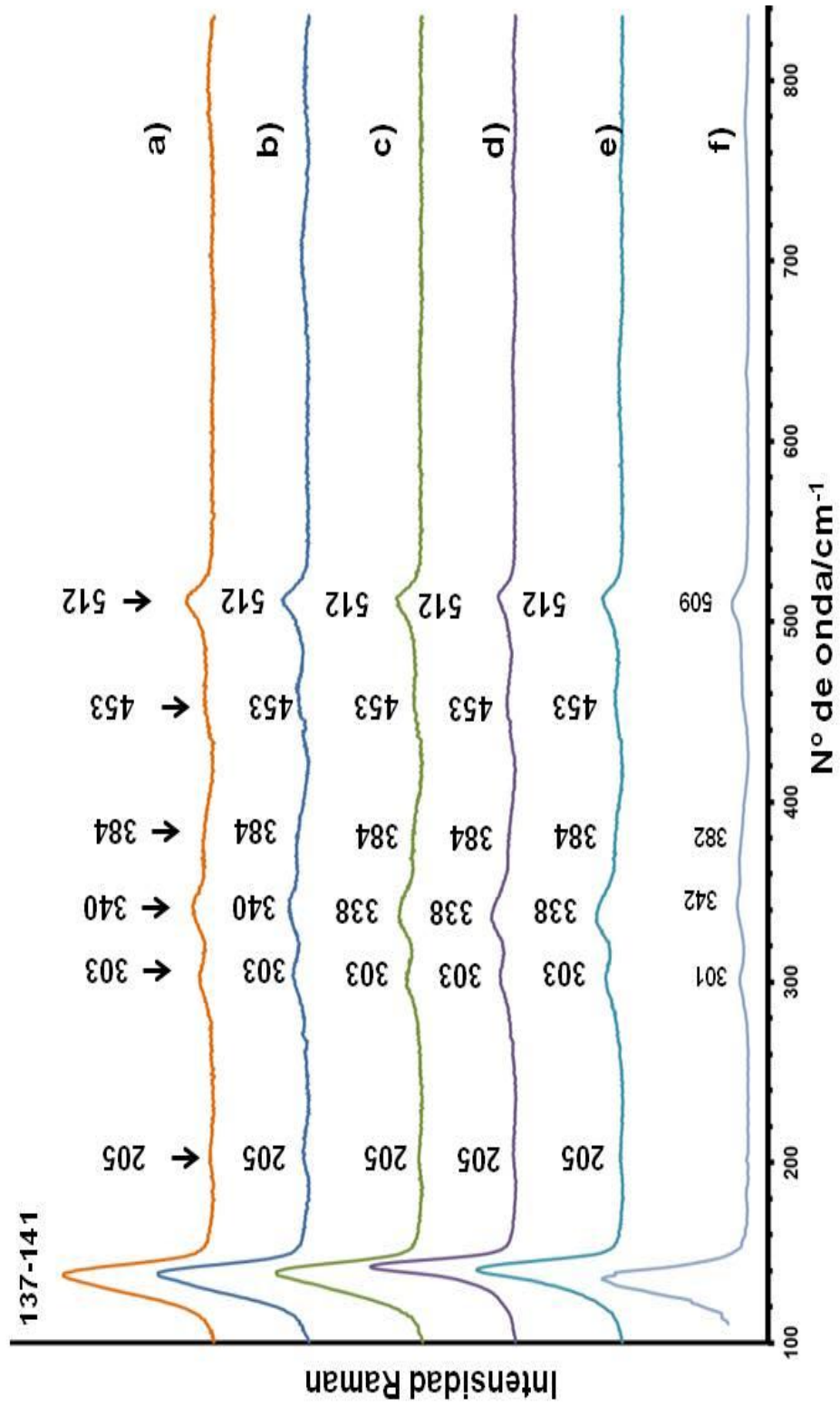


Figura 47. Espectros Raman obtenidos en diferentes puntos de tonalidad amarilla (curvas a y b) y naranja (curvas c, d y e) del plato italiano del s. XVII procedente de Montelupo; espectro Raman del patrón de referencia del óxido ternario de plomo, estaño y antimonio con sílice.

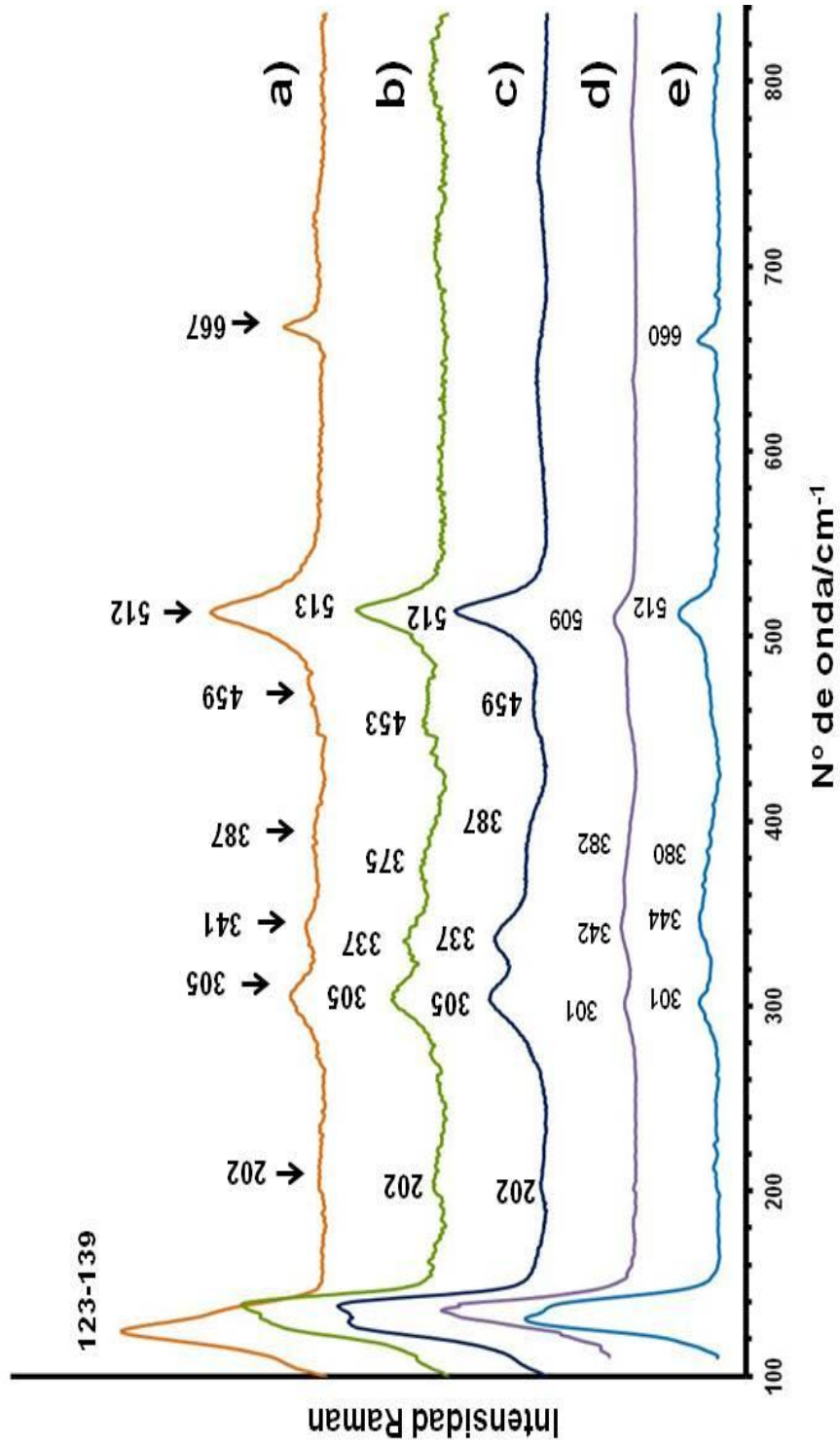


Figura 48. Espectros Raman obtenidos en diferentes puntos de tonalidad amarilla (curvas a) y naranja (curvas b y c) de la salvilla italiana del s. XVII procedente de Deruta; d) y e) espectro Raman del patrón de referencia del óxido cuaternario de plomo, estaño y antimonio con sílice (sin /con rosaita respectivamente).

2.3 Análisis con espectroscopia Raman de la pigmentación amarilla de un objeto cerámico del Norte de África del siglo X (período Califal).

Con el fin de extender el objetivo fundamental de este capítulo de la Tesis, excepcionalmente, se ha realizado una comparación molecular con espectroscopia Raman de la pigmentación amarilla de un objeto cerámico, en concreto, un bote procedente del Norte de África del siglo X (período Califal) con los objetos cerámicos renacentistas y barrocos analizados anteriormente. Este bote policromado, mostrado en la figura 49, también pertenece al Museo de Cerámica de Barcelona y forma parte de la colección denominada *Cerámica Al-Ándalus y Mudéjar*. Se trata de una pieza cerámica restaurada por el museo y presenta una paleta tricromada formada por los colores verde y amarillo sobre una capa blanquecina junto con unas líneas negras que definen el dibujo.

La cerámica califal es una cerámica vidriada. Una de las series de este tipo de cerámica se denomina “verde y morado” porque está decorada con óxido de cobre y óxido de manganeso, pigmentos responsables de este tipo de coloración. La técnica del vidriado utilizada en la producción de la cerámica califal se conoció en Egipto, fue retomada en el siglo VIII en Bagdad y se extendió a través del Norte de África hasta llegar a Al-Ándalus.^[128]



Figura 49. Bote califal tricromado de la colección Cerámica Al-Andalus y Mudejar, siglo X, Norte de África.

Los espectros Raman obtenidos en diferentes puntos amarillos localizados por toda la superficie original del bote califal (evitando las zonas restauradas) se muestran en la figura 50 (curvas a, b, c y d). Todos los espectros se han comparado con los espectros de referencia (curvas e y f) de la misma figura. Estos espectros corresponden al óxido cuaternario de plomo, estaño, antimonio y sílice ($\text{Pb}_2\text{SnSbO}_{6.5}$ en una matriz de sílice) con (espectro e) o sin (espectro f) rosiaita (PbSb_2O_6). El conjunto de bandas Raman, comunes en todos los espectros de la figura 50, formado por un doblete de intensidad fuerte entre $127\text{-}137\text{ cm}^{-1}$, las bandas de intensidad media comprendidas entre $300\text{-}400\text{ cm}^{-1}$, y la banda Raman a 513 cm^{-1} , es característico del compuesto

piroclórico $\text{Pb}_2\text{SnSbO}_{6.5}$ con sílice. En el espectro d de la misma figura, cabe resaltar la presencia de este pigmento más la forma estructural de la rosaita al presentar las bandas Raman alrededor de 206 y 667 cm^{-1} características de esta cristalización. La banda característica de la rosaita alrededor de 660 cm^{-1} también se puede observar en el espectro del pigmento de referencia (curva e). En los espectros a y d además se observa la presencia de una banda localizada en 464 cm^{-1} característica del cuarzo (SiO_2).^[144]

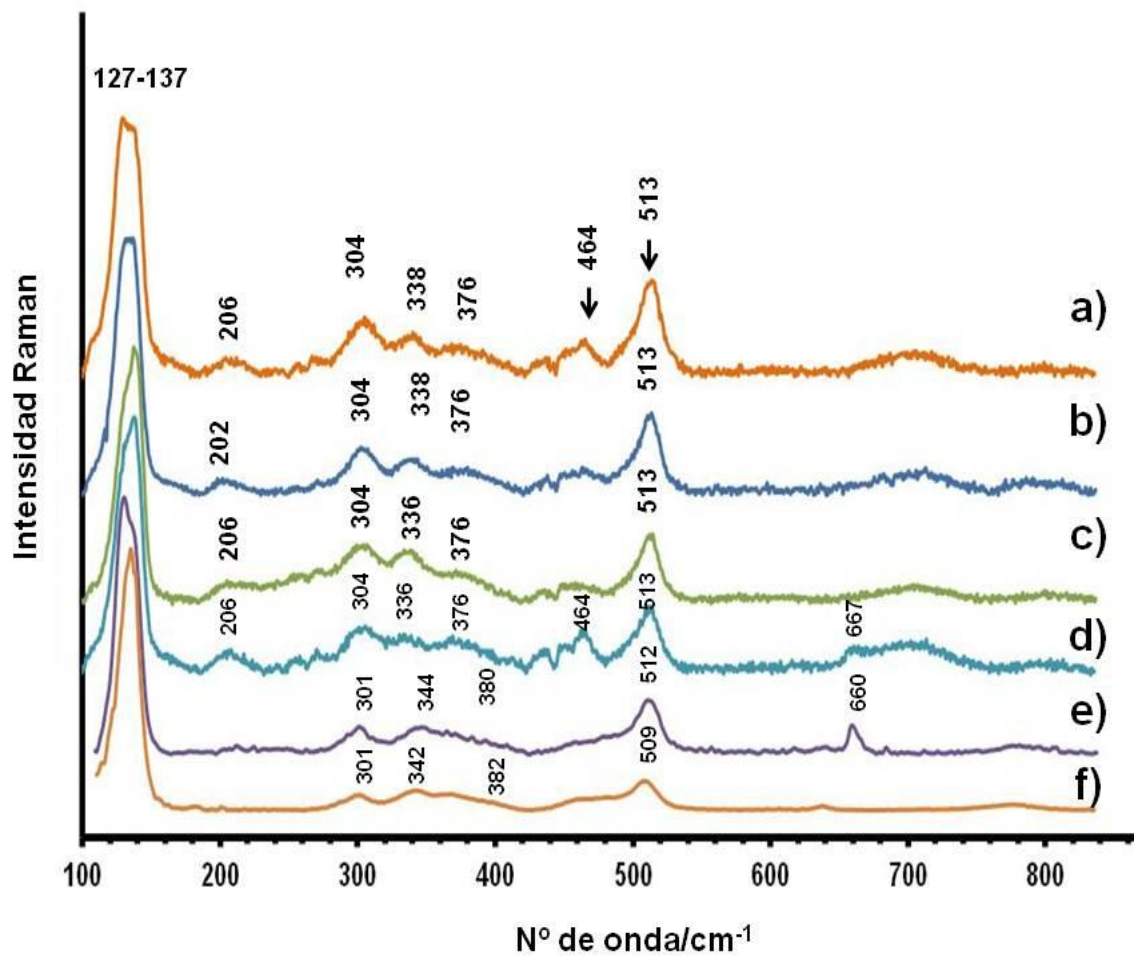


Figura 50. Espectros Raman obtenidos de las zonas de pigmentación amarilla del bote califal procedente del Norte de África (curvas a-d); e) y f) espectros Raman correspondientes al pigmento de referencia óxido cuaternario de plomo, estaño antimonio y sílice y con/sin rosaita respectivamente.

2.4 Comparativa espectral entre las cerámicas de los siglos X, XVI y XVII procedentes del Norte de África, España e Italia.

De acuerdo con el objetivo esencial de este capítulo de la Tesis doctoral la figura 51 muestra un resumen de los espectros obtenidos en las zonas de pigmentación amarilla y naranja de las cerámicas procedentes de los centros de producción del Norte de África, Italia (Pésaro, Montelupo y Deruta) y España (Talavera de la Reina y Barcelona). Cabe destacar la elevada similitud espectral encontrada. Es decir, se ha identificado el mismo pigmento, en concreto, un óxido cuaternario de plomo, estaño, antimonio y sílice, tanto en cerámicas de centros de producción de diferentes zonas geográficas (del norte de África, españoles e italianos) como de distinto siglo (siglos X, XVI y XVII) independientemente de la gran heterogeneidad y complejidad que presentan este tipo de pigmentos. Estos hallazgos evidencian que, quizás, los centros de producción, tanto españoles como italianos, adquirieron un conocimiento tecnológico acerca de la manufactura de estos pigmentos cuyo origen parece ser islámico. Por otro lado, en base a los resultados experimentales se pone de manifiesto que existía un elevado nivel de comunicación entre los ceramistas de zonas geográficas distantes en las épocas del Renacimiento y Barroco. Además, en la figura 51, también se puede observar la similitud espectral, no sólo en cuanto al desplazamiento frecuencial de las bandas Raman sino también en cuanto a sus correspondientes intensidades relativas. Esta similitud aumenta en las cerámicas de finales del s. XVI y del s. XVII con respecto a las cerámicas de los siglos X y XVI y puede interpretarse como que los ceramistas italianos y españoles alcanzaron un mayor control progresivamente con el paso del tiempo acerca del proceso tecnológico para la preparación de este pigmento.

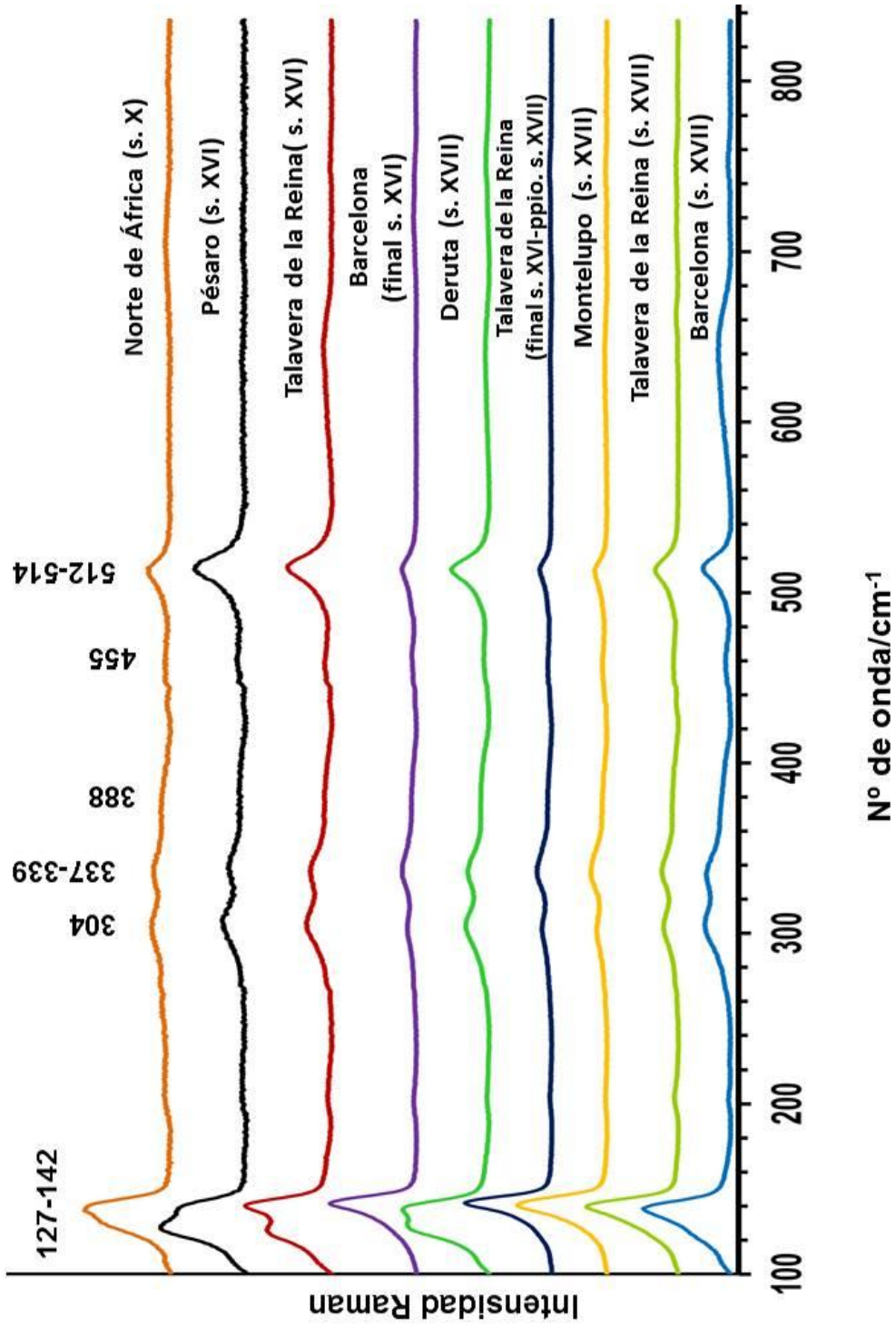


Figura 51. Compilación de espectros Raman obtenidos en la pigmentación amarilla y naranja de cerámicas españolas (procedentes de los centros de producción de Talavera de la Reina y Barcelona), italianas (procedentes de Pésaro, Deruta y Montelupo) y del norte de África ejecutadas entre los siglos X-XVII.

Sorprendentemente, el hecho de que se haya identificado molecularmente este óxido cuaternario en una cerámica califal plantea dos hipótesis:

a) Que los ceramistas árabes de la época Califal y los ceramistas españoles e italianos de las épocas del Renacimiento y del Barroco conocían y utilizaban las mismas materias primas en la preparación de estos pigmentos amarillos. Curiosamente, Al-Ándalus era un enclave minero en la época Califal para la obtención de los óxidos de plomo, estaño y antimonio entre otros. Por ejemplo, diferentes minas de plomo se localizaban en Cabra, Hornachuelos y Los Pedroches (Córdoba), Baza (Granada), Bellmunt (Tarragona) y Sierra de Cartagena (Murcia). Así mismo, la extracción de estaño provenía de minas situadas en las regiones de Ocsobona (Portugal), Extremadura y Lumbrales (Salamanca) y por otro lado, Marruecos, Lisboa y Jaén eran focos de explotación minera de antimonio (figura 52).^[146,147]



Figura 52. Localizaciones de explotación minera por parte de los musulmanes en la Península Ibérica (Al Andalus).^[146,147]

b) Al igual que existía un comercio de exportación e importación de los productos extraídos^[148,149] y un intercambio artístico entre los territorios islámicos^[150,151] (figura 53) cabe la posibilidad de que se difundiera el conocimiento tecnológico acerca de este tipo de pigmentos entre los ceramistas musulmanes. La imposibilidad de acceder a objetos cerámicos policromados con pigmentación amarilla cuya ejecución se sitúe comprendida entre los siglos X y XVI ha hecho inviable (por el momento) demostrar molecularmente esta segunda hipótesis.



Figura 53. Extensión del territorio islámico en el siglo X (período Califal)^[150]

En base a los resultados experimentales obtenidos en este capítulo de la Tesis, se propone una ruta de transferencia del conocimiento tecnológico para la manufactura de estos pigmentos amarillos compuestos por los óxidos de plomo, estaño y antimonio y sílice. La ruta propuesta (figura 54) nace en el norte de África y se extiende hasta Italia y el resto de Europa a través de la Península Ibérica. En este punto de la investigación, nacen nuevas cuestiones acerca de cuándo comenzó esta transferencia de información tecnológica, acerca de si es posible argumentar con datos empíricos la ruta propuesta en esta Tesis doctoral, así como, si es posible reconstruir la laguna histórica y temporal sobre la utilización de estos pigmentos comprendida entre los siglos X y XVI. Ante estas preguntas, se propone como línea futura de investigación, estudiar la pigmentación amarilla de cerámicas u objetos de vidrio hispanomusulmanes así como franceses e italianos de los siglos comprendidos entre los siglos X y XVI.



Figura 54. Ruta de transferencia del conocimiento tecnológico acerca de los pigmentos amarillos compuestos por los óxidos de plomo, estaño y antimonio.

3 Estudio teórico–experimental del espectro Raman de una mezcla de sustancias

Los pigmentos amarillos no estandarizados estudiados en el capítulo anterior, las mezclas pictóricas, los fármacos o, incluso, las conchas marinas son ejemplos de materiales heterogéneos o mezclas. En esta Tesis, el concepto de heterogeneidad se concibe como una agregación de sustancias de diversa naturaleza química cuya distribución espacial no es uniforme localmente (en relación a la zona irradiada por el láser). La idea fundamental que predomina en este capítulo es el estudio del espectro Raman de una mezcla desde un punto de vista tanto experimental como teórico.

La heterogeneidad composicional o estructural que puede presentar un material, bien sea artificial o natural, se manifiesta en un espectro Raman con la presencia de las bandas Raman propias de cada uno de sus constituyentes. Sin embargo, aunque es muy común el análisis de mezclas con espectroscopia Raman en el campo del arte, la interpretación de su correspondiente espectro Raman puede resultar altamente compleja como, por ejemplo, se ha podido demostrar en el caso de los pigmentos artificiales amarillos estudiados en el capítulo anterior.

En la primera sección del capítulo, se presentan las conchas marinas como un ejemplo de mezclas de origen natural. Las conchas son fósiles o vestigios arqueológicos^[152] que siempre han estado accesibles al ser humano, incluso, han sido utilizadas como materiales pictóricos por artistas a lo largo de la Historia. Por ejemplo, en Japón, al pigmento blanco procedente de conchas marinas se le denominaba *gofun*. El proceso de preparación del *gofun* envolvía la selección, molienda, pulverización y clasificación según el tamaño de partículas entre otros pasos. Resultaba más económico y menos tóxico que los blancos de metales pesados como, por ejemplo, el blanco de plomo y también servía como base de tintes como el índigo.^[153]

Por otro lado, se ha abordado la investigación del espectro de una mezcla desde una vertiente fundamentalmente teórica. En el análisis de una mezcla intervienen algunos factores físicos y químicos como, por ejemplo, fenómenos de

absorción/reflexión por parte de las partículas integrantes en el área del spot, el peso molecular, el número de moléculas de cada componente, el tamaño de grano de las partículas, el sistema de cristalización, el índice de refracción de cada material, entre otros muchos,^[83,84,154] que no concurren en el caso de analizar una sustancia que se encuentra aislada. Es decir, a igualdad de irradiación incidente, la energía, evidentemente, se distribuirá de forma diferente en una mezcla de sustancias que en el caso de una sustancia individual y, como consecuencia, este hecho se manifestará en el espectro Raman de la mezcla. Por este motivo, se han planteado cuestiones como cuál es la temperatura de la mezcla si los compuestos químicos aislados tienen una temperatura determinada, o si el espectro de una mezcla es exactamente igual a la suma ponderada de espectros individuales. Para lograr responder a estas preguntas se ha diseñado una estrategia a partir de la temperatura absoluta de la mezcla en el área efectiva de irradiación (temperatura absoluta local) y su relación con la temperatura absoluta local de los compuestos sin mezclar.

3.1 Estudio experimental de una mezcla natural. Análisis de conchas marinas.

Como cualquier tipo de muestra analizada, una concha marina se comporta como un material fotosensible a la irradiancia de la luz monocromática sobre su superficie y, debido al efecto Raman, la luz dispersada inelásticamente por la muestra es altamente específica de su composición química. Esto quiere decir que el espectro Raman adquirido de una concha marina (material heterogéneo) puede proporcionar información inequívoca acerca de los constituyentes que la conforman. El conocimiento de esta biofirma espectroscópica a través de un mapeo composicional o un estudio estratigráfico exhaustivo puede ayudar a interpretar posibles alteraciones químicas, modificaciones estructurales o la distribución superficial y/o transversal de los componentes en una concha.

Las conchas analizadas en esta sección provienen de colecciones privadas y han sido clasificadas comparándolas con bases de datos disponibles de especies marinas.^[155,156] En la figura 55 se puede ver una fotografía de cada uno de los especímenes. Se han analizado un total de tres conchas de la familia de los bivalvos,

concretamente, las especies denominadas *Acanthocardia tuberculata* (figura 55.a), *Spondylus americanus* (figura 55.b) y *Mytilus edulis* (figura 55.c).

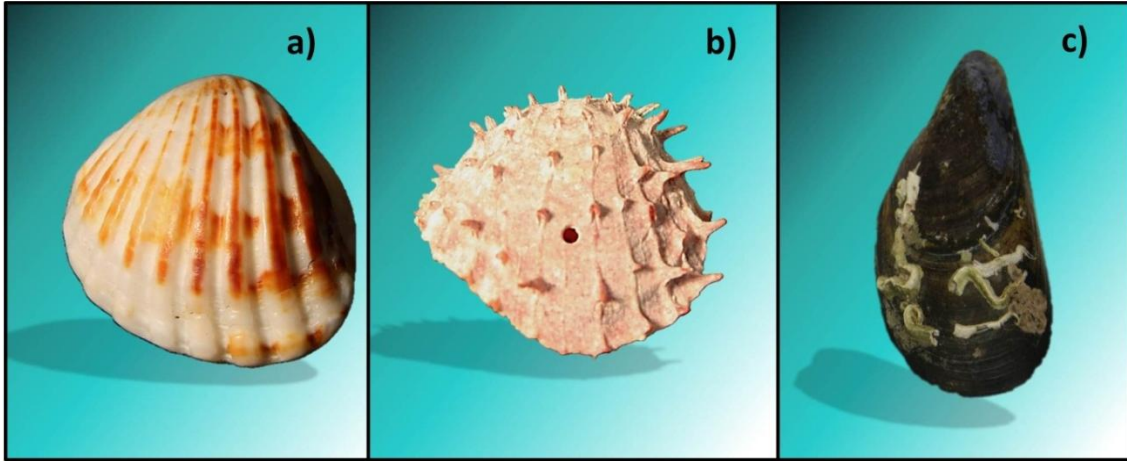


Figura 55. Fotografías de las especies marinas: a) *Acanthocardia tuberculata*; b) *Spondylus americanus*; c) *Mytilus edulis*.

Con el objetivo de conocer los diferentes materiales que forman cada una de las conchas, se ha llevado a cabo un mapeo superficial tanto de las zonas blancas (no coloreadas) que forman el sustrato biológico así como de las zonas pigmentadas de coloración marrón, violeta y azul. Además, se ha realizado un estudio estratigráfico de la sección transversal de cada concha.

3.1.1 Mapeo espacial de la superficie de las conchas marinas.

Se han analizado diferentes puntos distribuidos a lo largo de la superficie de cada una de las conchas marinas con espectroscopia Raman. Las figuras 56 y 57 muestran los espectros Raman obtenidos en las zonas correspondientes a los sustratos y a las zonas coloreadas de las tres conchas respectivamente. Todos los espectros de la figura 56 se han normalizado respecto a la banda fundamental y se han comparado con los espectros de referencia de dos formas cristalinas de carbonato cálcico, concretamente, calcita (CaCO_3 , trigonal) y aragonito (CaCO_3 , ortorrómbico). Estas dos cristalizaciones pueden ser diferenciadas con espectroscopia Raman^[157,158] ya que la calcita presenta

bandas localizadas en 155 (w), 280 (m), 710 (w) y 1085 (s) cm^{-1} (curva d de la figura 56), y el aragonito presenta bandas en 152 (m), 179 (w), 205 (m), 701 (w) y 1083 (s) cm^{-1} (curva e de la figura 56). El componente principal identificado que forma el sustrato de las tres conchas (curvas a, b y c de la figura 56) es la forma de carbonato cálcico aragonito.

Por otro lado, en las zonas coloreadas de tonalidad marrón, violeta y azul (figura 57), se han identificado unos pigmentos orgánicos de la familia denominada polienos. Se trata de compuestos con enlaces carbono-carbono simples y dobles alternados y conjugados cuya fórmula general es $R_1-(\text{HC}=\text{CH})_n-R_2$ donde N es el número de dobles enlaces conjugados^[159-162] y la naturaleza química de R_1 y R_2 actualmente no está del todo clara.^[160,162-164] Las bandas Raman fundamentales de estos compuestos químicos se encuentran localizadas entre los rangos espectrales 1090-1125 cm^{-1} asignadas al enlace (-C-C-) y 1470-1520 cm^{-1} asignadas al enlace (-C=C-).^[160,162-164] Las diferencias en los desplazamientos Raman de estas bandas pueden deberse al número de enlaces dobles conjugados de la cadena poliénica (longitud de la cadena)^[163] o a la asociación de estos compuestos orgánicos con otras moléculas, por ejemplo, proteínas o carbonatos cálcicos.^[160-162,164]

En la figura 57 también se puede observar que para el caso de la concha *Acanthocardia tuberculata* se ha identificado la forma de carbonato cálcico aragonito asociada con el pigmento marrón (curva d). En cambio, en el caso de las conchas *Mytilus edulis* y *Spondylus americanus* la forma de carbonato cálcico asociada con los pigmentos azul y violeta ha sido la calcita (curvas a y b). Además, cabe destacar que en el caso de la concha *Spondylus americanus* se han identificado las dos cristalizaciones de carbonato cálcico, tanto aragonito como calcita, en un mismo espectro Raman (figura 58) lo que quiere decir que ambas cristalizaciones coexisten en la misma concha.

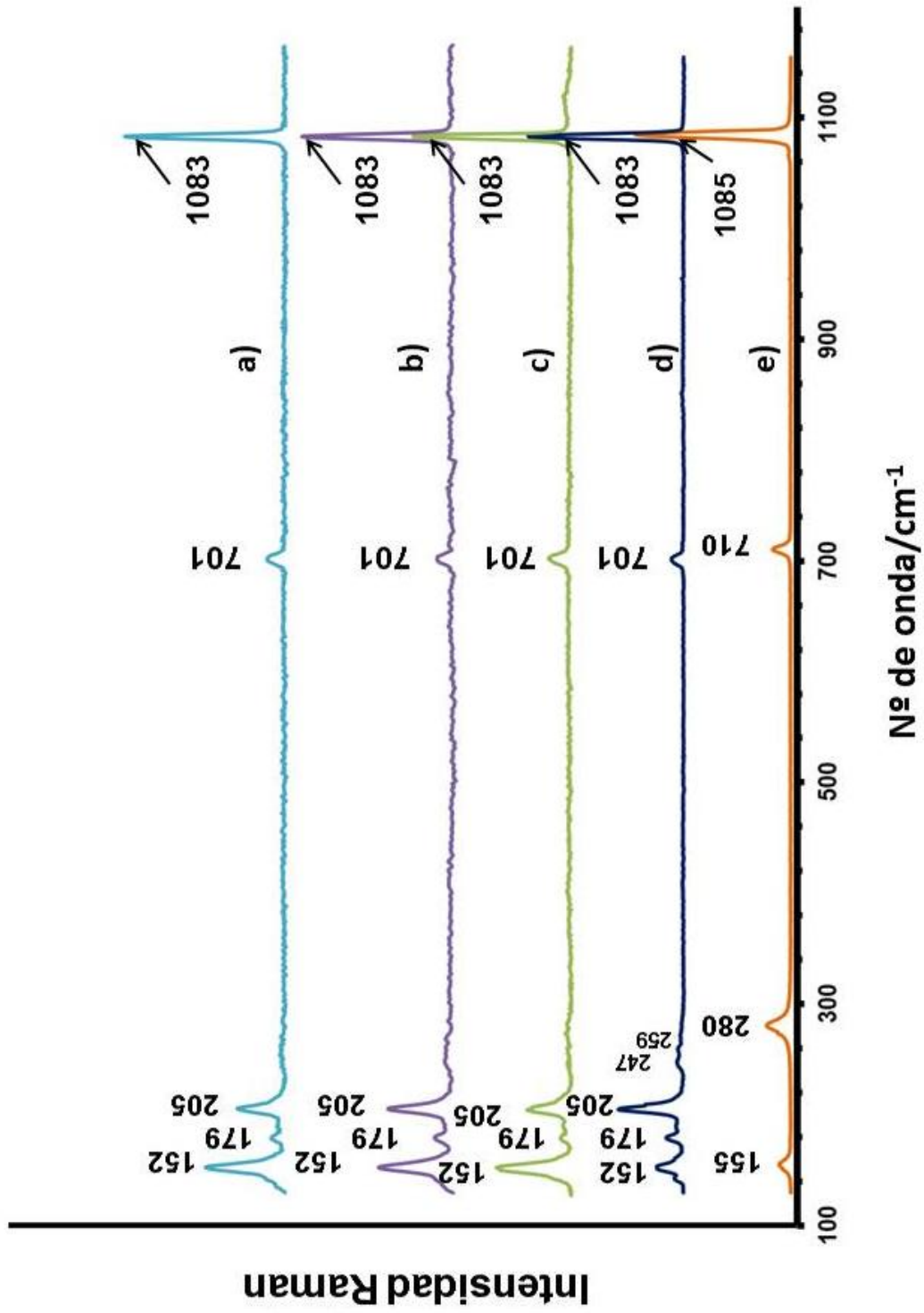


Figura 56. Espectros Raman correspondientes a los sustratos y carbonatos cálcicos de referencia de: a) Acanthocardia tuberculata; b) Spondylus americanus; c) Mytilus edulis; d) Aragonito (CaCO_3 , ortorrómbico) y e) Calcita (CaCO_3 , trigonal).

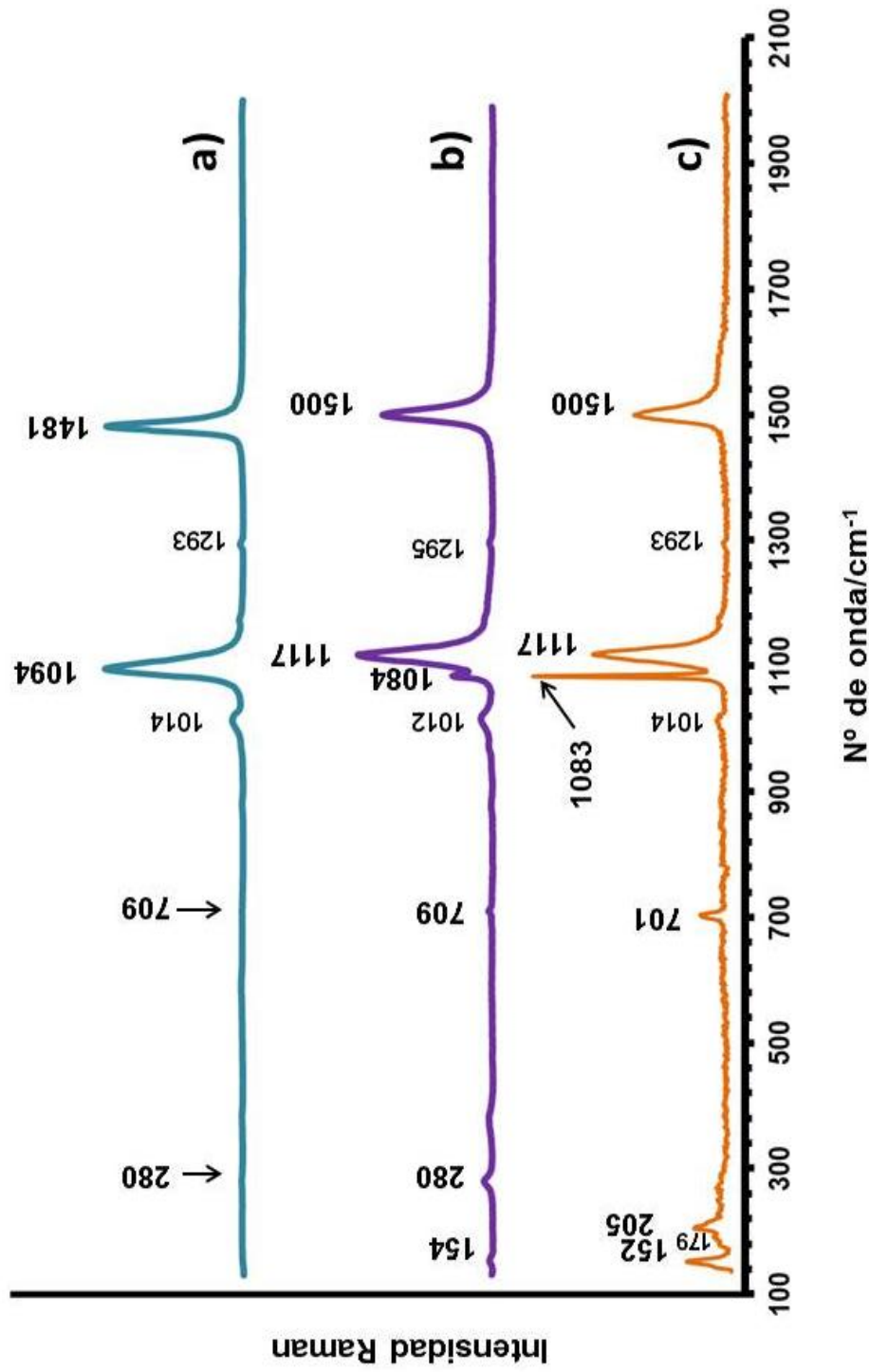


Figura 57. Espectros Raman correspondientes a las zonas coloreadas de las conchas: a) *Mytilus edulis* (pigmento azul y calcita); *Spondylus americanus* (pigmento rosa y calcita); *Acanthocardia tuberculata* (pigmento marrón y aragonito).

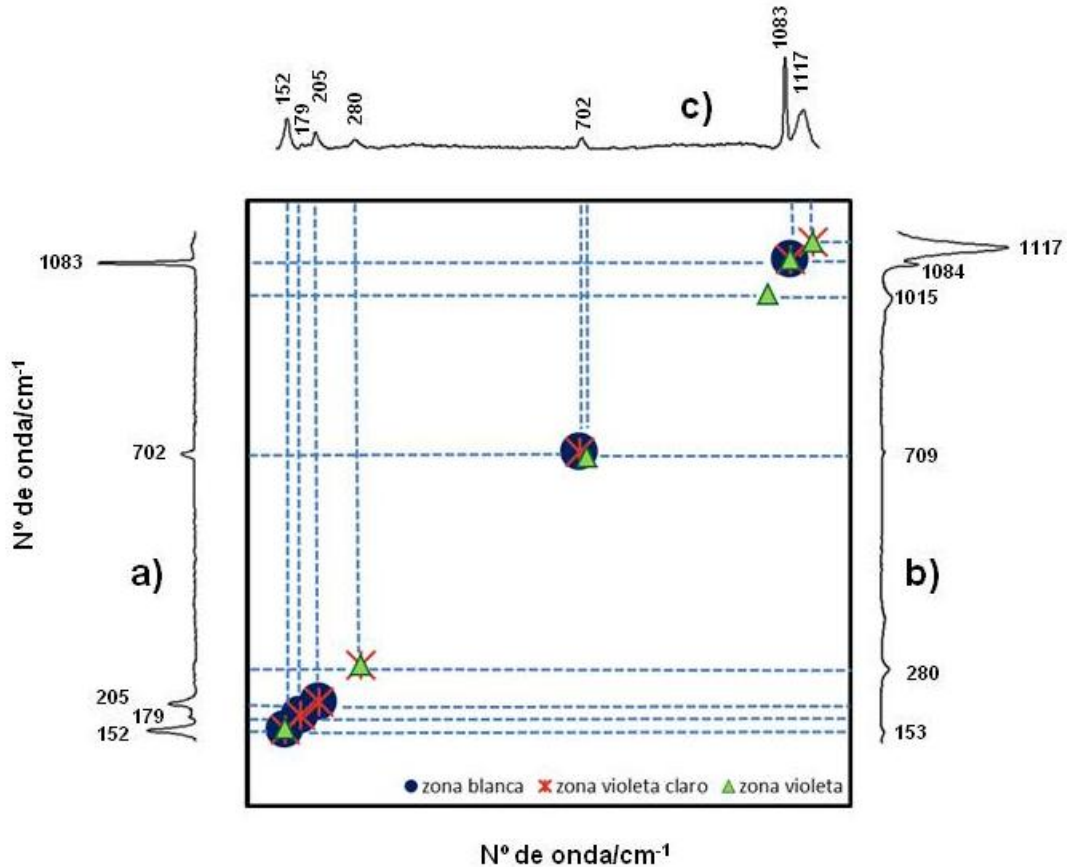


Figura 58. Comparativa frecuencial de los espectros obtenidos en diferentes puntos de coloración a) blanca (aragonito); b) violeta claro (aragonito, calcita y pigmento poliénico) y c) violeta (calcita y pigmento poliénico) de la concha *Spondylus americanus*.

3.1.2 **Análisis estratigráfico de la sección transversal de las conchas marinas**

Con el objetivo de tener un mayor conocimiento acerca del grado de heterogeneidad de las conchas marinas, en cuanto a las diferentes cristalizaciones de carbonato cálcico, se ha llevado a cabo un análisis estratigráfico de una sección transversal de cada concha. Los espectros Raman de cada sección estratigráfica se han adquirido incidiendo el láser en diferentes puntos siguiendo un eje vertical desde la cara posterior de la concha (zona pigmentada) hasta la cara inferior (sustrato) y se han comparado con los espectros de referencia del aragonito y de la calcita. Todos los

espectros han sido normalizados respecto a la banda fundamental del carbonato cálcico localizada aproximadamente en 1083 cm^{-1} .

a) Concha del molusco *Acanthocardia tuberculata*

La figura 59 muestra una microfotografía de la sección transversal de la concha *Acanthocardia tuberculata* y el conjunto de espectros obtenidos en el análisis estratigráfico de esta sección estratigráfica. Concretamente, las curvas a, b y c representan los espectros Raman de las zonas de pigmentación marrón oscuro, marrón claro y blanco (sustrato) respectivamente y que corresponden con las áreas a-c de la microfotografía. La curva d corresponde al espectro de referencia del aragonito. En esta figura se puede observar que el principal y único componente de carbonato cálcico que forma tanto el sustrato como las zonas de tonalidad marrón de esta concha es la forma estructural del aragonito independientemente de la concentración de pigmento.

b) Concha del molusco *Spondylus americanus*

En el caso del análisis estratigráfico de la concha *Spondylus americanus*, ha sido posible detectar y discriminar dos cristalizaciones de carbonato cálcico (aragonito y calcita) no sólo en la misma concha sino también en un mismo espectro Raman. Este resultado concuerda con los resultados experimentales obtenidos en el mapeo superficial de la concha realizado anteriormente. En la figura 60 se pueden observar tanto la microfotografía de la sección transversal de esta concha como los espectros Raman (curvas a-d) adquiridos en las zonas a-d de tonalidad violeta, violeta claro y blanco de la concha. Estos espectros se han comparado con los espectros de referencia de la calcita y del aragonito (curvas e y f de la figura 60). Los resultados experimentales indican que, en este caso, el principal componente que forma el sustrato de la concha *Spondylus americanus* es la forma de carbonato cálcico aragonito mientras que la calcita está presente en las zonas pigmentadas. Sin embargo, la curva c muestra la presencia de ambas cristalizaciones en zonas con menor concentración del pigmento violeta.

Microfotografía de la sección transversal de la concha
Acanthocardia tuberculata

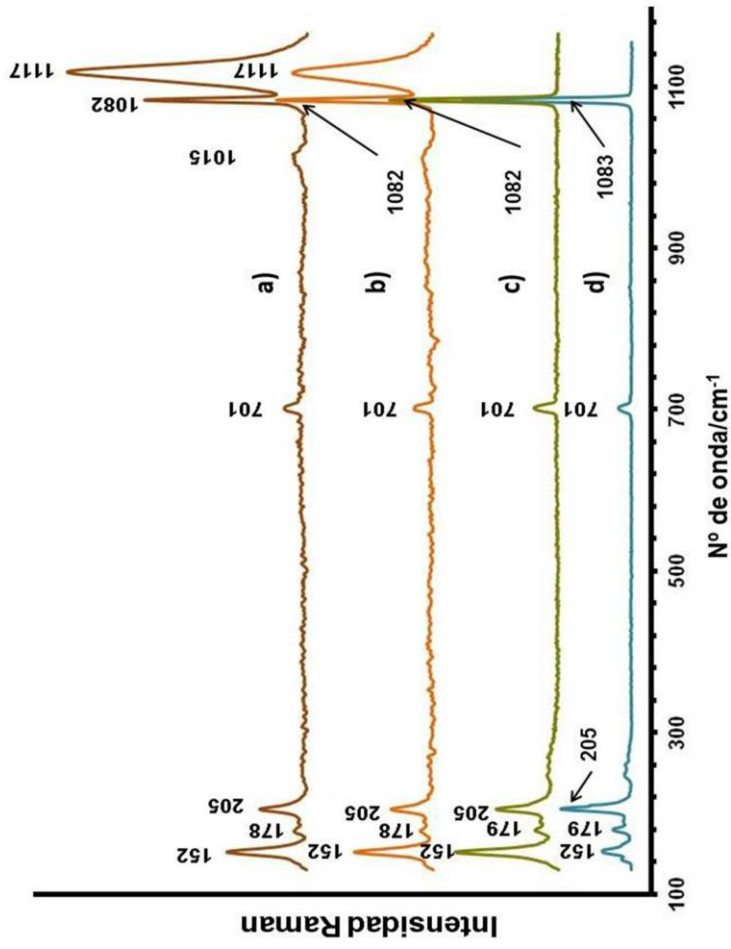
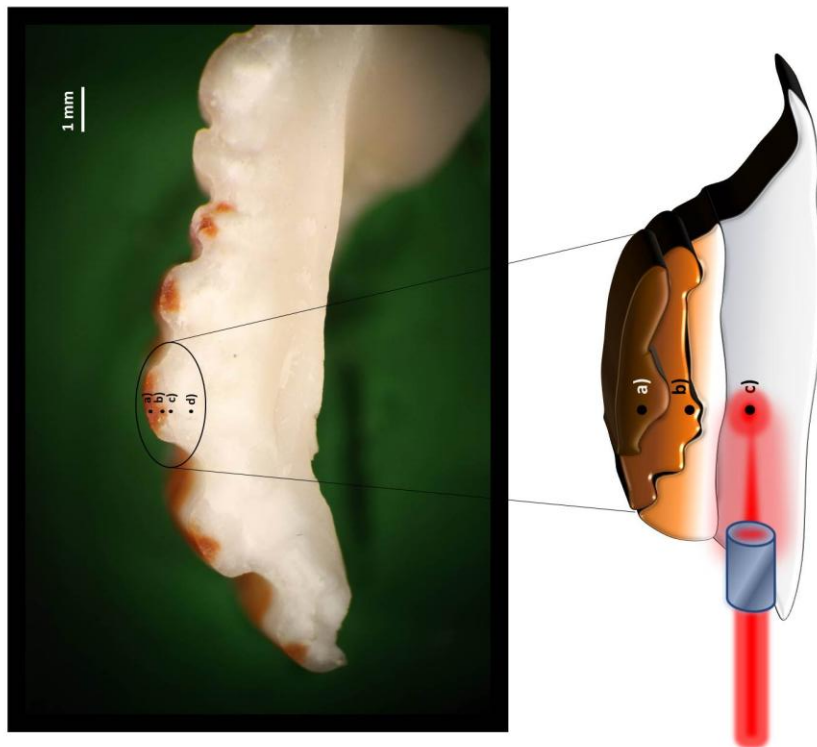


Figura 59. Sección transversal de la concha *Acanthocardia tuberculata*; Espectros Raman obtenidos en diferentes puntos medidos de la cara exterior hasta la interior de la estratigrafía: a) aragonito + pigmento poliénico marrón; b) aragonito + pigmento poliénico marrón en menor concentración; c) aragonito (sustrato); d) espectro de referencia del aragonito (CaCO_3 , ortorrómbico).

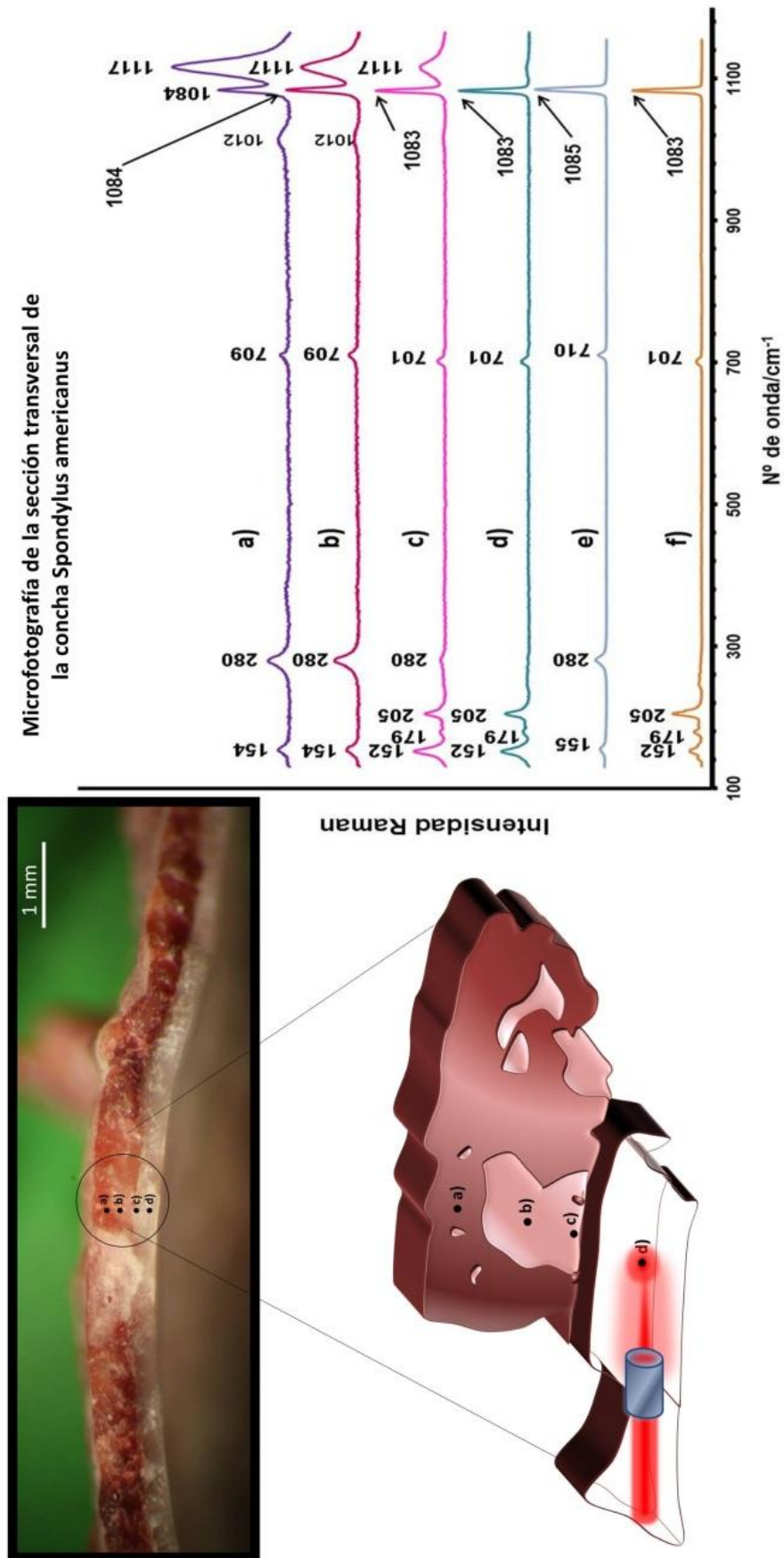


Figura 60. Sección transversal de la concha *Spondylus americanus*; Espectros Raman obtenidos en diferentes puntos medidos de la cara exterior hasta la interior de la estratigrafía: a) calcita + alta concentración de pigmento poliónico violeta; b) calcita + pigmento violeta en menor concentración; c) calcita, aragonito y pigmento violeta (baja concentración); d) aragonito (sustrato); e) y f) espectros de referencia de la calcita (CaCO_3 , trigonal) y el aragonito (CaCO_3 , ortorrómbico) respectivamente.

a) Concha del molusco *Mytilus edulis*.

De la misma manera que en los casos anteriores, en la figura 61 también se puede ver una microfotografía de la sección transversal de la concha *Mytilus edulis*.

Los espectros (a-e) representados en la misma figura corresponden a las zonas (a-e) analizadas de la sección estratigráfica de la concha. Estos espectros también se han comparado con los espectros de referencia de la calcita (CaCO_3 , trigonal) y del aragonito (CaCO_3 , ortorrómbico). En la curva e de la figura se puede observar que el componente fundamental que forma el sustrato (zona no pigmentada) es el aragonito. Sin embargo, a medida que ascendemos en la estratigrafía (zonas d, c y b) aumenta la intensidad de la banda Raman localizada aproximadamente en 1094 cm^{-1} (curvas d, c y b) y que es atribuida al pigmento azul. En este caso concreto, la banda fundamental del carbonato cálcico está solapada con la banda 1094 cm^{-1} correspondiente al pigmento (curvas a y b) cosa que no ocurría en las otras conchas. Además, también se puede observar que un aumento progresivo en la intensidad de la banda 1094 cm^{-1} está relacionado con una disminución en la intensidad de las bandas Raman características del aragonito localizadas en 152 (m) , 179 (w) , 205 (m) y $701 \text{ (w)} \text{ cm}^{-1}$ y con la aparición de las bandas localizadas en 154 (m) , 280 (m) y $710 \text{ (w)} \text{ cm}^{-1}$ características de la calcita. Este incremento progresivo de la concentración del pigmento azul parece estar relacionado con un cambio en la cristalización del carbonato cálcico de la forma aragonito a la forma de la calcita y, concretamente, los espectros b y c de la figura demuestran la coexistencia de las dos cristalizaciones en la misma concha.

Resumiendo, en base a los resultados experimentales, lo más destacable de realizar un análisis estratigráfico de las conchas ha sido que se han podido discriminar dos cristalizaciones de carbonato cálcico en un mismo espectro no sólo en el caso de la concha *Spondylus americanus* (figura 60, espectro c) sino también en el caso de la especie *Mytilus edulis* (figura 61, espectros b y c). Por el contrario, en la concha *Acanthocardia tuberculata* esta heterogeneidad estructural no se ha observado puesto que el único componente de carbonato cálcico identificado ha sido el aragonito.

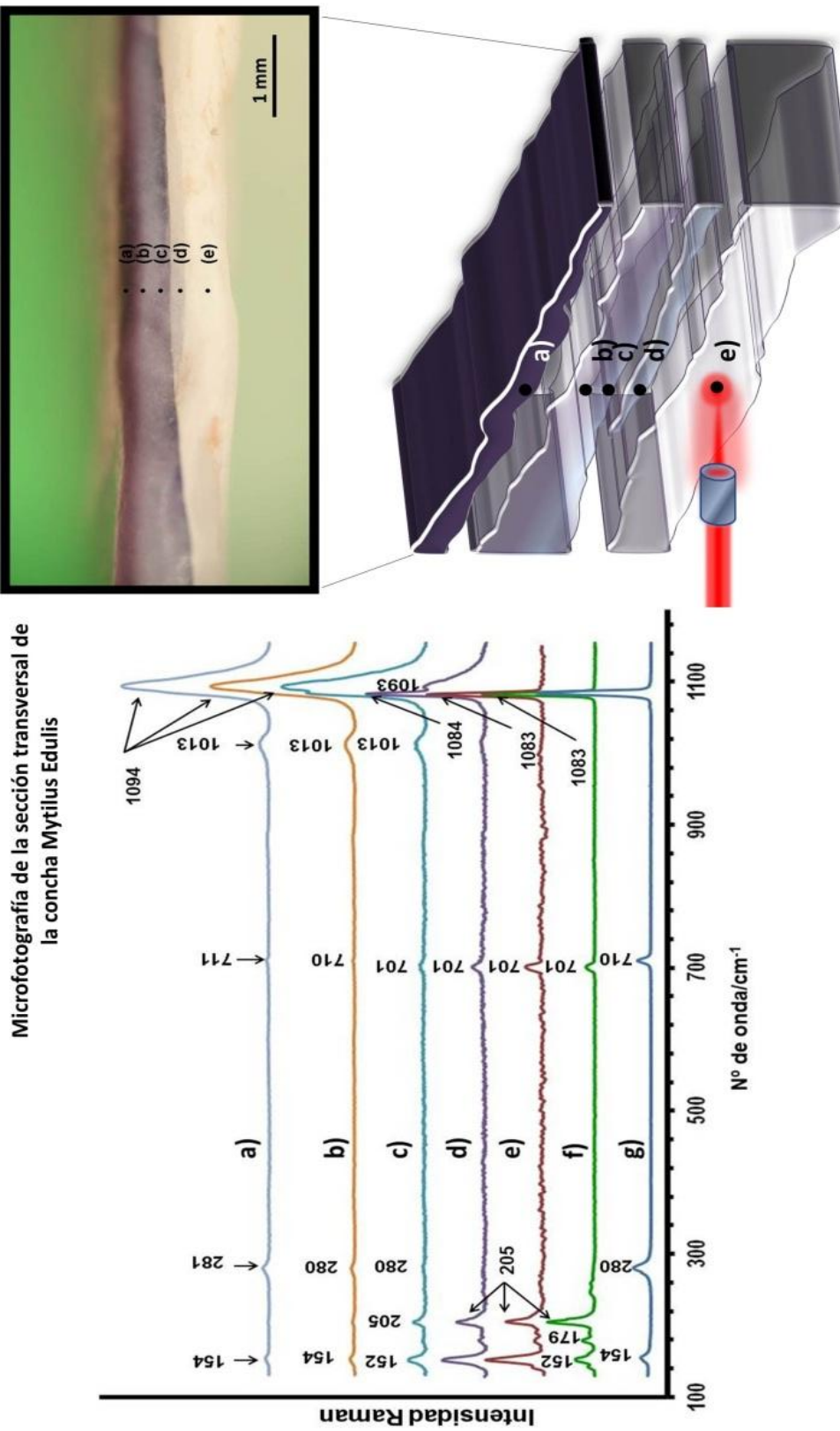


Figura 61. Sección transversal de la concha *Mytilus edulis*; Espectros Raman obtenidos en diferentes puntos medidos de la cara exterior hasta la interior de la estratigrafía: a) calcita + alta concentración de pigmento poliónico azul; b) y c) diversas concentraciones de calcita, aragonito y pigmento azul; d) aragonito y baja concentración de pigmento azul; e) aragonito (sustrato); e) y f) espectros de referencia de la calcita (CaCO_3 , trigonal) y el aragonito (CaCO_3 , ortorrómbico) respectivamente.

3.2 Estudio teórico del espectro Raman de una mezcla pictórica a partir de la temperatura absoluta en la zona irradiada por el láser.

Una causalidad física inmediata de la interacción fotón-molécula es el incremento de la temperatura del material analizado en la zona de interacción. En esta Tesis doctoral el término de *temperatura absoluta local* ha sido asignado a la temperatura absoluta del material en el área efectiva de irradiación por el láser. La influencia de esta temperatura local en diferentes tipos de compuestos químicos y materiales como, por ejemplo, silicio,^[88-90,165,166] ciclohexano^[87] o pigmentos^[91-94] entre otros materiales ha sido, previamente, estudiada anteriormente por otros investigadores y la magnitud de esta temperatura depende fundamentalmente de factores como, por ejemplo, la potencia del láser, del área efectiva de radiación (que, a su vez, depende de la lente de focalización empleada), del número de fotones por segundo incididos y de las propiedades físico-químicas del material irradiado entre otros.^[165,167]

Es razonable pensar que la distribución de la energía térmica inducida por el láser y, por tanto, la temperatura absoluta local, no tiene porqué ser igual cuando se analiza un material individualmente a cuando ese material está mezclado. Además, la temperatura inducida por el láser en un material puede causar la modificación, en mayor o menor medida, del espectro Raman del material.^[86] Por estos motivos, en este capítulo, se plantea la hipótesis siguiente: Un cambio en la temperatura local del pigmento al pasar de un estado aislado a mezclado en igualdad de radiación incidente puede causar variaciones, en cuanto a las magnitudes físicas de intensidad y/o posición frecuencial, en el espectro Raman de una mezcla con respecto a los espectros de sus componentes individuales. Estas variaciones pueden ser responsables de que el espectro de una mezcla no sea exactamente igual a la suma ponderada de espectros individuales.

Para estudiar si la hipótesis propuesta es correcta, se ha planteado como objetivo esencial deducir una fórmula que relacione la temperatura de una mezcla con la temperatura de sus componentes analizados individualmente. El punto de partida lo ha constituido la ecuación de Boltzmann ya que esta ecuación relaciona las magnitudes físicas fundamentales de intensidad y posición frecuencial de un par de bandas Raman Stokes y antiStokes con la temperatura absoluta de un material.^[10,85,86]

A partir de la fórmula deducida para calcular la temperatura de una mezcla, se ha podido desarrollar una segunda expresión matemática que permite estimar, una vez conocidas sus capacidades caloríficas, las contribuciones molares relativas de cada una de las sustancias que la constituyen.

La metodología teórico-experimental diseñada se ha aplicado al caso particular de pigmentos y mezclas empleadas habitualmente en pintura de caballete. Particularmente, se muestran los resultados empíricos de un total de cuatro mezclas formadas por combinación de los pigmentos: amarillo de cromo ($\text{PbCrO}_4 \cdot \text{PbSO}_4$), azul ultramar ($\text{Na}_{8-x}\text{Al}_{6-x}\text{Si}_{6+x}\text{O}_{24}\text{S}_y$), anatasa (TiO_2) y minio (Pb_3O_4). Sin embargo, merece la pena destacar el carácter versátil de esta metodología puesto que su aplicación es posible independiente de cuál sea la naturaleza química (orgánica o inorgánica) del material o mezcla analizada.

3.2.1 Adaptación de la fórmula ideal de partida a un espectro experimental.

Para calcular la temperatura de un material a partir de su espectro Raman se ha partido de la ecuación de Boltzmann dada por^[10,85,86]

$$\frac{I_A}{I_S} = \left(\frac{f_L + \Delta f}{f_L - \Delta f} \right)^4 \cdot e^{-h\Delta f / kT} \quad (23)$$

donde I_A e I_S son las respectivas intensidades máximas (medidas en W/m^2) de un par de bandas antiStokes y Stokes del espectro, f_L es la frecuencia del láser (Hz), Δf es el

desplazamiento frecuencial Raman (Hz), h y k son las constantes de Planck (J/Hz) y Boltzmann (J/°K) respectivamente, y T es la temperatura absoluta del material (°K).

Despejando T de la Ec. 23 obtenemos la expresión matemática que nos permite calcular la temperatura absoluta de un material dada por

$$T = \frac{h\Delta f}{k} \cdot \frac{1}{\ln \left[\frac{I_S}{I_A} \cdot \alpha^4 \right]} \quad (24)$$

donde se ha definido para mayor claridad

$$\alpha = \frac{f_L + \Delta f}{f_L - \Delta f} \quad (25)$$

A continuación, se estudiará como varía la temperatura absoluta según los valores de α , de la relación I_S/I_A y de la anchura efectiva de una banda Raman, concepto, este último, que será definido más tarde.

a) Factor dependiente de la frecuencia del láser y la posición frecuencial de un par de bandas Raman Stokes y antiStokes (α^4).

La figura 62 muestra la variación de la temperatura con respecto al factor α^4 . En esta figura se puede observar que la temperatura calculada presenta una elevada sensibilidad con la variación del factor α elevado a la cuarta potencia. Un incremento máximo de α^4 igual a 1 supone una variación en los valores de temperatura de aproximadamente 65 °K.

Sin embargo, también debe tenerse en cuenta que el factor α , a su vez, depende del desplazamiento Raman del par de bandas Stokes y antiStokes ($f_L \pm \Delta f$) y una variación en cuanto a Δf igual a 100 cm^{-1} supone únicamente un incremento de α^4 aproximadamente de 0.1, es decir, puede suponer entorno a una variación de 10 °K.

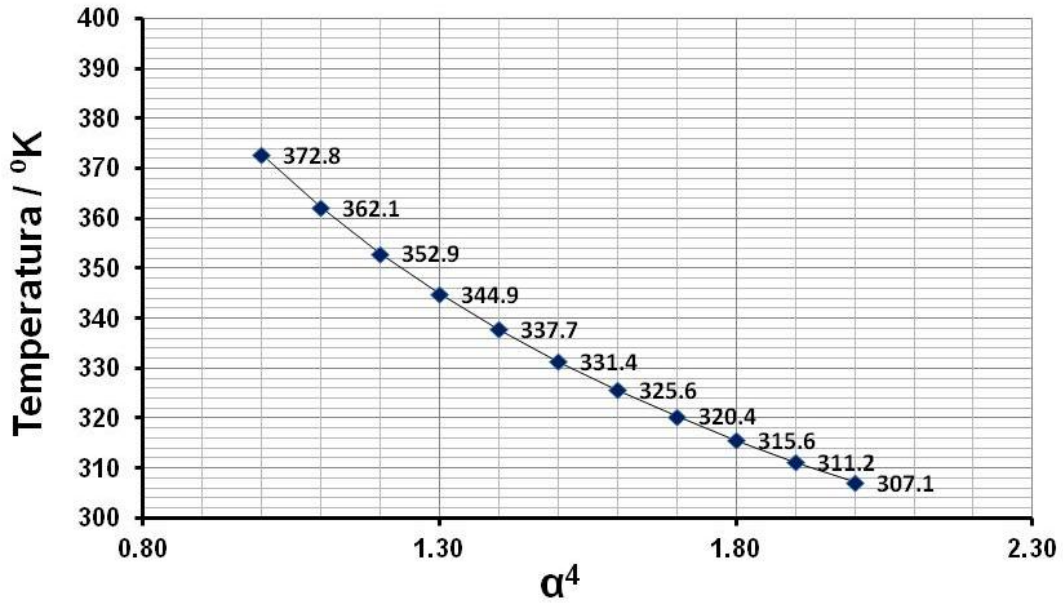


Figura 62. Variación de la temperatura (°K) en función del factor α^4 .

Los valores de temperatura representados en la figura 62 han sido obtenidos para el caso particular del par de bandas Stokes y antiStokes localizadas en $\pm 840 \text{ cm}^{-1}$ del espectro Raman del amarillo de cromo (figura 63).

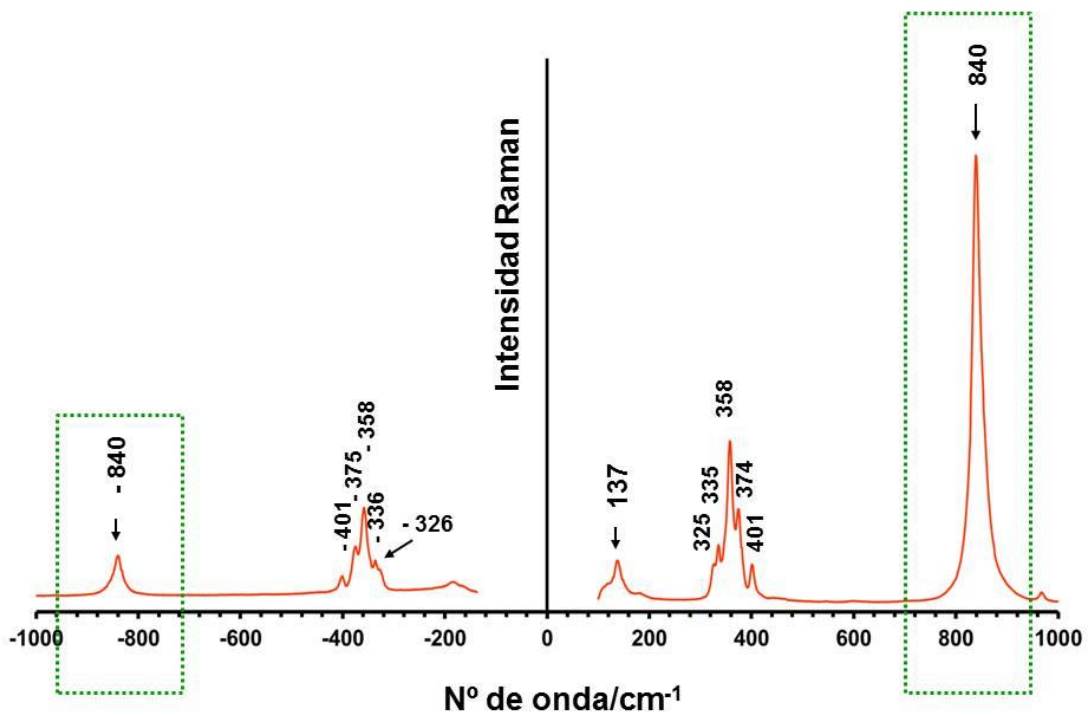


Figura 63. Espectro Raman del pigmento amarillo de cromo ($\text{PbCrO}_4 \cdot \text{PbSO}_4$)

b) Relación de intensidades ópticas correspondientes al par de bandas Raman Stokes y antiStokes.

En este caso, un incremento en la relación entre las intensidades del par de bandas Raman Stokes y antiStokes igual a 10 supone una variación de la temperatura calculada de $\Delta T=37$ °K. La figura 64 muestra la alta sensibilidad de los valores de temperatura obtenidos con respecto a las variaciones en la relación de intensidades del par de bandas Raman del amarillo de cromo a ± 840 cm^{-1} .

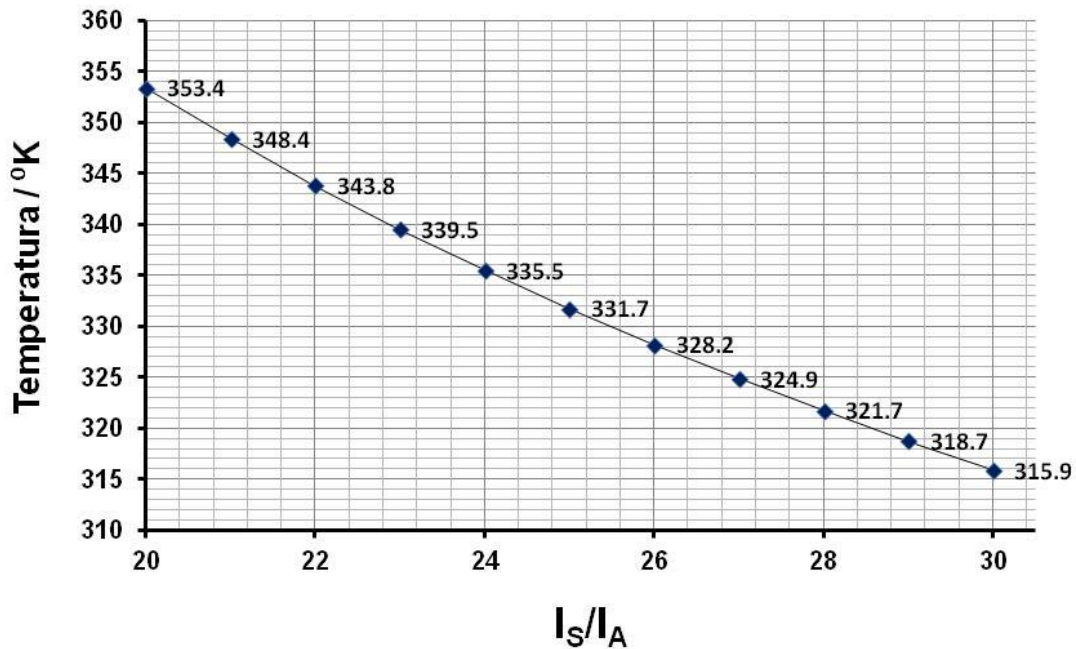


Figura 64. Variación de la temperatura (°K) en función de la relación de intensidades ópticas del par de bandas Raman Stokes y antiStokes en espectro del pigmento amarillo de cromo localizado en ± 840 cm^{-1} .

c) Influencia de la anchura efectiva de una banda Raman.

La fórmula de partida (Ec. 23), en esta Tesis denotada como fórmula ideal, asume la hipótesis de que toda la energía de una banda Raman se concentra en una sola frecuencia (asignando un único valor de intensidad y una anchura de banda nula a dicha frecuencia). Sin embargo, un espectro Raman experimental presenta una banda Raman cuya energía fotónica está comprendida en un cierto intervalo espectral

efectivo centrada a la misma frecuencia que en el caso ideal. La figura 65 muestra un ejemplo de un espectro Raman ideal (línea verde) y un espectro físico (experimental) (línea naranja).

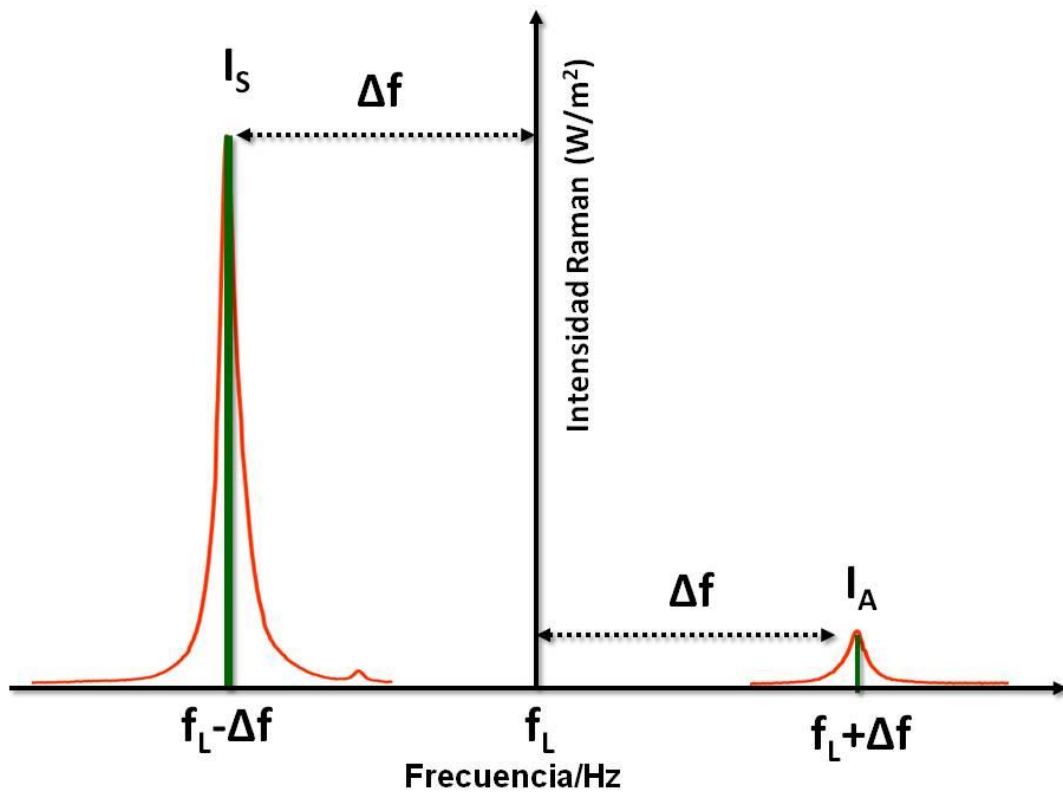


Figura 65. Representación de un espectro Raman ideal (línea verde) y un espectro experimental (línea naranja)

Ahora bien, si consideramos una molécula como un conjunto de osciladores armónicos de la forma

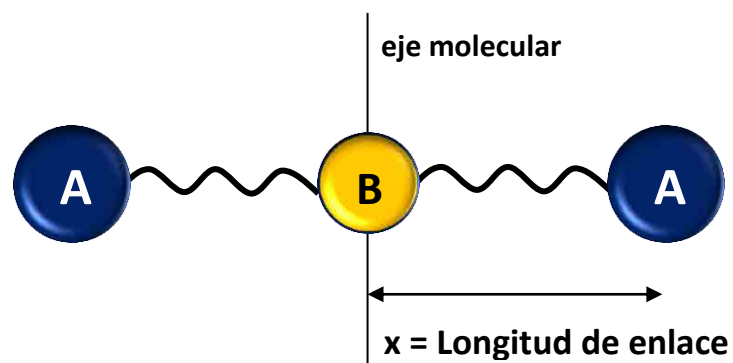


Figura 66. Modelo equivalente de una molécula hipotética ABA cuyos enlaces se comportan como osciladores armónicos.

e incidimos sobre la molécula una radiación electromagnética de energía hf , entonces, la molécula comenzará a vibrar con un movimiento similar al de un oscilador.

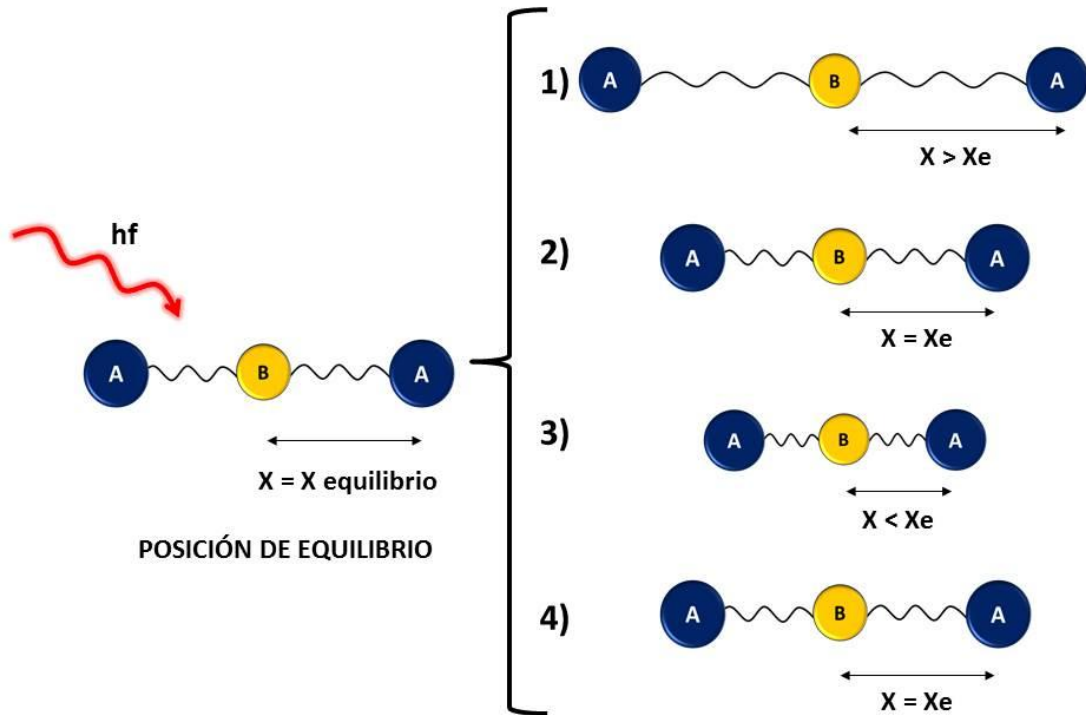


Figura 67. Esquema del movimiento oscilatorio de una molécula hipotética cuando interactúa con un campo electromagnético.

Al incidir el campo electromagnético sobre la molécula, como hemos visto anteriormente en el capítulo 1 de esta Tesis, el campo electromagnético induce en esa molécula un momento dipolar que es proporcional al campo eléctrico de la radiación mediante una constante de proporcionalidad que es la polarizabilidad

$$\mu_{\text{inducido}} = \alpha \cdot E(t) \quad (26)$$

donde μ_{inducido} es el momento dipolar de la molécula inducido por el campo eléctrico, α es la polarizabilidad de esa molécula y $E(t)$ es la función que describe el campo eléctrico incidente dependiente del tiempo.

La polarizabilidad es una propiedad de la molécula que depende de la longitud de enlace $\alpha(x)^{[168]}$ aproximadamente de la forma

$$\alpha(x) \approx \alpha(x_e) + x \left(\frac{\partial \alpha}{\partial x} \right)_{x=x_e} \quad (27)$$

y, a su vez, la longitud de enlace (x) es una función dependiente del tiempo

$$x(t) = x_{m\acute{a}x} \cdot \cos 2\pi f_{vib} t = x_{m\acute{a}x} \cdot \cos w_{vib} t \quad (28)$$

siendo $w_{vib} = 2\pi f_{vib}$ (29)

donde $x_{m\acute{a}x}$ es la longitud máxima de enlace (m), f_{vib} es la frecuencia de vibración de la molécula (Hz) y t es el tiempo (s).

Por otra parte, la interacción de la radiación electromagnética con la materia es un proceso disipativo en cuanto a la radiación Raman se refiere, de manera que si multiplicamos la función $x(t)$ por una función disipativa, por ejemplo, una función exponencial decreciente en el tiempo $y(t)$ y casual (para $t \geq 0$) dada por

$$y(t) = e^{-Bt} \quad \text{para} \quad t \geq 0 \quad (30)$$

donde B es un factor disipativo (s^{-1}) y t es el tiempo (s), el producto de ambas funciones sería

$$z(t) = x(t) \cdot y(t) \quad (31)$$

o lo que es lo mismo

$$z(t) = x_{m\acute{a}x} \cdot \cos w_{vib} t \cdot e^{-Bt} \quad \text{para} \quad t \geq 0 \quad (32)$$

entonces, por las propiedades de la transformada de Fourier

$$Z(w) = X(w) * Y(w) \rightarrow \begin{cases} X(w) = \frac{1}{2} X_{m\acute{a}x} \pi [\delta_{(w-w_{vib})} + \delta_{(w+w_{vib})}] \\ Y(w) = \frac{1}{B+jw} \end{cases} \quad (33)$$

obtenemos que $Z(\omega)$ se puede expresar como

$$Z(\omega) = \frac{1}{2} X_{m\acute{a}x} \pi [\delta_{(\omega - \omega_{vib})} + \delta_{(\omega + \omega_{vib})}] * \frac{1}{B + j\omega} \quad (34)$$

es decir,

$$Z(\omega) \approx \frac{X_{m\acute{a}x}}{2} \frac{1}{B + j(\omega - \omega_{vib})} + \frac{X_{m\acute{a}x}}{2} \frac{1}{B + j(\omega + \omega_{vib})} \quad (35)$$

Si tenemos en cuenta que la potencia óptica (y, por tanto la energía) de la radiación es proporcional al módulo al cuadrado del campo eléctrico de la forma

$$I \propto |E(t)|^2 \quad (36)$$

donde I es la intensidad de la radiación expresada en unidades de potencia (W/m^2)

entonces, podemos decir que

$$|Z(\omega)|^2 \approx \left(\frac{X_{m\acute{a}x}}{2}\right)^2 \frac{1}{B^2 + (\omega - \omega_{vib})^2} + \left(\frac{X_{m\acute{a}x}}{2}\right)^2 \frac{1}{B^2 + (\omega + \omega_{vib})^2} \quad (37)$$

o bien

$$|Z(\omega)|^2 \approx \left(\frac{X_{m\acute{a}x}}{2}\right)^2 [R_S(\omega, B) + R_A(\omega, B)] \quad (38)$$

para $R_S(\omega, B) = \frac{1}{B^2 + (\omega - \omega_{vib})^2} \quad (39)$

y $R_A(\omega, B) = \frac{1}{B^2 + (\omega + \omega_{vib})^2} \quad (40)$

donde $R_S(B, \omega)$ y $R_A(B, \omega)$ son dos funciones con perfil Loretziano que caracterizan un par de bandas Raman Stokes y antiStokes respectivamente, B es la anchura de la función Loretziana y ω_{vib} es la frecuencia central de la función.

Por tanto, el valor de B dependerá de la capacidad de disipación (en cuanto a la radiación Raman) del material.

- Si $B \rightarrow 0 \Rightarrow R_S(w,B)$ y $R_A(w,B) \rightarrow \infty$ y correspondería con una situación ideal (el material no disipa); la representación de una banda sería una función singular (delta de Dirac) centrada en w_{vib} (figura 68.a).
- Si el material es poco disipativo de la radiación Raman como, por ejemplo, el caso del diamante (figura 68.d), el valor de B es pequeño, entonces, las funciones $R_S(w,B)$ y $R_A(w,B)$ tendrán un valor finito y la representación de una banda Raman tendrá el perfil de una Lorentziana estrecha (figura 68.b).
- Si, por el contrario, el material es muy disipativo como, por ejemplo, el caso del carbón (figura 68.e), el valor de B es elevado y la representación de la banda Raman sería una función Lorentziana ancha (figura 68.c).

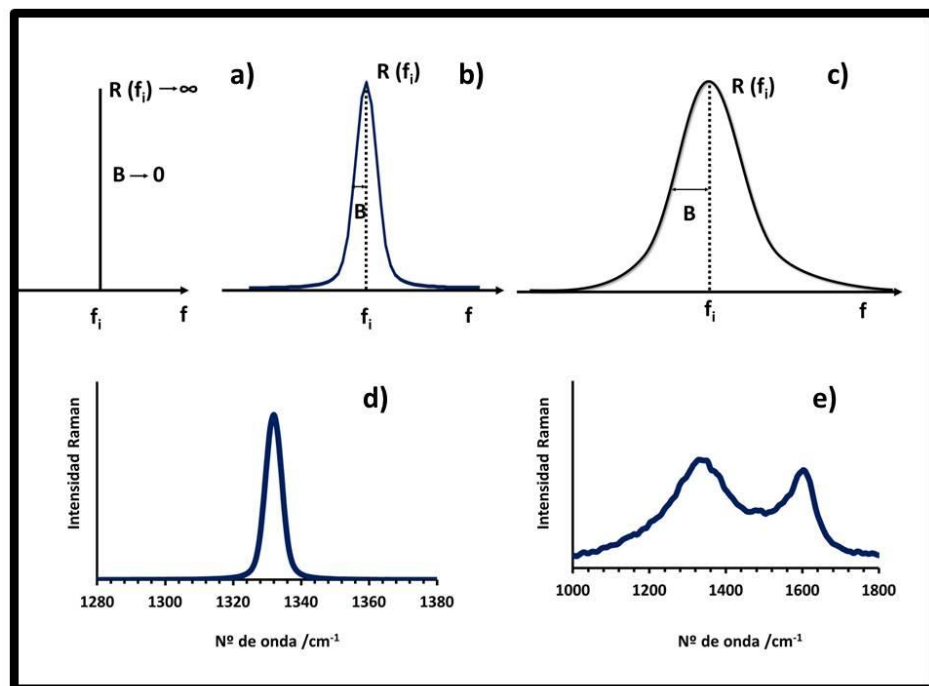


Figura 68. Modelo esquemático de una banda Raman con diferentes valores de anchura B: a) función singular para $B \approx 0$, b) banda Raman para un valor bajo de B, banda Raman para un valor elevado de B; d) espectro Raman del diamante y e) espectro Raman del carbón.

Por otra parte, la disipación de la radiación Raman por un material no es el único fenómeno que puede afectar a la anchura de una banda Raman. Por ejemplo, también se debe tener en cuenta que la disposición espacial de los átomos en la estructura cristalina de un material no tiene por qué estar perfectamente ordenada. El grado de amorfismo (o desorden) que presenta la estructura de un material, así como, el entorno atómico (en la estructura cristalina) que rodea al enlace químico responsable de generar la banda Raman, afectarán a la anchura de la banda.^[168] La figura 69 presenta un ejemplo hipotético de diferente entorno atómico alrededor del enlace AB de una molécula.

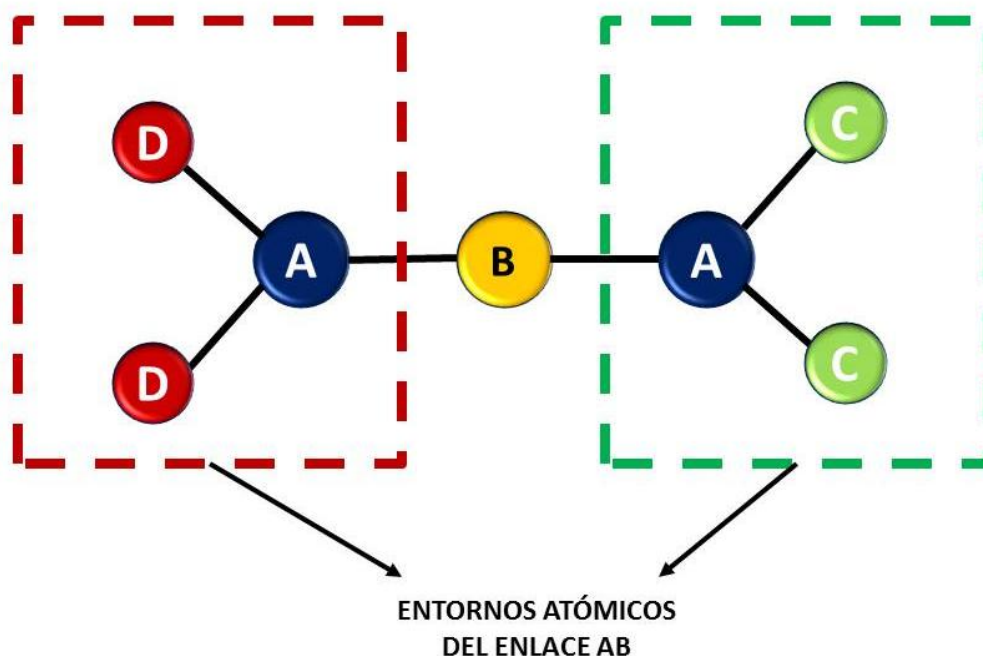


Figura 69. Representación esquemática de dos entornos atómicos diferentes que rodean al enlace químico hipotético AB de una molécula.

En tercer lugar, la anchura de una banda Raman experimental quizá también pueda deberse al hecho de que se pueden generar diferentes transiciones energéticas entre estados cuánticos vibracionales o rotacionales cuando el material absorbe la energía de la radiación incidente de forma que una banda Raman experimental puede ser el resultado del solapamiento (o suma) de diferentes frecuencias vibracionales o, también, rotacionales^[86,168] (figura 70).

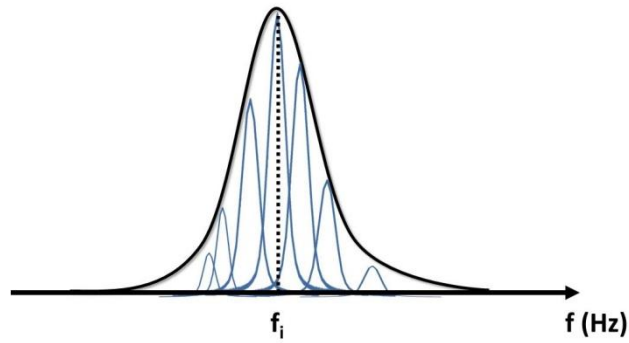


Figura 70. Representación del solapamiento de diferentes frecuencias vibracionales y/o rotacionales.

Por último, dado que ningún espectrómetro real tiene un comportamiento perfecto, el espectrómetro tendrá asociada una función $G(w)$ dependiente de la resolución espectral. Por tanto, la función $R_{exp}(B,w)$ que describe una banda Raman experimental será el resultado de la convolución de la función que caracteriza el espectrómetro ($G(w)$) y la función que caracterizaría a la banda Raman si el comportamiento del espectrómetro fuese perfecto ($R_{ideal}(B,w)$) de forma que

$$R_{exp}(B, w) = G(w) * R_{ideal}(B, w) \quad (41)$$

La convolución de estas dos funciones de nuevo implica un ensanchamiento de la banda Raman. ^[96,168]

En resumen, existen diferentes fenómenos que provocan que una banda Raman experimental presente una anchura de banda $2B$, de manera que la energía de una banda matemáticamente viene determinada por la integral de la función $R(w)$ de la forma

$$Area = E = \int_{-B}^B R(w) dw = \int_{-B}^B R(f) df \quad (42)$$

siendo

$$w = 2\pi f \quad (43)$$

La figura 71 muestra la representación de una banda Raman en el caso límite en que $2B \rightarrow 0$ (situación ideal), en este caso, el área o energía de la banda Raman puede expresarse aproximadamente de la forma

$$Area = E = R(f_i) \cdot 2B \quad (44)$$

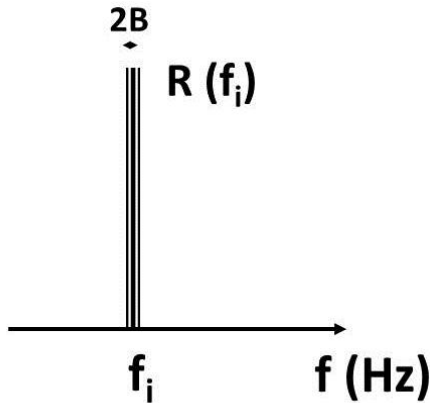


Figura 71. Representación de una banda Raman de anchura efectiva $2B$ cuando $B \approx 0$ (situación ideal).

Como ya conocemos la ecuación de Boltzmann para una situación ideal, la Ec. 23 se puede expresar teniendo en cuenta el área efectiva de una banda Raman en vez de su intensidad de la forma

$$\frac{E_A}{E_S} = \alpha^3 \cdot e^{-h\Delta f / kT} \quad (45)$$

donde E_A y E_S son las áreas (fotones detectados en un tiempo τ) de un par de bandas antiStokes y Stokes respectivamente y siendo α un parámetro adimensional que viene definido como

$$\alpha = \frac{f_L + \Delta f}{f_L - \Delta f} \quad (46)$$

Si se considera el n° de fotones contabilizados en lugar de las intensidades Raman expresadas en unidades de potencia, debe utilizarse en la Ec. 23 un exponente igual a 3 en lugar de $4^{[86]}$ (ver anexo I).

d) Caracterización de una banda Raman mediante una función de aproximación.

Con el propósito de definir el intervalo espectral en el que está comprendida la anchura efectiva de una banda Raman (designada $2B$), se ha aproximado su perfil con una función matemática. En concreto, se ha utilizado la banda Raman característica del diamante localizada en 1332 cm^{-1} para realizar la aproximación. La utilización de este espectro se debe a que el diamante es el caso experimental que más se aproxima a una situación ideal debido a la perfección de su estructura cristalina y a la poca disipación de la señal Raman (banda Raman muy estrecha) que presenta el material. En base a los conceptos discutidos en el apartado anterior de este capítulo, se han seleccionado dos funciones que presentan una distribución parecida al perfil de una banda Raman: en primer lugar, se ha utilizado una función Lorentziana definida de la forma

$$L(f) = \frac{C}{\pi B \left[1 + \left(\frac{f-f_0}{B} \right)^2 \right]} \quad (47)$$

donde C es una constante, f_0 y B son las correspondientes frecuencia central y anchura de la función respectivamente.

En segundo lugar, como se ha comentado anteriormente la intensidad de la radiación electromagnética es proporcional al módulo al cuadrado del campo eléctrico asociado a dicha radiación y, cuyo perfil matemático, corresponde con el de una función Lorentziana. De forma similar, la intensidad de una banda Raman es proporcional (entre otros factores) al módulo al cuadrado de la polarizabilidad de la molécula $|\alpha|^2$ tal y como indica la ecuación de Placzek (expresiones 15 y 16). Por esta razón, se propone, como segunda opción, utilizar una función Lorentziana elevada al cuadrado para caracterizar el perfil de una banda Raman mediante la expresión

$$L^2(f) = \frac{C}{\left[\pi B \left[1 + \left(\frac{f-f_0}{B} \right)^2 \right] \right]^2} \quad (48)$$

donde $L^2(f)$ es la función matemática empleada en la aproximación, C es una constante de amplitud, f_0 es la frecuencia central y B la anchura de la función Lorentziana elevada al cuadrado.

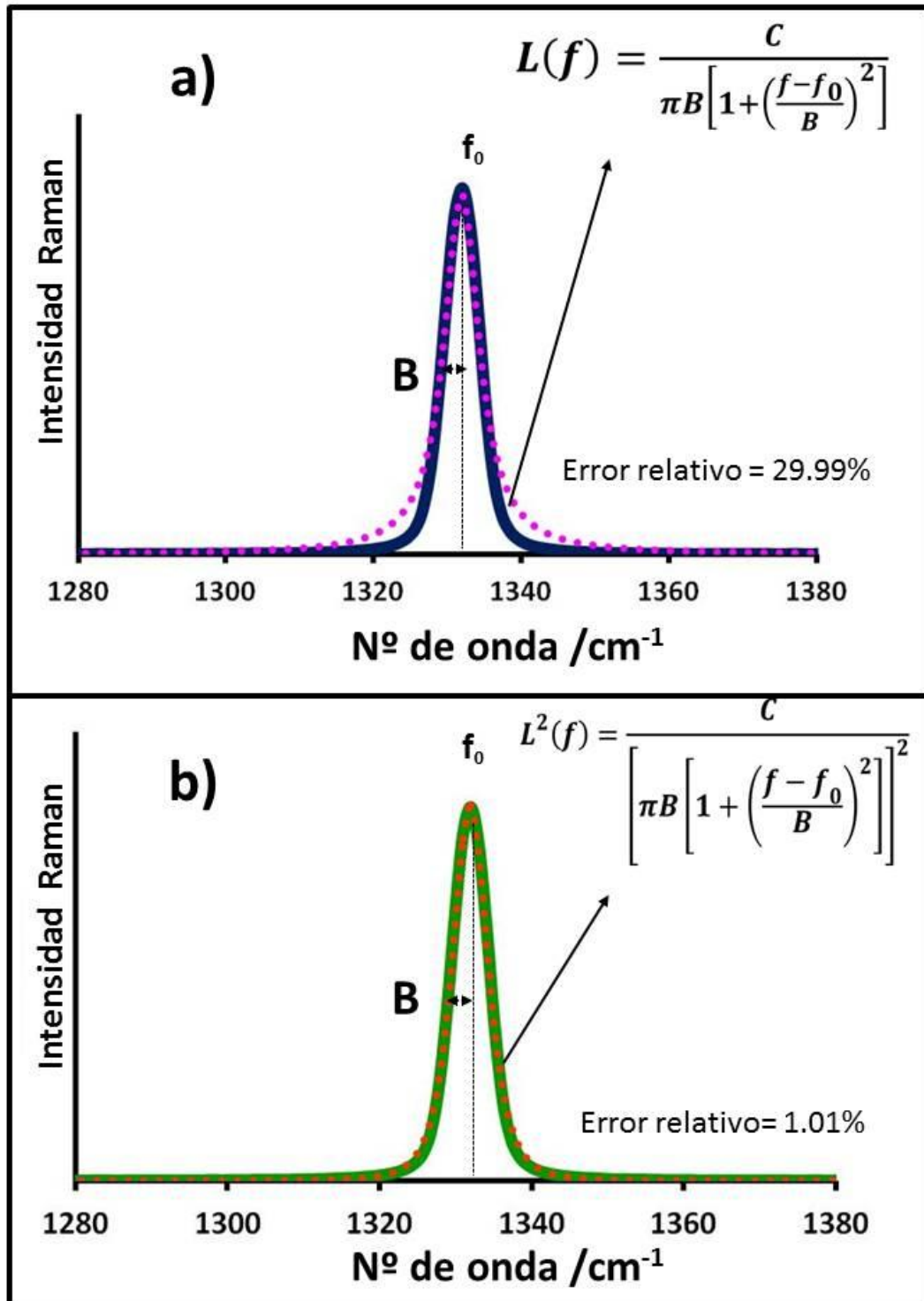


Figura 72. Espectro Raman del diamante (línea continua) y el perfil de la correspondiente función matemática empleada en la aproximación (línea punteada): a) función Lorentziana y b) función Lorentziana elevada al cuadrado.

En la figura 72 se representa la banda Raman del diamante y cada una de las funciones de aproximación utilizadas: a) una función Lorentziana y b) una función Lorentziana elevada al cuadrado. Para determinar cuál de las dos funciones es la que mejor aproxima el perfil de una banda se ha calculado el error relativo correspondiente a cada una de ellas mediante la expresión

$$\text{Error relativo} = \left| \frac{A_{BR} - A_L^n(f)}{A_{BR}} \right| * 100 \quad \text{para } n = 1 \text{ ó } 2 \quad (49)$$

donde A_{BR} es el área bajo la curva correspondiente a la banda Raman y $A_L^n(f)$ es el área bajo la curva de la función Lorentziana elevada a la potencia n, siendo n igual a 1 ó 2.

En esta figura se puede observar que una función Lorentziana aproxima la banda Raman del diamante con un error asociado de aproximadamente el 30% mientras que el error asociado a la función Lorentziana elevada al cuadrado es de tan sólo el 1%. En base a que esta última función presenta un menor error en la aproximación, se ha empleado la función Lorentziana elevada al cuadrado para definir una banda Raman y su anchura efectiva 2B.

La figura 73 muestra que un intervalo espectral 2B igual a 4 veces la anchura a media altura (γ) de la función Lorentziana al cuadrado concentra más del 99% del área de la banda Raman. A este intervalo se le designa como anchura efectiva de una banda Raman.

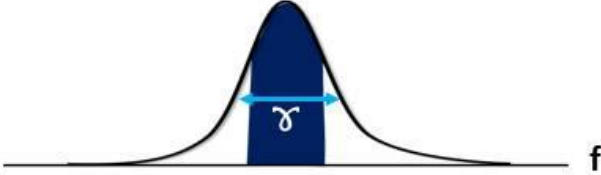
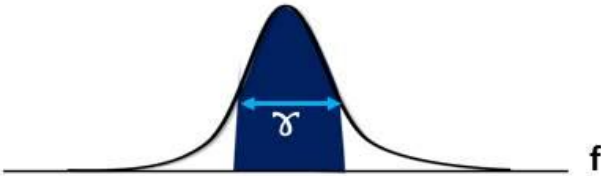
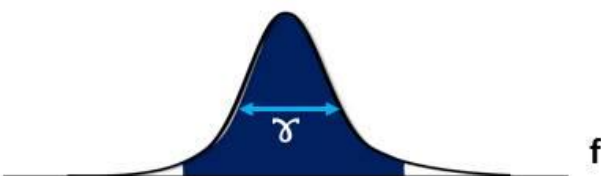
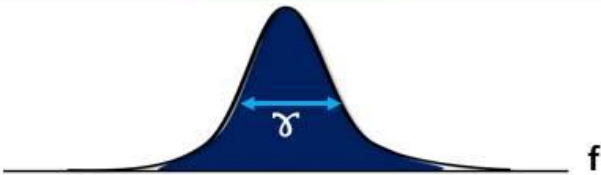
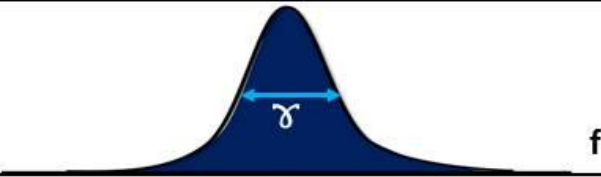
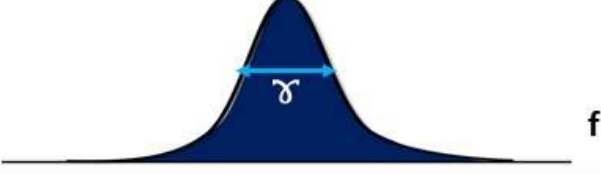
Distancia $2B$	Gráfico	Porcentaje de área
$0.5 \cdot \gamma$		54.98 %
γ		81.83 %
$1.5 \cdot \gamma$		91.94 %
$2 \cdot \gamma$		95.94 %
$3 \cdot \gamma$		98.61 %
$4 \cdot \gamma$		99.38 %

Figura 73. Porcentaje de área de una banda Raman comprendido en un intervalo espectral $2B$ igual a n veces la anchura a media altura (γ) de una función Lorentziana al cuadrado, para $0.5 \leq n \leq 4$.

e) Fragmentación de una banda Raman

Asumiendo que una banda Raman es simétrica, y que en una situación experimental su anchura es evidentemente no nula (anchura efectiva $2B$), vamos a fragmentar una banda Raman en un número finito de segmentos dentro de esa anchura efectiva. El propósito será estudiar la relación de Boltzmann entre la componente frecuencial i -ésima Stokes y su simétrica antiStokes. En la figura 74 se representa un par de bandas Raman Stokes y antiStokes, cuyas respectivas frecuencias centrales son f_S y f_A , fragmentadas en $2N$ segmentos. En esta figura, a cada par i -ésimo de segmentos le corresponde el par de frecuencias absolutas $f_{Si} = f_L - \Delta f_i$ (en el espectro Stokes) y $f_{Ai} = f_L + \Delta f_i$ (en el espectro antiStokes). La anchura de cada segmento es

$$\delta f = \frac{2B}{2N} = \frac{B}{N} \quad (50)$$

En una situación experimental, lógicamente, el valor mínimo de δf está limitado por la resolución del espectrómetro. A partir de la definición de δf , un desplazamiento Raman cualquiera Δf_i correspondiente al segmento i -ésimo se relaciona con el desplazamiento del segmento contiguo $(i+1)$ -ésimo mediante

$$\Delta f_{i+1} = \Delta f_i + \delta f = \Delta f_i + \frac{B}{N} \quad (51)$$

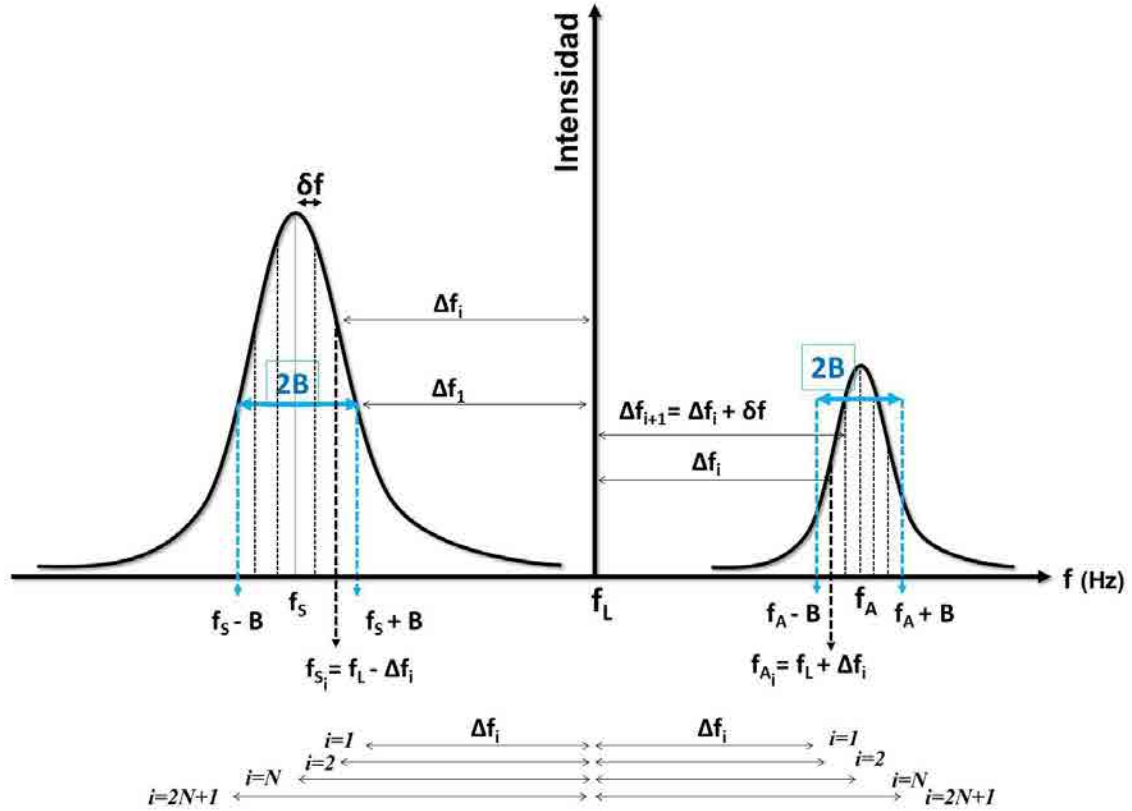


Figura 74. Fragmentación de una par de bandas Raman Stokes y antiStokes en 2N segmentos con anchura δf .

Dentro de la anchura espectral efectiva, por ejemplo de la banda Stokes, las frecuencias mínima y máxima serán f_{S-B} y f_{S+B} . De igual modo, las frecuencias mínima y máxima en el caso antiStokes son f_{A-B} y f_{A+B} .

Por ejemplo, para el menor desplazamiento Raman ($i=1$), resulta ser

$$\Delta f_1 = f_L - (f_S + B), \quad (52)$$

o bien,

$$\Delta f_1 = (f_A - B) - f_L \quad (53)$$

Si aplicamos el mismo razonamiento para el 2º par i -ésimo de segmentos, obtenemos que el desplazamiento Raman Δf_2 es igual a

$$\Delta f_2 = f_L - f_S - B + \delta f = f_L - f_S - B + \frac{B}{N} \quad (54)$$

$$\Delta f_2 = f_A - f_L - B + \delta f = f_A - f_L - B + \frac{B}{N} \quad (55)$$

y podemos generalizar el resultado escribiendo

$$\Delta f_i = f_L - f_S + \frac{i-(N+1)}{N} B = F + [i - (N + 1)]\delta f \quad \text{para } 1 \leq i \leq 2N+1 \quad (56)$$

$$\Delta f_i = f_A - f_L + \frac{i-(N+1)}{N} B = F + [i - (N + 1)]\delta f \quad \text{para } 1 \leq i \leq 2N+1 \quad (57)$$

siendo
$$F = f_L - f_S = f_A - f_L \quad (58)$$

De manera, que la ecuación de Boltzmann aplicada a cada segmento es

$$\frac{E_{A_i}}{E_{S_i}} = \alpha_i^3 \cdot e^{-h\Delta f_i/kT} \quad (59)$$

donde E_{A_i} y E_{S_i} son las respectivas áreas antiStokes y Stokes del par i -ésimo de segmentos, Δf_i es el desplazamiento Raman del segmento i -ésimo (Hz) y el parámetro adimensional α_i se define, en este caso, como

$$\alpha_i = \frac{f_L + \Delta f_i}{f_L - \Delta f_i} \quad (60)$$

Una vez definido Δf_i en función de la anchura efectiva $2B$ (situación experimental), es posible extender la ecuación de Boltzmann de la forma

$$\frac{E_{A_i}}{E_{S_i}} = \alpha_i^3 \cdot e^{-h\Delta f_i/kT} = \alpha_i^3 \cdot e^{-\frac{hF}{kT}} \cdot e^{-\frac{h}{kT} [i-(N+1)]\frac{B}{N}} \quad (61)$$

siendo
$$\alpha_i = \frac{f_A + [i-(N+1)]\delta f}{f_S - [i-(N+1)]\delta f} \quad (62)$$

y designando
$$F = f_L - f_S = f_A - f_L \quad (63)$$

Para estudiar la contribución del factor de Boltzmann generalizado (Ec. 61) podemos plantear diferentes casos (ver figura 75). Veamos algunos:

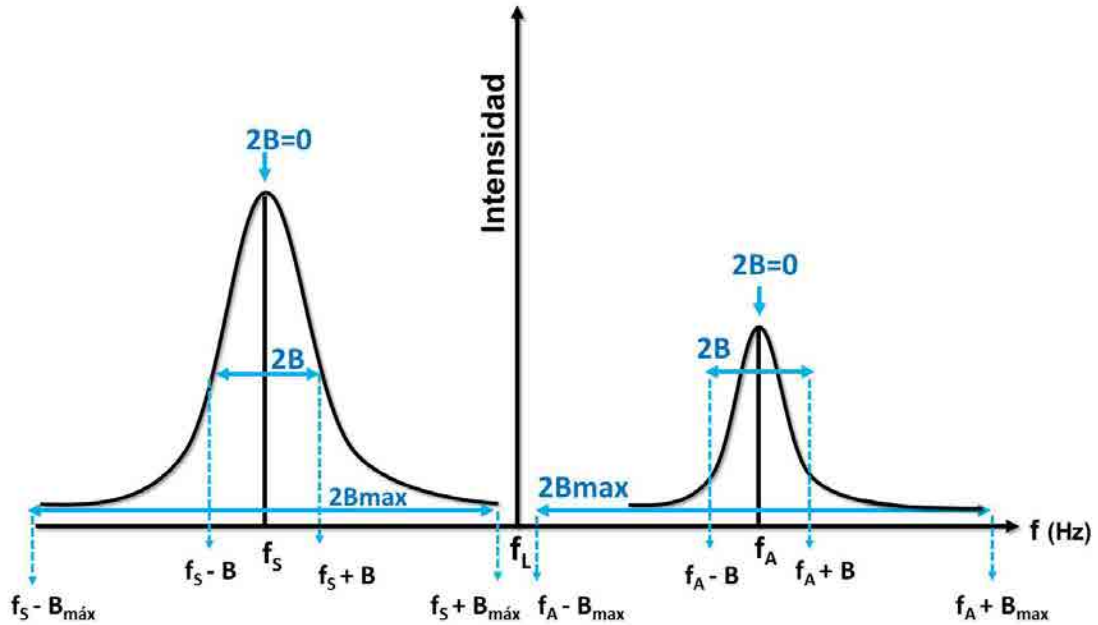


Figura 75. Bandas Raman Stokes y antiStokes para diferentes anchuras efectivas: a) $2B=0$; b) $2B \neq 0$ y c) $2B$ máxima.

Caso 1: Las bandas Raman Stokes y antiStokes concentran toda su energía en una única frecuencia y tienen una anchura $2B \rightarrow 0$. Este caso corresponde a una situación en la cual toda la energía de una banda Raman se concentra en un único segmento ($i=1$). Esta circunstancia límite se daría en situaciones como, por ejemplo: a) si el proceso de interacción radiación-materia no fuese disipativo en cuanto a la señal Raman; b) si la estructura cristalina de un material tuviese una ordenación perfecta de sus átomos y estos vibrasen a una única frecuencia; c) si al incidir una radiación electromagnética sobre un material ocurriese únicamente una transición energética entre dos niveles vibracionales o d) si el comportamiento del espectrómetro fuese perfecto. Bajo esta circunstancia límite ($i=1$ y $2B \rightarrow 0$), la Ec. 61 se puede simplificar de la forma

$$\frac{E_{A_1}}{E_{S_1}} = \alpha_1^3 \cdot e^{-h\Delta f_1/kT} = \alpha_1^3 \cdot e^{-\frac{hF}{kT}} \quad (64)$$

Caso 2: Que las bandas Raman tanto Stokes como antiStokes presenten una anchura $2B$ no nula. Este caso se corresponde con un espectro Raman experimental de forma que, en la ecuación de Boltzmann generalizada, el factor de Boltzmann está formado por dos términos:

1º) $e^{\frac{-hF}{kT}}$: término que representa una situación límite o ideal con bandas

Raman de anchura nula.

2º) $e^{\frac{-h}{kT} [i-(N+1)]\frac{B}{N}}$: término que representa la contribución al factor de

Boltzmann de dos segmentos simétricos Stokes y antiStokes en una banda Raman de anchura finita (no nula). Como hemos visto anteriormente, esta anchura quizá se deba a varias razones: a) el grado de disipación de la señal Raman que muestre el material; b) que la estructura cristalina del material presente cierto amorfismo o desorden atómico; c) la influencia que tenga en entorno atómico del enlace que genera la banda Raman; d) que sucedan transiciones energéticas entre estados cuánticos vibracionales a diferentes frecuencias o, incluso, entre estados rotacionales o e) un comportamiento no perfecto del espectrómetro. En todo caso, existe un ensanchamiento de la banda Raman en un espectro experimental.

Este término puede tomar valores de i comprendidos en el intervalo $1 \leq i \leq 2N+1$ de forma que:

$$2.a) \text{ Para el 1º segmento } (i=1) \rightarrow e^{\frac{hB}{kT}} = e^{\frac{h}{kT} N\delta f} \quad (65)$$

y la ecuación de Boltzmann generalizada viene dada por

$$\frac{E_{A1}}{E_{S1}} = \alpha_1^3 \cdot e^{-\frac{h\Delta f_1}{kT}} = \alpha_1^3 \cdot e^{\frac{-hF}{kT}} \cdot e^{\frac{h}{kT} N\delta f} \quad (66)$$

$$2.b) \text{ Para el e-nésimo segmento } (i=N) \rightarrow e^{\frac{hB}{kTN}} = e^{\frac{h}{kT} \delta f} \quad (67)$$

y la ecuación general de Boltzmann es

$$\frac{E_{AN}}{E_{SN}} = \alpha_N^3 \cdot e^{-\frac{h\Delta f_N}{kT}} = \alpha_N^3 \cdot e^{\frac{-hF}{kT}} \cdot e^{\frac{h}{kT} \delta f} \quad (68)$$

$$2.c) \text{ Para el segmento central } (i=N+1) \rightarrow e^{\frac{-h}{kT} [i-(N+1)] \frac{B}{N}} = 1 \quad (69)$$

En este caso, la ecuación de Boltzmann es equivalente a la ecuación para una situación ideal

$$\frac{E_{A_{N+1}}}{E_{S_{N+1}}} = \alpha_{N+1}^3 e^{-h\Delta f_{N+1}/kT} = \alpha_{N+1}^3 \cdot e^{\frac{-hF}{kT}} \quad (70)$$

$$2.d) \text{ Para el segmento } i=2N \rightarrow e^{\frac{hB}{kT} \left(\frac{1}{N} - 1\right)} = e^{\frac{h}{kT} \delta f (1-N)} \quad (71)$$

y, en este caso, la ecuación de Boltzmann es de la forma

$$\frac{E_{A_{2N}}}{E_{S_{2N}}} = \alpha_{2N}^3 e^{-h\Delta f_{2N}/kT} = \alpha_{2N}^3 \cdot e^{\frac{-hF}{kT}} \cdot e^{\frac{h}{kT} \delta f (1-N)} \quad (72)$$

$$2.e) \text{ Para el segmento } (i=2N+1) \rightarrow e^{\frac{-hB}{kT}} = e^{\frac{-hN\delta f}{kT}} \quad (73)$$

de forma que el segundo término del factor de Boltzmann generalizado coincide con el factor de Boltzmann para $i=1$ pero con signo contrario.

$$\frac{E_{A_{2N+1}}}{E_{S_{2N+1}}} = \alpha_{2N+1}^3 \cdot e^{-h\Delta f_{2N+1}/kT} = \alpha_{2N+1}^3 \cdot e^{\frac{-hF}{kT}} \cdot e^{\frac{-hN\delta f}{kT}} \quad (74)$$

Caso 3: Se contempla una anchura efectiva máxima $2B_{m\acute{a}x}$ de las bandas Raman Stokes y antiStokes en un espectro experimental. Dado que en un espectro Raman se cumple que

$$\left. \begin{array}{l} f_A - B \geq f_L \\ f_S + B \leq f_L \end{array} \right\} \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} B \leq f_A - f_L \\ B \leq f_L - f_S \end{array} \right. \Rightarrow \left\{ B_{m\acute{a}x} = F \right. \quad (75)$$

Supongamos que utilizamos $B_{m\acute{a}x} = F$ en la segmentación de un espectro Raman. En este caso, el desplazamiento Raman del segmento i -ésimo queda definido como

$$\Delta f_i = F + \frac{i-(N+1)}{N} B_{m\acute{a}x} = F + \frac{i-(N+1)}{N} F = (i-1) \frac{F}{N} \quad (76)$$

destacar que, i está restringido en el intervalo $2 \leq i \leq 2N+1$, ya que el valor de $i=1$ implica que $\Delta f_i=0$, es decir, se trataría de la propia línea láser.

Como, por definición,

$$\delta f = \frac{2B}{2N} = \frac{B_{max}}{N} = \frac{F}{N} \quad (77)$$

esto implica que el desplazamiento Raman viene dado por la expresión

$$\Delta f_i = (i-1)\delta f \quad (78)$$

y la ecuación de Boltzmann generalizada para una anchura efectiva máxima $2B_{m\acute{a}x}$ es

$$\frac{E_{A_i}}{E_{S_i}} = \alpha_i^3 e^{-h\Delta f_i/kT} = \alpha_i^3 \cdot e^{-\frac{hF}{kT}} \cdot e^{-\frac{h}{kT} [i-(N+1)] \frac{B_{m\acute{a}x}}{N}} \quad (79)$$

como $B_{m\acute{a}x} = F$, se obtiene

$$\frac{E_{A_i}}{E_{S_i}} = \alpha_i^3 \cdot e^{-\frac{hF}{kT}} \cdot e^{-\frac{h}{kT} [i-(N+1)] \frac{F}{N}} = \alpha_i^3 e^{-\frac{h}{kT} (i-1) \frac{F}{N}} \quad (80)$$

es decir,

$$\frac{E_{A_i}}{E_{S_i}} = \alpha_i^3 e^{-h\Delta f_i/kT} \approx \alpha_i^3 \cdot \left\{ e^{-\frac{hF}{kT}} \right\}^{\frac{(i-1)}{N}} \quad \text{para } 2 \leq i \leq 2N+1 \quad (81)$$

siendo $e^{-\frac{hF}{kT}}$ el término del factor de Boltzmann correspondiente a una situación ideal.

Si observamos el segundo factor del segundo miembro de la Ec. 81, al tomar el valor central ($i=N+1$) o valores de $i=N$ siendo $N \gg 1$, el exponente del factor de Boltzmann se iguala a 1 y nos encontramos que este factor es equivalente al factor de Boltzmann ideal.

$$\frac{(i-1)}{N} \approx \frac{N}{N} \approx 1 \quad \Rightarrow \quad \left\{ e^{-\frac{hF}{kT}} \right\}^{\frac{(i-1)}{N}} \approx e^{-\frac{hF}{kT}} \quad (82)$$

Concluimos, por lo tanto, que bajo condiciones de simetría de las bandas Raman, la energía concentrada en una anchura efectiva finita $2B$ de una banda Raman es equivalente a la energía concentrada en la frecuencia central de esa banda.

Considerando ahora que mediante la partición del intervalo efectivo $2B$ en subintervalos o segmentos, el área de la banda E queda dividida en $2N$ regiones o subáreas E_i (figura 76) de forma que

$$\text{para una banda antiStokes} \quad E_A = E_{A_1} + E_{A_2} + \dots + E_{A_N} + \dots + E_{A_{2N}} \quad (83)$$

$$\text{y para una banda Stokes} \quad E_S = E_{S_1} + E_{S_2} + \dots + E_{S_N} + \dots + E_{S_{2N}} \quad (84)$$

y en base a la conclusión obtenida de que la energía de una banda Raman es equivalente a la energía concentrada en la frecuencia central de esa banda, podemos calcular el subárea de cada i -ésimo de segmentos mediante

$$E_{A_i} = \delta f \cdot R_i^A(f_L + \Delta f_i, \tau) \quad (85)$$

$$E_{S_i} = \delta f \cdot R_i^S(f_L - \Delta f_i, \tau) \quad (86)$$

donde $R_i^A(f_L + \Delta f_i, \tau)$ y $R_i^S(f_L - \Delta f_i, \tau)$ indican el número de fotones/Hz medidos en un tiempo τ del par i -ésimo de segmentos antiStokes y Stokes respectivamente, Δf_i es la distancia comprendida entre la frecuencia del láser y la frecuencia central del segmento i -ésimo (Hz) y δf es la anchura de cada segmento (Hz).

Por tanto, tendremos que las áreas de un par de bandas Raman Stokes y antiStokes E_A y E_S son igual a

$$E_A = \sum_{i=1}^{2N} \delta f \cdot R_i^A(f_L + \Delta f_i, \tau) \quad (87)$$

$$E_S = \sum_{i=1}^{2N} \delta f \cdot R_i^S(f_L - \Delta f_i, \tau) \quad (88)$$

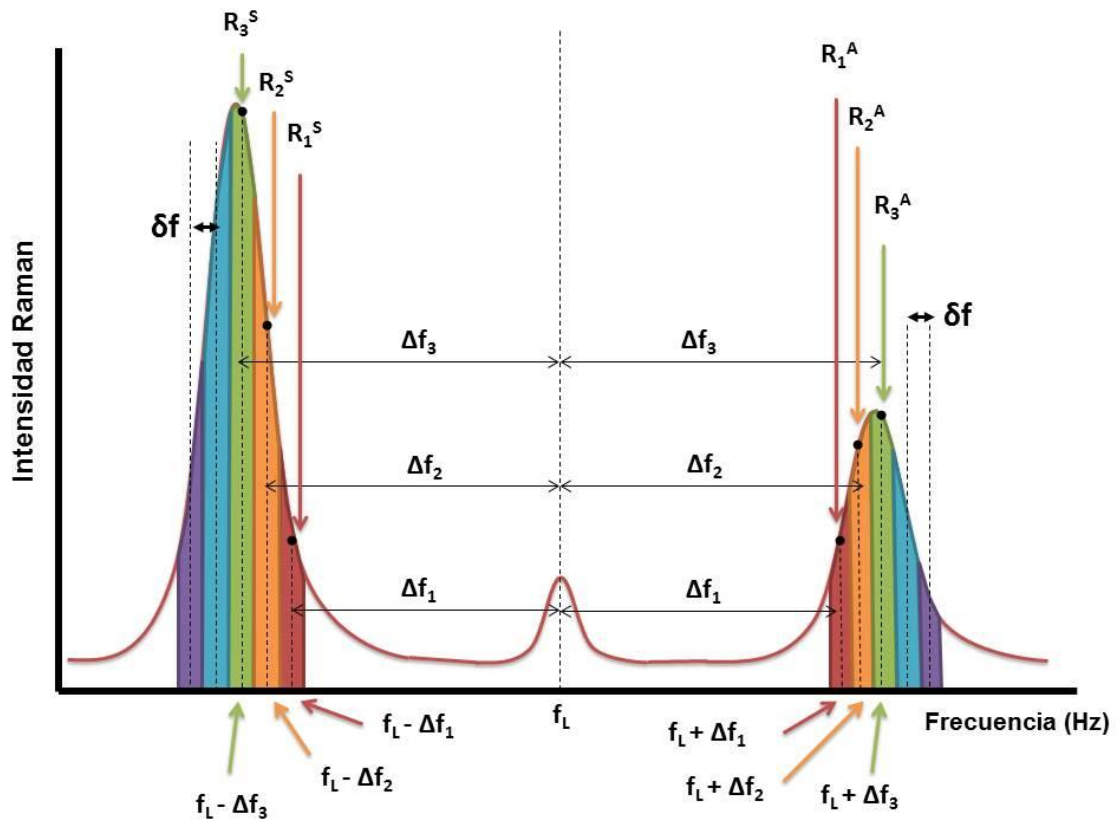


Figura 76. Partición del área E de una banda Raman en $2N$ subáreas E_i .

Con lo cual, para un par i -ésimo cualquiera de segmentos, la ecuación de Boltzmann se puede aproximar de la forma

$$\delta f \cdot R_i^A(f_L + \Delta f_i, \tau) = (\alpha_i)^3 \cdot e^{-h\Delta f_i/kT} \cdot \delta f \cdot R_i^S(f_L - \Delta f_i, \tau) \quad (89)$$

siendo

$$\alpha_i = \frac{f_L + \Delta f_i}{f_L - \Delta f_i} \quad (90)$$

y, finalmente, teniendo en cuenta los $2N$ segmentos i -ésimos que fragmentan una banda Raman, la ecuación resultante es

$$\overbrace{\sum_{i=1}^{2N} \delta f R_i^A(f_L - \Delta f_i)}^{E_A} = \left(\frac{f_L + \Delta f_i}{f_L - \Delta f_i} \right)^3 e^{-h\Delta f_i/kT} \overbrace{\sum_{i=1}^{2N} \delta f R_i^S(f_L + \Delta f_i)}^{E_S} \quad (91)$$

Como ejemplo experimental se ha calculado la temperatura correspondiente para cada par i -ésimo de segmentos que fragmentan el espectro del diamante. La figura 77 muestra un modelo esquemático de las temperaturas calculadas para cada segmento en función de $2N$. En base a los resultados mostrados en la figura se demuestra experimentalmente que la temperatura calculada para $2N=1$ es equivalente a la temperatura calculada en el segmento central, es decir, el segmento correspondiente al valor máximo de intensidad de la banda Raman. Por tanto, se concluye experimentalmente a partir de la temperatura absoluta de un material, que de nuevo la energía concentrada en el intervalo efectivo de una banda Raman es equivalente a la energía concentrada en su frecuencia central.

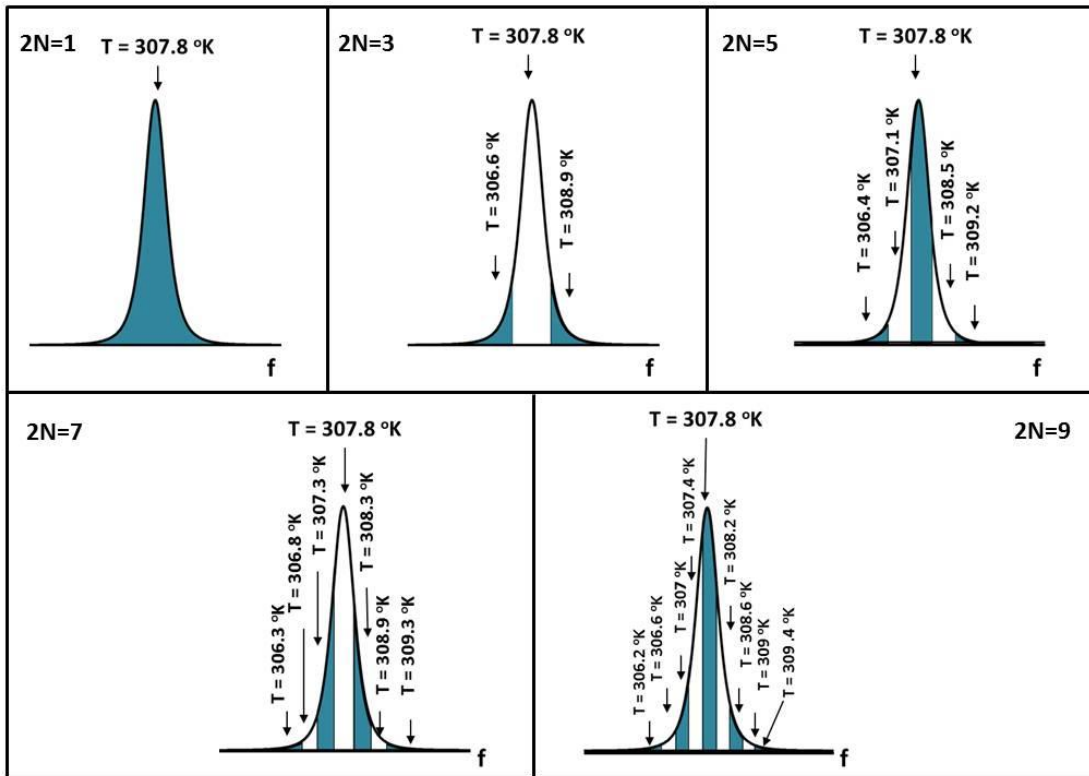


Figura 77. Representación gráfica de los valores de temperatura calculados en el caso del diamante para distintos valores de 2N.

3.2.2 Determinación de la temperatura de una mezcla a partir de la temperatura de los componentes individuales.

El primer paso en el procedimiento deductivo para lograr conocer la relación que existe entre la temperatura de una mezcla (T_M) y las temperaturas de las sustancias químicas aisladas ha sido aplicar la ecuación de Boltzmann para un pigmento esté aislado o mezclado, es decir

$$\frac{E_A}{E_S} = \alpha^3 e^{-h\Delta f/kT} \quad (92)$$

$$\frac{E_{AM}}{E_{SM}} = \alpha_M^3 e^{-h\Delta f_M/kT_M} \quad (93)$$

En la Ec.92 E_A , E_S son las áreas correspondientes al par de bandas antiStokes y Stokes del espectro del pigmento aislado. A su vez, en la Ec.93 E_{AM} y E_{SM} representan las áreas del par de bandas antiStokes y Stokes cuando el pigmento está mezclado. En ambas ecuaciones los desplazamientos Raman correspondientes a ambas situaciones se denotan por Δf y Δf_M , y sus respectivas temperaturas son T y T_M . Para mayor simplicidad en las ecuaciones, se ha introducido el parámetro α_M definido en Ec.25 y aplicado al caso de que el pigmento esté mezclado.

Las figuras 78, 79, 80 y 81 muestran como ejemplo los espectros de los pigmentos minio (pigmento 1), anatasa (pigmento 2) y de la mezcla de ambos. En las figuras 78 y 79 se representa los espectros completos de cada pigmento aislado, es decir, $R_{A1}(\bar{\nu})$ y $R_{S1}(\bar{\nu})$ para el minio, $R_{A2}(\bar{\nu})$ y $R_{S2}(\bar{\nu})$ para la anatasa. Se han representado, por una parte, sus respectivas funciones Lorentzianas cuadráticas $L^2_{A1}(\bar{\nu})$, $L^2_{S1}(\bar{\nu})$, $L^2_{A2}(\bar{\nu})$ y $L^2_{S2}(\bar{\nu})$ y, por otra, se han sombreado sus respectivas áreas E_{A1} , E_{S1} , E_{A2} y E_{S2} . Δf_1 y Δf_2 son los desplazamientos Raman de cada una de las bandas Raman seleccionada para cada pigmento.

La figura 80 muestra el espectro completo de la mezcla minio y anatasa. En esta figura se han seleccionado las bandas Raman $R_{AM1}(\bar{\nu})$ y $R_{SM1}(\bar{\nu})$ correspondientes al minio mezclado y se han representado tanto sus correspondientes Lorentzianas al cuadrado $L^2_{AM1}(\bar{\nu})$ y $L^2_{SM1}(\bar{\nu})$ como sus áreas E_{AM1} y E_{SM1} . El desplazamiento Raman de estas bandas se ha indicado como Δf_{M1} . En la figura 81 se representa el mismo espectro Raman de la mezcla anatasa que en la figura 80. A diferencia de la figura anterior, en la figura 81 se han seleccionado las bandas Raman $R_{AM2}(\bar{\nu})$ y $R_{SM2}(\bar{\nu})$ del pigmento anatasa mezclado en vez de las del minio. Las respectivas funciones Lorentzianas cuadráticas de estas bandas se han representado como $L^2_{AM2}(\bar{\nu})$ y $L^2_{SM2}(\bar{\nu})$ y, como en las figuras anteriores, se han sombreado sus áreas E_{AM2} y E_{SM2} . En este caso el desplazamiento Raman de las bandas seleccionadas se ha indicado como Δf_{M2} .

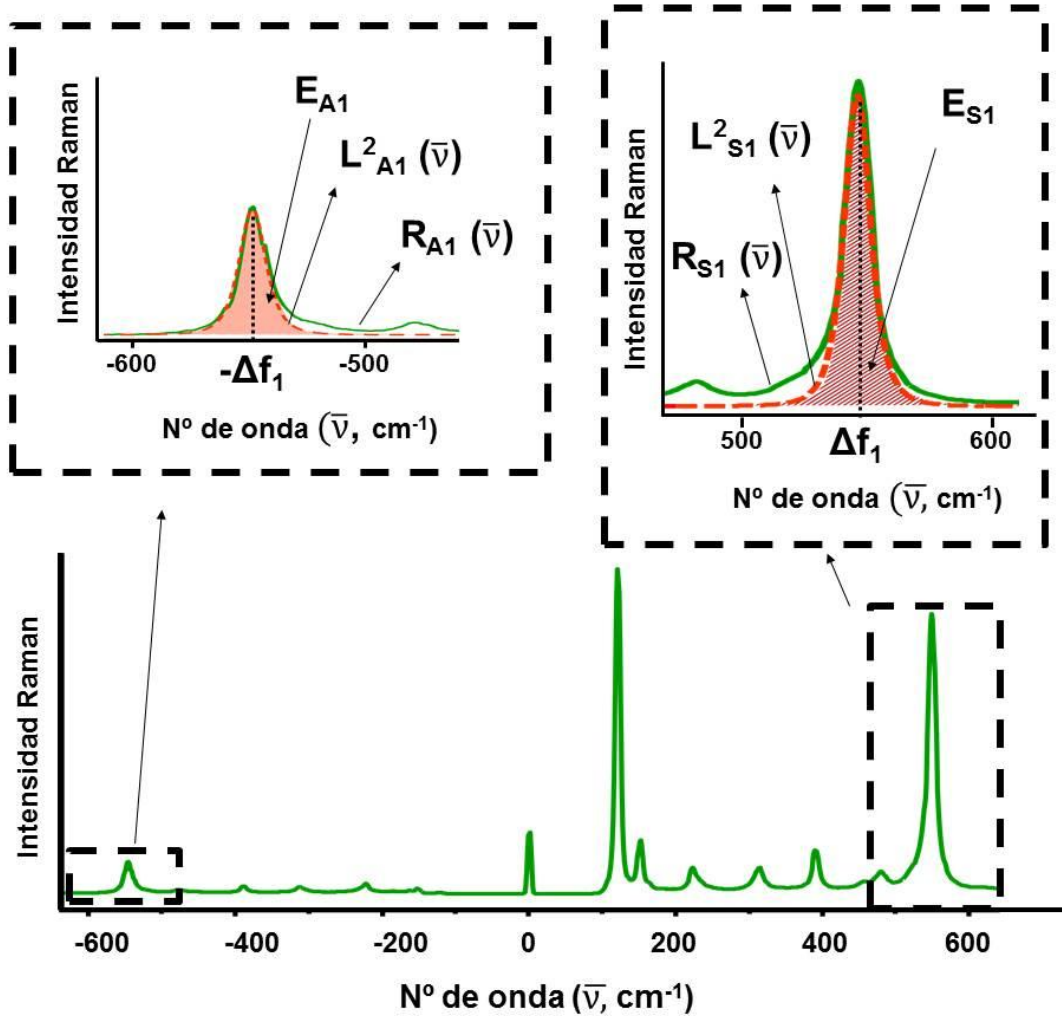


Figura 78. Espectro Raman completo del pigmento 1 (minio) aislado. $R_{A1}(\bar{\nu})$ y $R_{S1}(\bar{\nu})$ son un par de bandas antiStokes y Stokes del espectro. $L^2_{A1}(\bar{\nu})$ y $L^2_{S1}(\bar{\nu})$ son las respectivas funciones Lorentzianas cuadráticas, tanto E_{A1} como E_{S1} son las áreas de ese par de bandas y $-\Delta f_1$ y Δf_1 son sus correspondientes desplazamientos Raman.

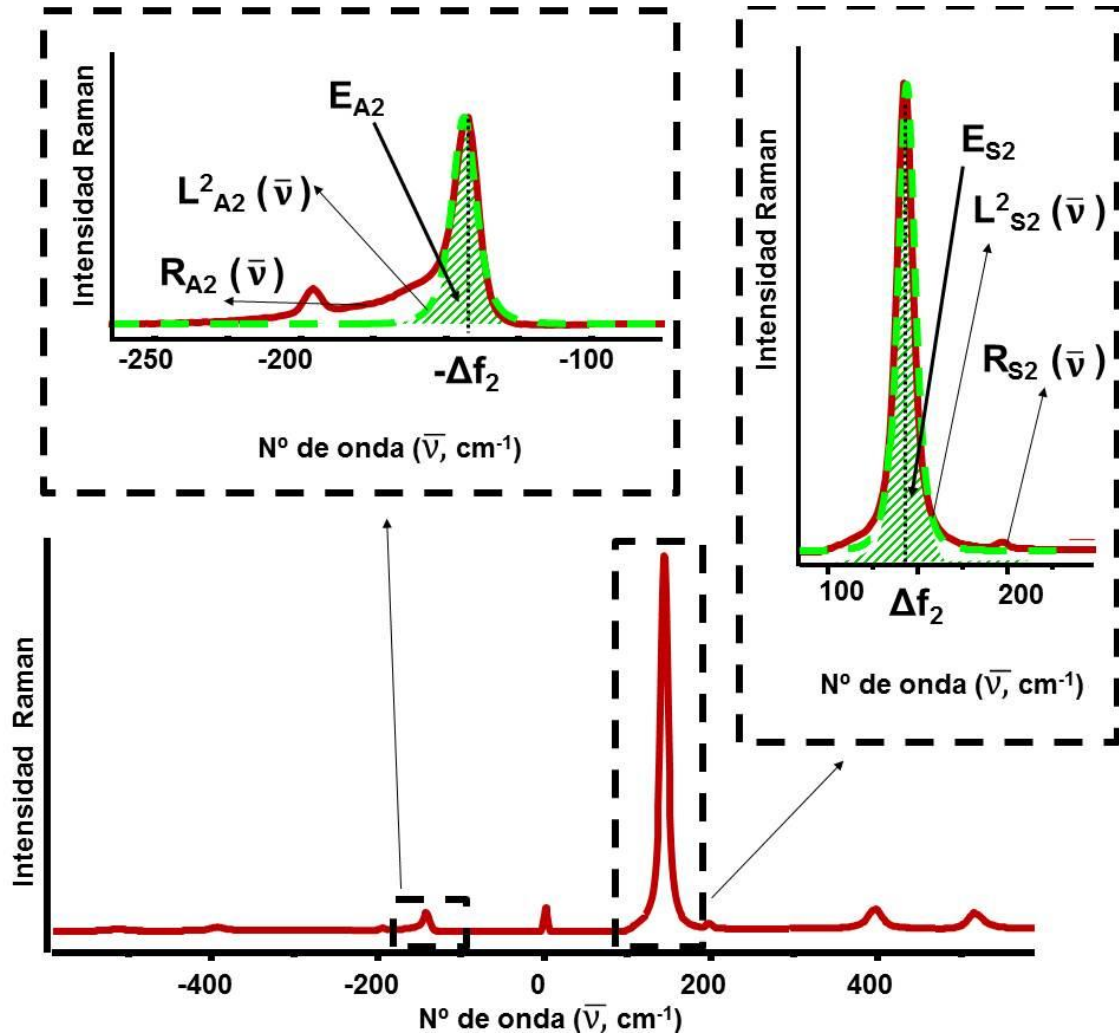


Figura 79. Espectro Raman del pigmento 2 (anatasa) aislado. $R_{A2}(\bar{\nu})$, $R_{S2}(\bar{\nu})$ son las bandas Raman antiStokes y Stokes del pigmento 2, $L^2_{A2}(\bar{\nu})$ y $L^2_{S2}(\bar{\nu})$ son sus respectivas funciones Lorentzianas al cuadrado, E_{A2} y E_{S2} son las áreas de ese par de bandas Raman y $-\Delta f_2$ y Δf_2 son sus desplazamientos Raman.

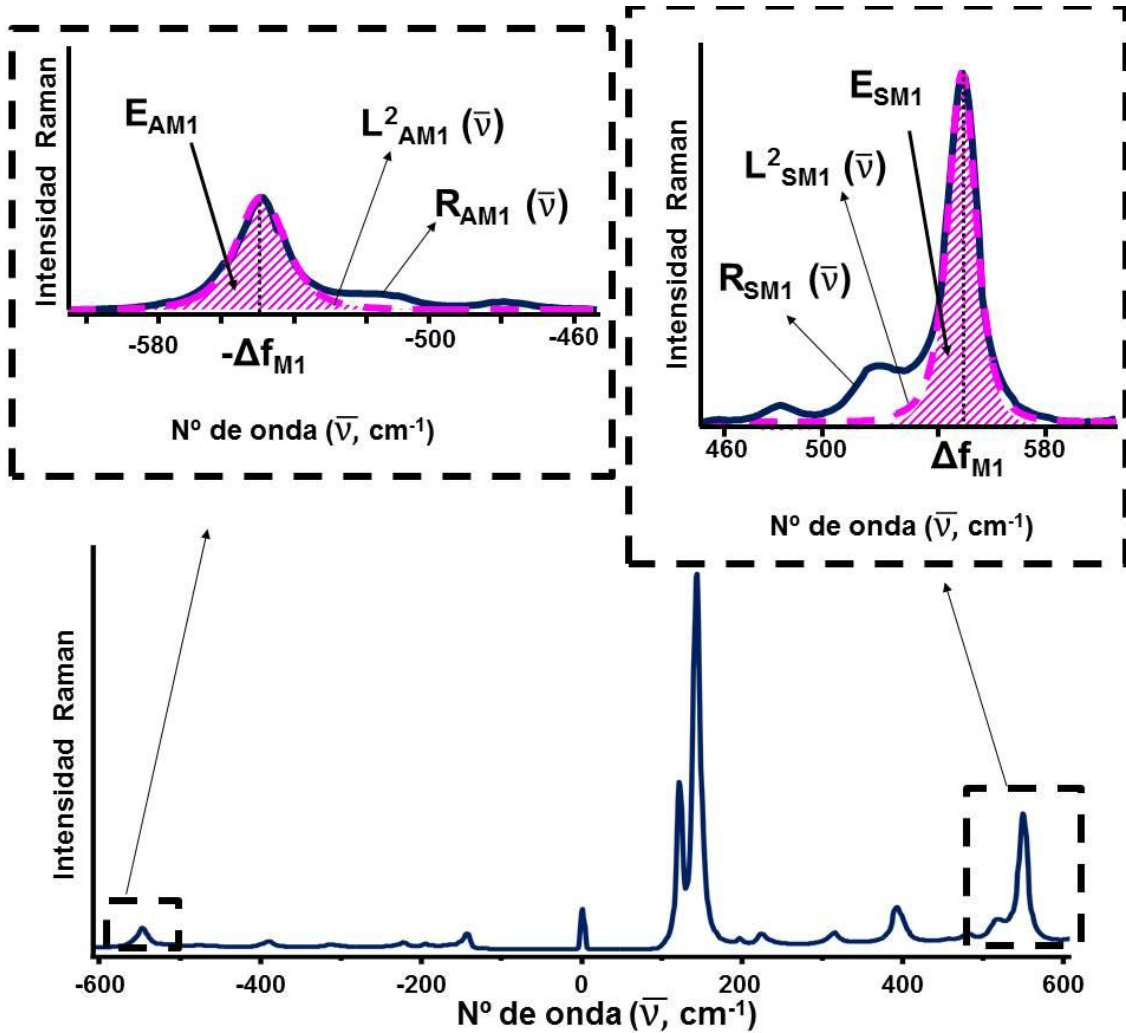


Figura 80. Espectro Raman de una mezcla (minio y anatasa). $R_{AM1}(\bar{\nu})$ y $R_{SM1}(\bar{\nu})$ son las bandas Raman antiStokes y Stokes del minio mezclado; $L_{SM1}^2(\bar{\nu})$ y $L_{AM1}^2(\bar{\nu})$ son sus respectivas funciones Lorentzianas al cuadrado; E_{AM1} y E_{SM1} , son las áreas y $-\Delta f_{M1}$ y Δf_{M1} son los desplazamientos Raman de estas bandas Raman en la mezcla respectivamente.

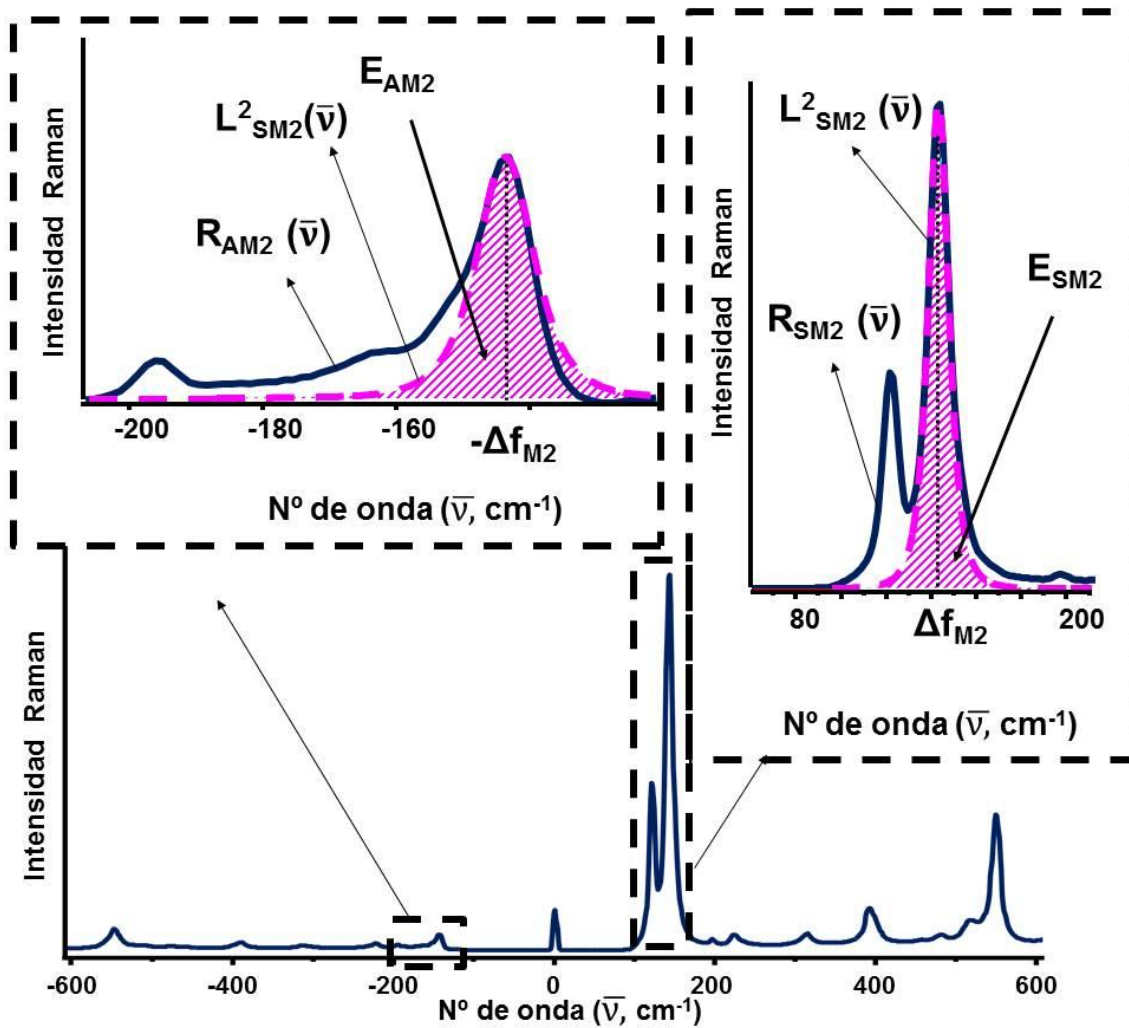


Figura 81. Espectro Raman de una mezcla (minio y anatasa). $R_{AM2}(\bar{\nu})$ y $R_{SM2}(\bar{\nu})$ son las bandas Raman antiStokes y Stokes de la anatasa mezclada y sus respectivas funciones Lorentzianas cuadráticas $L^2_{AM2}(\bar{\nu})$ y $L^2_{SM2}(\bar{\nu})$. E_{AM2} y E_{SM2} , son las áreas y $-\Delta f_{M2}$ y Δf_{M2} son los desplazamientos Raman de estas bandas Raman respectivamente.

En un segundo paso, se contempla la hipótesis de que las relaciones energéticas del par de bandas Stokes y antiStokes del pigmento aislado y mezclado E_A/E_S y E_{AM}/E_{SM} no tienen porqué ser iguales. La intervención de otro tipo de factores (físicos o químicos) como, por ejemplo, diferentes reflectividades^[83,84] o el tamaño y distribución de las partículas^[154] en el espectro de una mezcla que no concurren en el espectro de un pigmento individual puede ser estar relacionada con una diferencia en la distribución de la energía fotónica en las bandas Raman de la mezcla. En base a esta hipótesis, se propone un nuevo parámetro adimensional, denotado β . Este parámetro cuantifica la diferencia entre la relación energética de un par de bandas Raman Stokes y antiStokes de un pigmento analizado individualmente respecto a cuando está mezclado con otro pigmento. De modo que se define β mediante la expresión

$$\beta = \frac{E_{AM}/E_{SM}}{E_A/E_S} \quad (94)$$

Si despejamos E_{AM}/E_{SM} obtenemos la relación energética para el pigmento mezclado en función del parámetro β y de la relación energética del pigmento individual de la forma

$$\frac{E_{AM}}{E_{SM}} = \beta \frac{E_A}{E_S} \quad (95)$$

y al sustituir tanto E_{AM}/E_{SM} como E_A/E_S por la ecuación de Boltzmann aplicada al pigmento aislado y mezclado (Ec. 92 y 93) se obtiene

$$\alpha_M^3 e^{-h\Delta f_M/kT_M} = \beta \alpha^3 e^{-h\Delta f/kT} \quad (96)$$

si ahora tomamos logaritmos neperianos,

$$\ln \alpha_M^3 - \frac{h\Delta f_M}{kT_M} = \ln(\beta \alpha^3) - \frac{h\Delta f}{kT} \quad (97)$$

y multiplicamos la ecuación por k/h , obtenemos

$$\frac{k}{h} \ln(\beta \alpha^3) - \frac{\Delta f}{T} = \frac{k}{h} \ln \alpha_M^3 - \frac{\Delta f_M}{T_M} \quad (98)$$

al despejar $\Delta f_M/T_M$, resulta ser

$$\frac{\Delta f_M}{T_M} = \frac{\Delta f}{T} + \frac{k}{h} \ln \alpha_M^3 - \frac{k}{h} \ln(\beta \alpha^3) \quad (99)$$

es decir,

$$\frac{\Delta f_M}{T_M} = \frac{\Delta f}{T} + 3 \frac{k}{h} \ln \frac{\alpha_M}{\alpha} - \frac{k}{h} \ln \beta \quad (100)$$

Continuando con el procedimiento deductivo, el tercer paso consiste en aplicar la Ec. 100 a cada componente de la mezcla de modo que

$$\frac{\Delta f_{M1}}{T_M} = \frac{\Delta f_1}{T_1} + 3 \frac{k}{h} \ln \frac{\alpha_{M1}}{\alpha_1} - \frac{k}{h} \ln \beta_1 \quad (101)$$

$$\frac{\Delta f_{M2}}{T_M} = \frac{\Delta f_2}{T_2} + 3 \frac{k}{h} \ln \frac{\alpha_{M2}}{\alpha_2} - \frac{k}{h} \ln \beta_2 \quad (102)$$

seguidamente, sumamos ambas ecuaciones obteniendo

$$\frac{\Delta f_{M1}}{T_M} + \frac{\Delta f_{M2}}{T_M} = \frac{\Delta f_1}{T_1} + \frac{\Delta f_2}{T_2} + 3 \frac{k}{h} \ln \frac{\alpha_{M1}}{\alpha_1} + 3 \frac{k}{h} \ln \frac{\alpha_{M2}}{\alpha_2} - \frac{k}{h} \ln \beta_1 - \frac{k}{h} \ln \beta_2 \quad (103)$$

y extraemos factor común k/h , resultando ser

$$\frac{\Delta f_{M1}}{T_M} + \frac{\Delta f_{M2}}{T_M} = \frac{\Delta f_1}{T_1} + \frac{\Delta f_2}{T_2} + \frac{k}{h} \left(3 \ln \frac{\alpha_{M1}}{\alpha_1} + 3 \ln \frac{\alpha_{M2}}{\alpha_2} \right) - \frac{k}{h} (\ln \beta_1 + \ln \beta_2) \quad (104)$$

o lo que es lo mismo,

$$\frac{\Delta f_{M1} + \Delta f_{M2}}{T_M} = \frac{\Delta f_1}{T_1} + \frac{\Delta f_2}{T_2} + \frac{k}{h} \ln \left(\frac{\alpha_{M1} \cdot \alpha_{M2}}{\alpha_1 \cdot \alpha_2} \right)^3 - \frac{k}{h} \ln \beta_1 \beta_2 \quad (105)$$

donde Δf_{M_1} y Δf_{M_2} son los respectivos desplazamientos Raman de las bandas de los pigmentos 1 y 2 mezclados y donde Δf_1 y Δf_2 son los desplazamientos Raman de los pigmentos individuales. T_M es la temperatura de la mezcla, T_1 y T_2 son las temperaturas de cada pigmento sin mezclar y, en cuanto a los parámetros α_{M_1} , α_{M_2} , α_1 y α_2 , en este caso, son definidos en la Ec.25 y aplicados a los pigmentos 1 y 2 en ambos estados (aislados y mezclados). Los parámetros β_1 y β_2 han sido definidos en la Ec. 94 y aplicados a cada componente de la mezcla.

Finalmente, al generalizar la Ec. 105 para una mezcla de n pigmentos se obtiene

$$\frac{\sum_{i=1}^N \Delta f_{M_i}}{T_M} = \sum_{i=1}^N \frac{\Delta f_i}{T_i} + \frac{k}{h} \ln \left(\prod_{i=1}^N \frac{\alpha_{M_i}}{\alpha_i} \right)^3 - \frac{k}{h} \ln(\prod_{i=1}^N \beta_i) \quad (106)$$

Sin quitar generalidad conceptual, contemplamos el caso de la mezcla de sólo dos pigmentos planteando diferentes hipótesis o casos particulares:

Hipótesis 1: No hay variaciones en cuanto al desplazamiento Raman en el espectro de la mezcla con respecto a los espectros individuales, de forma que $\Delta f_{M_1} = \Delta f_1$ y $\Delta f_{M_2} = \Delta f_2$ y, por otro lado, sí hay variaciones en cuanto a la relación energética de los pares de bandas Raman Stokes y antiStokes, de forma que $\beta_1 \neq 1$ y $\beta_2 \neq 1$. En este caso los parámetros α_{M_1} y α_{M_2} son iguales a los respectivos parámetros α_1 y α_2 . Es decir, el argumento del primer logaritmo neperiano de la Ec. 106 es igual a 1 y esta ecuación se puede simplificar de la forma

$$\frac{\Delta f_{M_1} + \Delta f_{M_2}}{T_M} = \frac{\Delta f_{M_1}}{T_1} + \frac{\Delta f_{M_2}}{T_2} - \frac{k}{h} \ln \beta_1 \beta_2 \quad (107)$$

lo que es lo mismo,

$$\frac{\Delta f_1 + \Delta f_2}{T_M} = \frac{\Delta f_1}{T_1} + \frac{\Delta f_2}{T_2} - \frac{k}{h} \ln \beta_1 \beta_2 \quad (108)$$

si en la Ec. 107 extraemos factor común Δf_{M_1} y Δf_{M_2} la expresión obtenida es

$$\Delta f_{M_1} \left(\frac{1}{T_M} - \frac{1}{T_1} \right) = \Delta f_{M_2} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_M} \right) - \frac{k}{h} \ln \beta_1 \beta_2 \quad (109)$$

De igual modo, podemos extraer factor común Δf_1 y Δf_2 en la Ec. 108 obteniendo

$$\Delta f_1 \left(\frac{1}{T_M} - \frac{1}{T_1} \right) = \Delta f_2 \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_M} \right) - \frac{k}{h} \ln \beta_1 \beta_2 \quad (110)$$

Hipótesis 2: No hay variación en cuanto a la relación de energías del par de bandas antiStokes y Stokes de los compuestos 1 y 2, de forma que β_1 y β_2 son igual a 1 y el segundo argumento del logaritmo neperiano es $\beta_1 \cdot \beta_2 = 1$. En cambio, sí hay variaciones en cuanto a los desplazamientos Raman y en este caso, a su vez, se pueden contemplar tres situaciones:

- a) Que existan variaciones en el desplazamiento Raman únicamente en el par de bandas del pigmento 1 en la mezcla respecto al espectro individual, de forma que $\Delta f_{M_1} \neq \Delta f_1$ y $\Delta f_{M_2} = \Delta f_2$, por lo tanto, $\alpha_{M_1} \neq \alpha_1$ y $\alpha_{M_2} = \alpha_2$, entonces, la ecuación general se puede expresar de la forma

$$\frac{\Delta f_{M_1}}{T_M} + \frac{\Delta f_2}{T_M} = \frac{\Delta f_1}{T_1} + \frac{\Delta f_2}{T_2} + \frac{k}{h} \ln \left(\frac{\alpha_{M_1}}{\alpha_1} \right)^3 \quad (111)$$

y extrayendo factor común Δf_2 , la ecuación resultante es

$$\Delta f_2 \left(\frac{1}{T_M} - \frac{1}{T_2} \right) = \frac{\Delta f_1}{T_1} - \frac{\Delta f_{M_1}}{T_M} + \frac{k}{h} \ln \left(\frac{\alpha_{M_1}}{\alpha_1} \right)^3 \quad (112)$$

- b) Varían sólo los desplazamientos Raman del par de bandas Stokes y antiStokes del pigmento 2 en la mezcla respecto al espectro individual, de forma que $\Delta f_{M_1} = \Delta f_1$ y $\Delta f_{M_2} \neq \Delta f_2$, por tanto, $\alpha_{M_1} = \alpha_1$ y $\alpha_{M_2} \neq \alpha_2$. En este caso la ecuación generalizada se puede expresar como

$$\frac{\Delta f_1}{T_M} + \frac{\Delta f_{M_2}}{T_M} = \frac{\Delta f_1}{T_1} + \frac{\Delta f_2}{T_2} + \frac{k}{h} \ln \left(\frac{\alpha_{M_2}}{\alpha_2} \right)^3 \quad (113)$$

y al extraer factor común Δf_1 obtenemos

$$\Delta f_1 \left(\frac{1}{T_M} - \frac{1}{T_1} \right) = \frac{\Delta f_2}{T_2} - \frac{\Delta f_{M_2}}{T_M} + \frac{k}{h} \ln \left(\frac{\alpha_{M_1}}{\alpha_1} \right)^3 \quad (114)$$

- c) Que existan variaciones en cuanto a los desplazamientos Raman de los pares de bandas Stokes y antiStokes de ambos pigmentos mezclados respecto a los espectros individuales, es decir, $\Delta f_{M_1} \neq \Delta f_1$ y $\Delta f_{M_2} \neq \Delta f_2$. Esto implica que los parámetros α_{M_1} y α_{M_2} son distintos de α_1 y α_2 respectivamente y la ecuación general para calcular la temperatura de la mezcla se simplifica de la forma

$$\frac{\Delta f_{M_1} + \Delta f_{M_2}}{T_M} = \frac{\Delta f_1}{T_1} + \frac{\Delta f_2}{T_2} + \frac{k}{h} \ln \left(\frac{\alpha_{M_1} \cdot \alpha_{M_2}}{\alpha_1 \cdot \alpha_2} \right)^3 \quad (115)$$

Hipótesis 3: Que existan variaciones en cuanto al desplazamiento Raman y que, a su vez, exista una compensación en la distribución de la energía del par de bandas Raman Stokes y antiStokes de los dos pigmentos de la mezcla. Es decir, se pueden dar estas dos circunstancias:

- 1) Que no exista variación energética en el espectro al pasar el compuesto de estar aislado a estar mezclado, de forma que $\beta_1 \approx 1$; $\beta_2 \approx 1$ y entonces el producto es $\beta_1 \beta_2 \approx 1$.

- 2) O bien, que sí existan variaciones energéticas en el espectro de la mezcla respecto a los espectros individuales, de forma que $\beta_1 \neq 1$ y $\beta_2 \neq 1$, sin embargo, la relación de energías de las bandas Raman Stokes y antiStokes del compuesto 1 en la mezcla se pueden ver compensadas con las variaciones en cuanto a la relación de energías de las bandas Raman Stokes y antiStokes del compuesto 2, en este caso, pese a que $\beta_1 \neq 1$ y $\beta_2 \neq 1$, el producto de ambos parámetros puede ser $\beta_1 \beta_2 \approx 1$.

En ambas situaciones se pueden aplicar las mismas aproximaciones que en la hipótesis 2.

Hipótesis 4: Que existan tanto variaciones en cuanto al desplazamiento Raman como en la relación de energías de los pares de bandas Raman Stokes y antiStokes de ambos pigmentos individuales con respecto a la mezcla, sin embargo, se puede dar el caso en que se cumpla:

$$a) \left(\frac{\alpha_{M1}}{\alpha_1} \cdot \frac{\alpha_{M2}}{\alpha_2} \right)^3 = \beta_1 \cdot \beta_2 \neq 1 \quad (116)$$

o bien,

$$b) \left(\frac{\alpha_{M1}}{\alpha_1} \cdot \frac{\alpha_{M2}}{\alpha_2} \right)^3 = \beta_1 \cdot \beta_2 \approx 1 \quad (117)$$

Bajo estas condiciones especiales, ambos logaritmos neperianos de la ecuación general (Ec. 106) se anulan y se puede simplificar de la forma

$$\frac{\Delta f_{M1} + \Delta f_{M2}}{T_M} = \frac{\Delta f_1}{T_1} + \frac{\Delta f_2}{T_2} \quad (118)$$

entonces, si despejamos T_M de la Ec. 118 se deduce una fórmula simplificada y práctica para calcular la temperatura de la mezcla a partir de la temperatura de los pigmentos individuales mediante la expresión

$$T_M = \frac{\Delta f_{M1} + \Delta f_{M2}}{\frac{\Delta f_1}{T_1} + \frac{\Delta f_2}{T_2}} \quad (119)$$

y generalizando la fórmula deducida para una mezcla de n pigmentos obtenemos

$$T_M = \frac{\sum_{i=1}^N \Delta f_{M_i}}{\sum_{i=1}^N \frac{\Delta f_i}{T_i}} \quad (120)$$

Si ahora volvemos a la Ec. 118 y multiplicamos ambos miembros de la ecuación por $(-h/k)$ se obtiene

$$-\frac{h}{k} \left(\frac{\Delta f_{M_1} + \Delta f_{M_2}}{T_M} \right) = -\frac{h}{k} \frac{\Delta f_1}{T_1} - \frac{h}{k} \frac{\Delta f_2}{T_2} \quad (121)$$

y tomando exponenciales

$$e^{-\frac{h}{k} \left(\frac{\Delta f_{M_1} + \Delta f_{M_2}}{T_M} \right)} = e^{-\frac{h\Delta f_1}{k T_1}} \cdot e^{-\frac{h\Delta f_2}{k T_2}} \quad (122)$$

finalmente, esta ecuación puede generalizarse para una mezcla de n pigmentos de la forma

$$e^{-\frac{h}{k} \left(\frac{\sum_{i=1}^N \Delta f_{M_i}}{T_M} \right)} = \prod_{i=1}^N e^{-\frac{h\Delta f_i}{k T_i}} \quad (123)$$

donde $h \sum_{i=1}^N \Delta f_{M_i}$ y kT_M son las energías Raman y térmica de la mezcla respectivamente, y $h\Delta f_i$ y kT_i son las respectivas energías Raman y térmica del pigmento i-ésimo individual.

Concluyendo, para el caso particular en que se cumplan las condiciones especiales establecidas en la hipótesis 4, el factor de Boltzmann de la mezcla es equivalente al producto de los factores de Boltzmann de los compuestos individuales.

La verificación de que se cumplen las condiciones $\left(\frac{\alpha_{M_1}}{\alpha_1} \cdot \frac{\alpha_{M_2}}{\alpha_2}\right)^3 = \beta_1 \cdot \beta_2$ o $\left(\frac{\alpha_{M_1}}{\alpha_1} \cdot \frac{\alpha_{M_2}}{\alpha_2}\right)^3 = \beta_1 \cdot \beta_2 \approx 1$ se ha comprobado experimentalmente en la siguiente sección de esta Tesis.

3.2.3 Resultados experimentales

Las fórmulas deducidas, especialmente, la Ec. 95 que corresponde a la expresión de Boltzmann generalizada para calcular la temperatura de un compuesto a partir de su espectro Raman experimental y, por otra parte, la Ec. 120 que es una fórmula para calcular la temperatura de una mezcla, se han aplicado a diferentes casos experimentales. Concretamente, se han analizado cuatro mezclas pictóricas comúnmente utilizadas en pintura de caballete: una mezcla rosa formada por los pigmentos anatasa y minio, una mezcla azul (azul ultramar y anatasa), una mezcla naranja (minio y amarillo de cromo) y una mezcla verde (amarillo de cromo y azul ultramar).

En las figuras 82 y 83 se pueden observar los rangos espectrales Stokes y antiStokes de los pigmentos aislados minio (espectros 82.a y 83.a) y anatasa (espectros 82.c y 83.c) y de la mezcla de ambos pigmentos superpuestos (espectros 82.b y 83.b). Aunque las figuras muestran los rangos espectrales Stokes y antiStokes por separado, se han considerado como un único espectro completo cuyo intervalo espectral en este caso está comprendido entre -600 y 600 cm^{-1} . De forma, que los espectros completos individuales han sido normalizados con respecto al espectro completo de la mezcla igualando las intensidades de las bandas fundamentales localizadas en 121 cm^{-1} (minio) y 142 cm^{-1} (anatasa). Es decir, el rango espectral antiStokes ha sido multiplicado por el mismo factor de normalización que el rango Stokes.

En referencia al desplazamiento Raman, en la figura 82 se puede observar que el espectro de la mezcla (espectro b) no presenta variaciones en las bandas 121 , 142 , 196 , 223 , 314 , 456 , 480 y 549 cm^{-1} , sin embargo, sí se pueden apreciar variaciones en la banda localizada alrededor de 517 cm^{-1} con respecto al espectro de la anatasa aislada (espectro c). Esta variación probablemente se deba a la contribución por parte de la banda Raman del minio localizada en 549 cm^{-1} (espectro a). La banda Raman cuya frecuencia central está localizada en 393 cm^{-1} en el espectro de la mezcla, resulta ser la envolvente de la combinación de dos bandas: una banda Raman localizada en 390 cm^{-1} propia del minio y una banda Raman en 396 cm^{-1} propia de la anatasa.

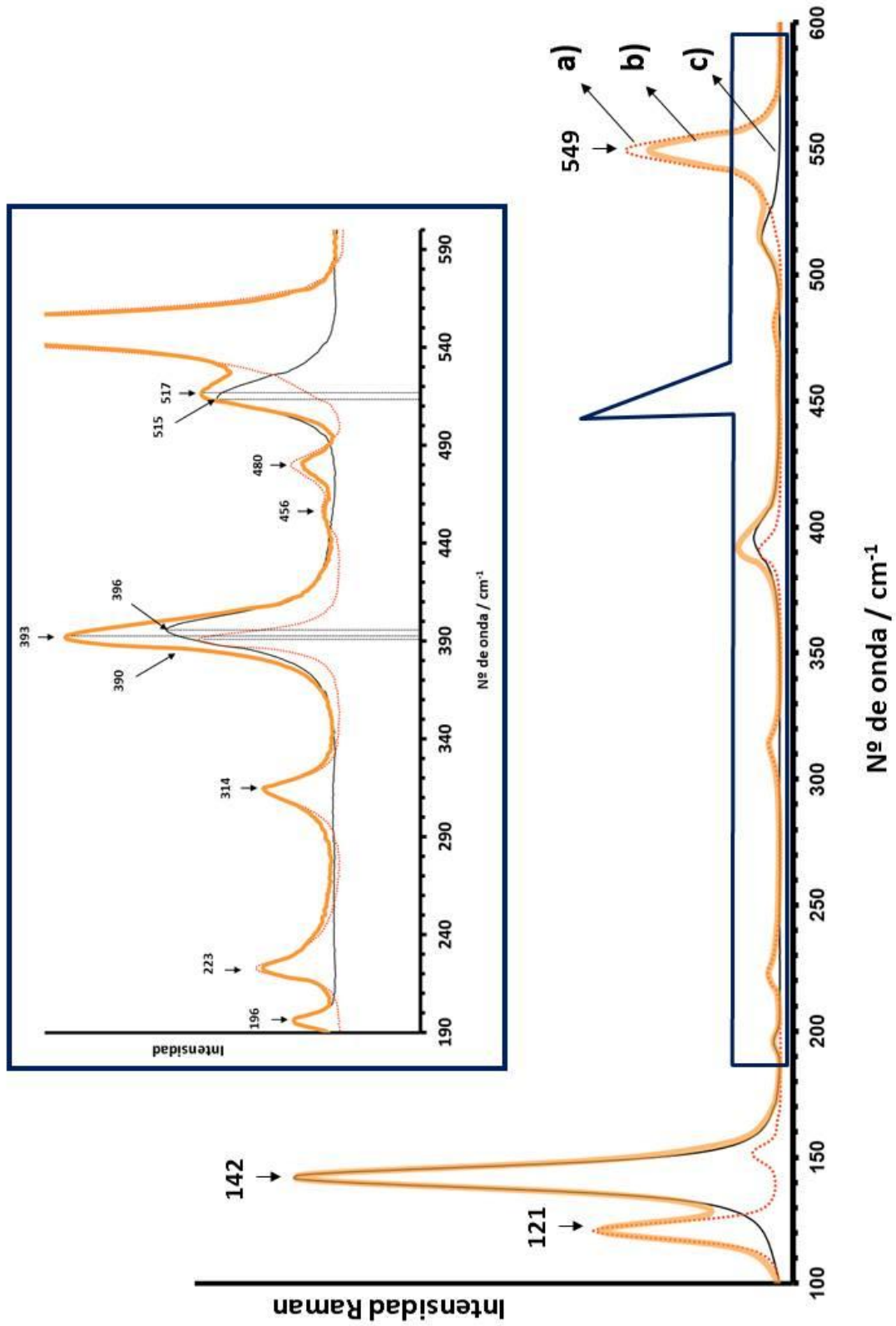


Figura 82. Espectros Raman Stokes obtenidos con láser rojo He-Ne de: a) el pigmento aislado minio (línea roja punteada); b) la mezcla rosa formada por los pigmentos minio y anatasa (línea gruesa naranja) y c) el pigmento aislado anatasa (línea continua negra).

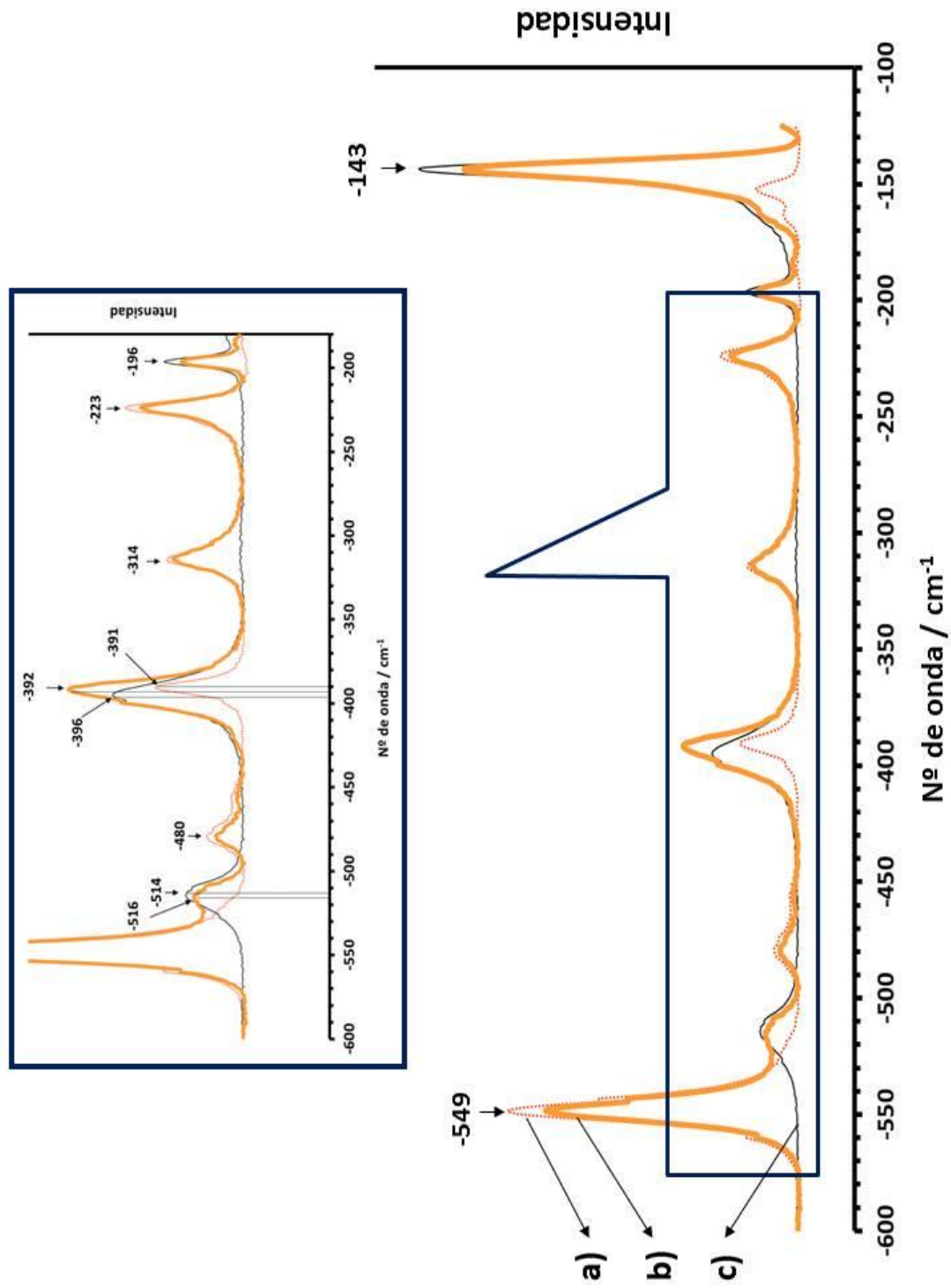


Figura 83. Espectros Raman antiStokes obtenidos con láser rojo He-Ne de: a) el pigmento aislado minio (línea roja punteada); b) la mezcla rosa formada por los pigmentos minio y anatasa (línea gruesa naranja) y c) el pigmento aislado anatasa (línea continua negra).

El resultado del solapamiento de estas dos bandas se manifiesta en el espectro de la mezcla con un aumento de la intensidad, un ensanchamiento de la banda Raman y una modificación de su frecuencia central.

Con respecto a las variaciones en intensidad en el espectro de la mezcla respecto de los espectros del minio y de la anatasa aislados, en la misma figura se observa que a igualdad de intensidad de las bandas 121 y 142 cm^{-1} , las bandas Raman localizadas en 196, 314 y 456 cm^{-1} también permanecen con la misma intensidad que las bandas de los pigmentos individuales. Sin embargo, las intensidades de las bandas 223, 480 y 549 cm^{-1} del espectro de la mezcla han disminuido respecto a las bandas del minio aislado. Por el contrario, la intensidad de la banda localizada alrededor de 517 cm^{-1} ha aumentado con respecto a la banda de la anatasa y, probablemente, este aumento es debido al solapamiento con la banda del minio.

En la figura 83 también se observan los solapamientos de bandas en aproximadamente -516 cm^{-1} y -392 cm^{-1} presentando una variación tanto en intensidad como en frecuencia en ambos casos. En cuanto a las bandas localizadas alrededor de -223, -314, -480 y -549 cm^{-1} del espectro de la mezcla, no se observan modificaciones en el desplazamiento Raman pero sí se observa una disminución en la intensidad de las bandas Raman de la mezcla respecto a las bandas del minio analizado individualmente. En este caso, las bandas localizadas alrededor de -143 y -196 cm^{-1} del espectro de la mezcla parecen mostrar también una disminución en cuanto a la intensidad respecto a las bandas de la anatasa aislada. Por último mencionar en relación a ambas figuras, que la banda Raman localizada alrededor de $\pm 152 \text{ cm}^{-1}$ correspondiente al minio, está completamente oculta en el espectro de la mezcla debido al solapamiento de esta banda con la banda fundamental de la anatasa.

Las figuras 84 y 85 corresponden a los rangos espectrales Stokes y antiStokes de los pigmentos amarillo de cromo (espectros 84.a y 85.a), azul ultramar (espectros 84.b y 85.b) y a la mezcla verde de ambos (espectros 84.c y 85.c). Al igual que en el caso anterior, los espectros completos de los pigmentos individuales han sido normalizados con respecto al espectro de la mezcla verde igualando las intensidades de sus respectivas bandas fundamentales 839 cm^{-1} (amarillo de cromo) y 546 cm^{-1} (azul ultramar). En cuanto al desplazamiento Raman, en la figura 84 se puede observar una pequeña variación en la banda localizada aproximadamente en 334 cm^{-1} del espectro de la mezcla (espectro c) con respecto a la banda del amarillo de cromo aislado (espectro a). El resto de las bandas que constituyen el espectro de la mezcla no presentan variaciones en su desplazamiento Raman respecto a los espectros individuales.

En referencia a la intensidad, a igualdad de intensidad de las bandas localizadas en 546 y 839 cm^{-1} , el espectro de la mezcla presenta variaciones fundamentalmente en las bandas Raman del amarillo de cromo localizadas en el intervalo $300\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ aproximadamente. En cambio, en región espectral antiStokes (figura 85) se puede observar que la intensidad de prácticamente todas las bandas del espectro de la mezcla ha disminuido respecto a los espectros individuales. Es decir, en este caso se aprecia que la proporción de intensidades de un par de bandas Raman Stokes y antiStokes de la mezcla azul ultramar y amarillo de cromo no parece ser igual a la proporción de intensidades del mismo par de bandas Stokes y antiStokes de los pigmentos individuales. Además, destacar que a igualdad de desplazamiento Raman en las bandas del amarillo de cromo del intervalo espectral comprendido entre -400 y -300 cm^{-1} , sí se aprecia una variación en la banda -839 cm^{-1} de la mezcla respecto al amarillo de cromo aislado.

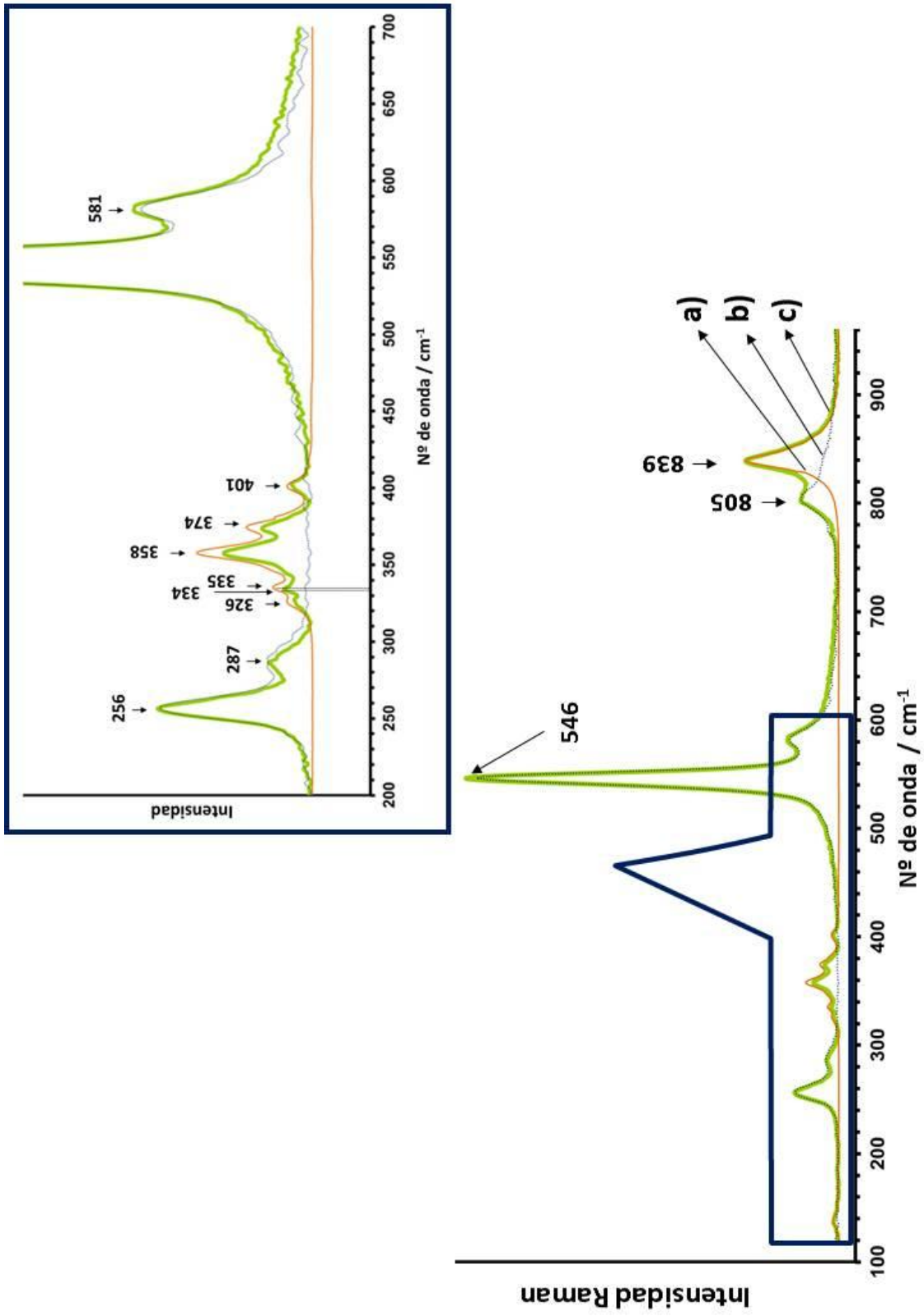


Figura 84. Espectros Raman Stokes obtenidos con láser rojo He-Ne de: a) el pigmento aislado amarillo de cromo (línea continua naranja); b) el pigmento aislado azul ultramar (línea punteada azul) y c) la mezcla de los pigmentos amarillo de cromo y azul ultramar ((línea gruesa verde).

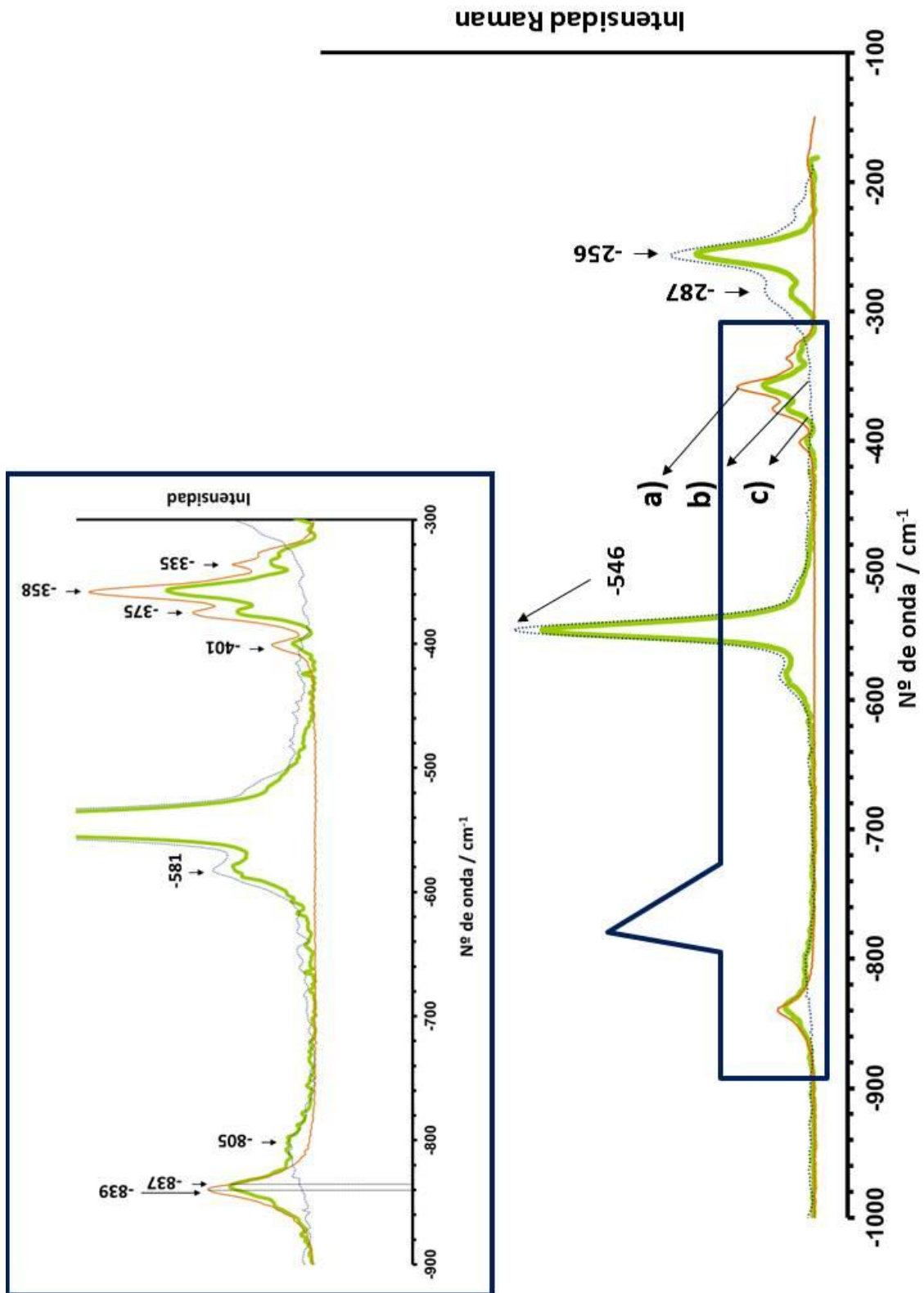


Figura 85. Espectros Raman antiStokes obtenidos con láser rojo He-Ne de: a) el pigmento aislado amarillo de cromo (línea continua naranja); b) el pigmento aislado azul ultramar (línea punteada azul) y c) la mezcla de los pigmentos amarillo de cromo y azul ultramar (línea gruesa verde).

Las figuras 86 y 87 muestran los espectros completos (las regiones espectrales Stokes y antiStokes respectivamente) obtenidos de la mezcla azul (espectros 86.a y 87.a) y de los pigmentos aislados anatasa (espectros 86.b y 87.b) y azul ultramar (espectros 86.a y 87.a). En este caso, los espectros individuales han sido normalizados con respecto al espectro de la mezcla igualando las intensidades de la bandas fundamentales localizadas en 141 cm^{-1} (anatasa) y 546 cm^{-1} (azul ultramar). En la figura 86 se puede observar que el espectro de la mezcla no presenta variaciones apreciables en cuanto al desplazamiento Raman con respecto a los espectros de los pigmentos analizados individualmente. En cambio, a igualdad de intensidad de la banda 546 cm^{-1} se pueden apreciar pequeñas variaciones en cuanto a intensidad en las bandas 257, 805 y, especialmente, en la banda 582 cm^{-1} del espectro de la mezcla con respecto al espectro individual del azul ultramar.

Por otro lado, en la figura 87 se observan variaciones en el espectro de la mezcla tanto en intensidad como en desplazamiento Raman con respecto a ambos espectros individuales. Aunque las bandas Raman características del azul ultramar en el espectro de mezcla localizadas en -257 y -546 cm^{-1} no presentan variaciones apreciables en cuanto al desplazamiento Raman, se observa una clara diferencia en cuanto a sus intensidades con respecto al espectro del azul ultramar aislado. Es decir, se vuelve a observar una diferencia en la proporción de las intensidades de un par de bandas Raman Stokes y antiStokes del espectro de la mezcla con respecto a la relación de intensidades del mismo par de bandas Stokes y antiStokes del espectro individual.

Además, se observan pequeñas variaciones espectrales en las bandas características de la anatasa en el espectro de la mezcla localizadas en -393 cm^{-1} (fundamentalmente variaciones en cuanto al desplazamiento Raman) y -635 cm^{-1} (variaciones en cuanto a la intensidad) con respecto al espectro individual de la anatasa.

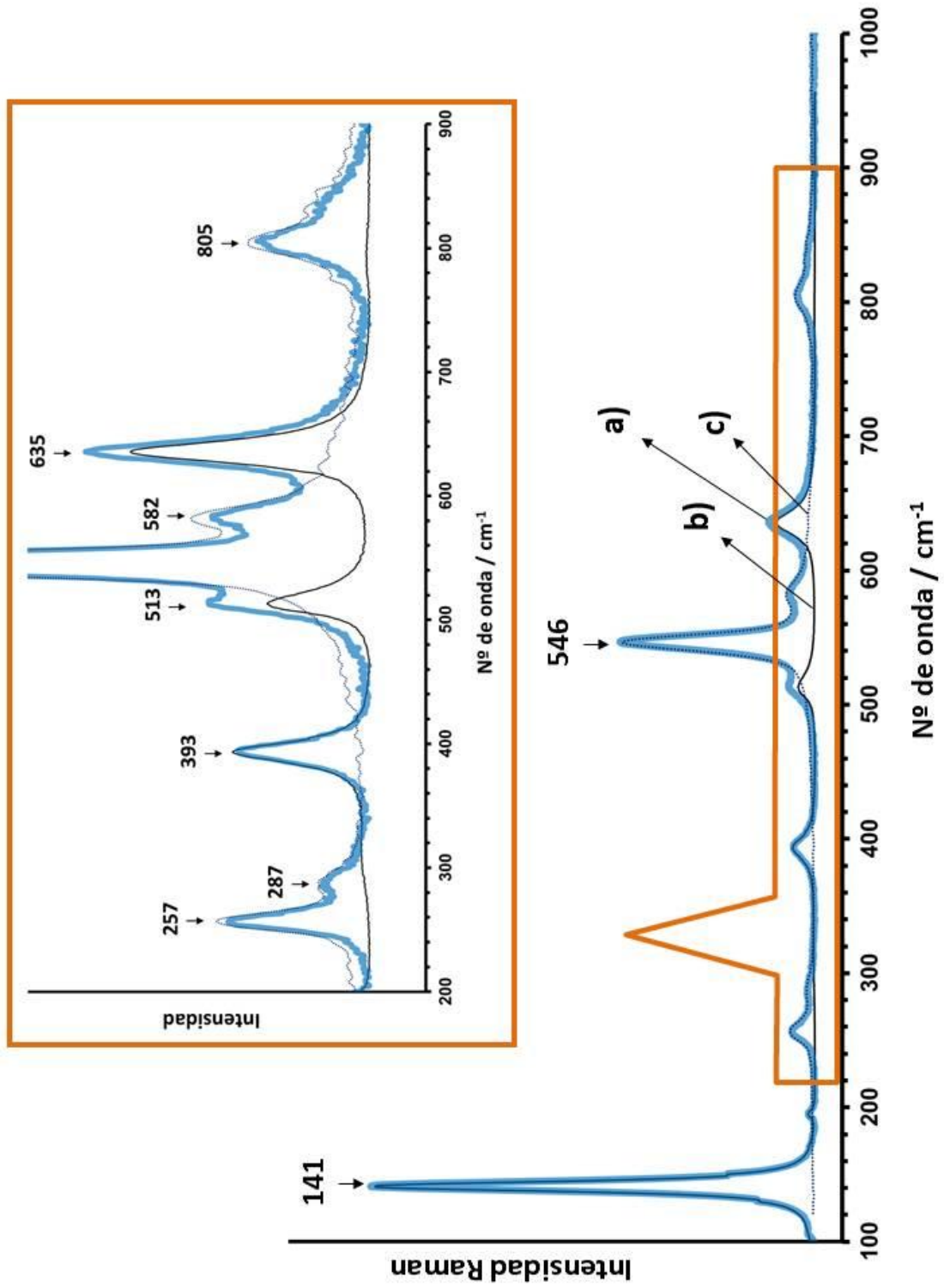


Figura 86. Espectros Raman Stokes obtenidos con láser rojo He-Ne de: a) mezcla azul formada por los pigmentos anatasa y azul ultramar (línea gruesa azul); b) el pigmento aislado anatasa (línea continua negra) y c) pigmento aislado azul ultramar (línea punteada).

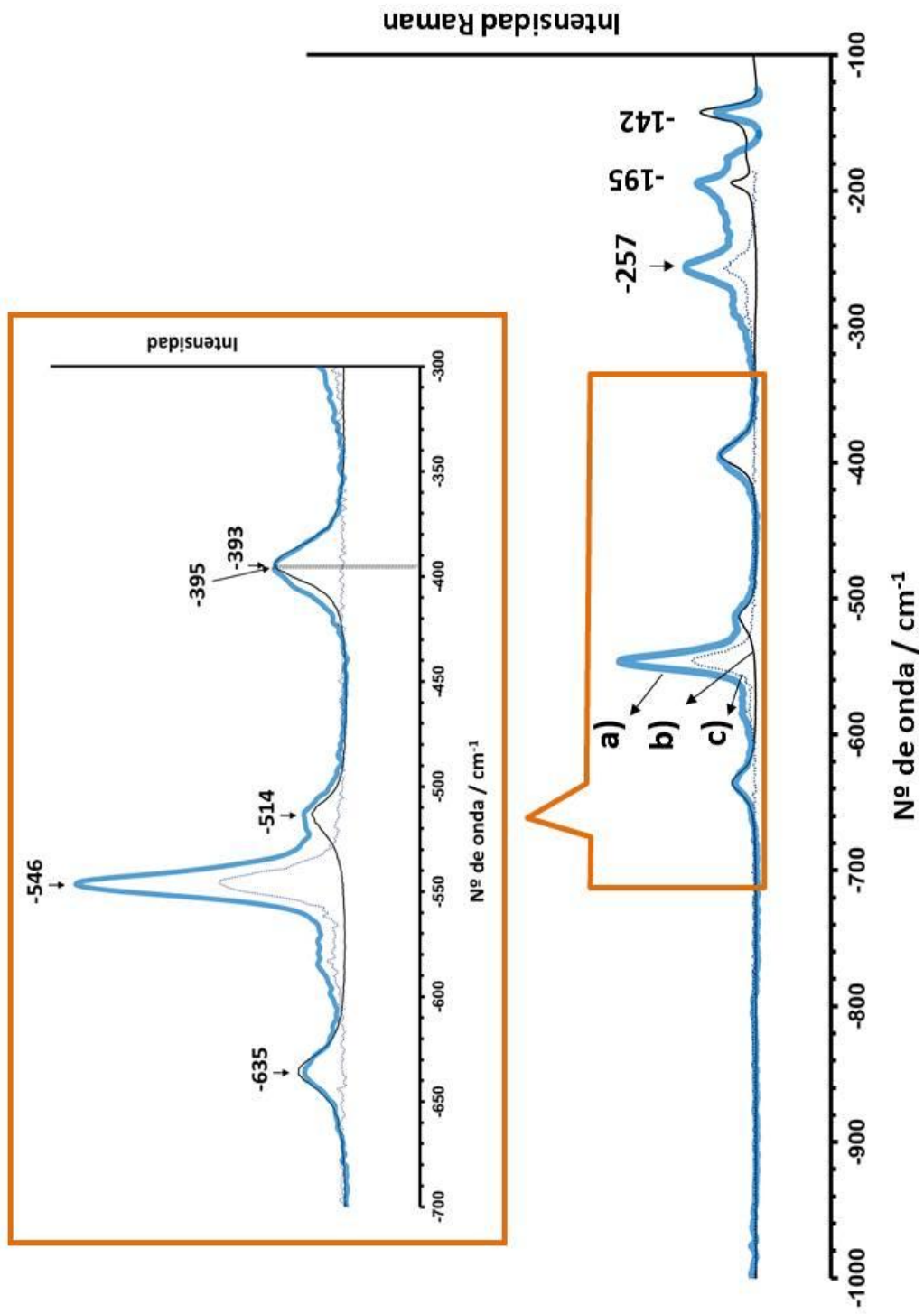


Figura 87. Espectros Raman antiStokes obtenidos con láser rojo He-Ne de: a) mezcla azul formada por los pigmentos anatasa y azul ultramar (línea gruesa azul); b) el pigmento aislado anatasa (línea continua negra) y c) pigmento aislado azul ultramar (línea punteada).

La cuarta mezcla analizada con espectroscopía Raman está formada por los pigmentos minio y amarillo de cromo. Las figuras 88 y 89 muestran los espectros completos (las regiones espectrales Stokes y antiStokes) obtenidos tanto de la mezcla (espectros 88.a y 89.a) como de los pigmentos aislados (espectros 88.b.y c y 89.b y c) y, como en los casos anteriores, los espectros completos han sido normalizados respecto a las respectivas bandas fundamentales localizadas aproximadamente en 120 (minio) y 840 cm^{-1} (amarillo de cromo).

En el rango espectral Stokes (figura 88) se aprecian variaciones en referencia al desplazamiento Raman principalmente en las bandas localizadas alrededor de 336 y 376 cm^{-1} en el espectro de la mezcla (espectro a) con respecto al espectro del amarillo de cromo aislado (espectro c). La variación en la banda 376 cm^{-1} es probable que se deba a la contribución de la banda solapada 388 cm^{-1} característica del minio (espectro b). Por otro lado, a igualdad de intensidad de las bandas 120 y 840 cm^{-1} , también se aprecian variaciones en cuanto a la intensidad de las bandas del espectro de la mezcla con respecto a los espectros individuales. Cabe mencionar que la banda del amarillo de cromo localizada alrededor de 137 cm^{-1} permanece oculta en el espectro de la mezcla debido al solapamiento de esta banda tanto con la banda 120 cm^{-1} como con la banda 150 cm^{-1} ambas correspondientes al minio.

En relación al rango espectral antiStokes (figura 89), la banda Raman localizada en aproximadamente -376 cm^{-1} en el espectro de la mezcla (espectro a) presenta una variación apreciable, en cuanto al desplazamiento Raman, con respecto a la banda del amarillo de cromo aislado (espectro c). Además, caben destacar las variaciones en cuanto a intensidad de esta banda y de las bandas -358 y -840 cm^{-1} del espectro de la mezcla con respecto a las bandas del amarillo de cromo aislado. Las variaciones en cuanto a intensidad de las bandas -313 y -390 cm^{-1} características del minio en el espectro de la mezcla pueden ser debidas al solapamiento de estas bandas con las bandas Raman del amarillo de cromo.

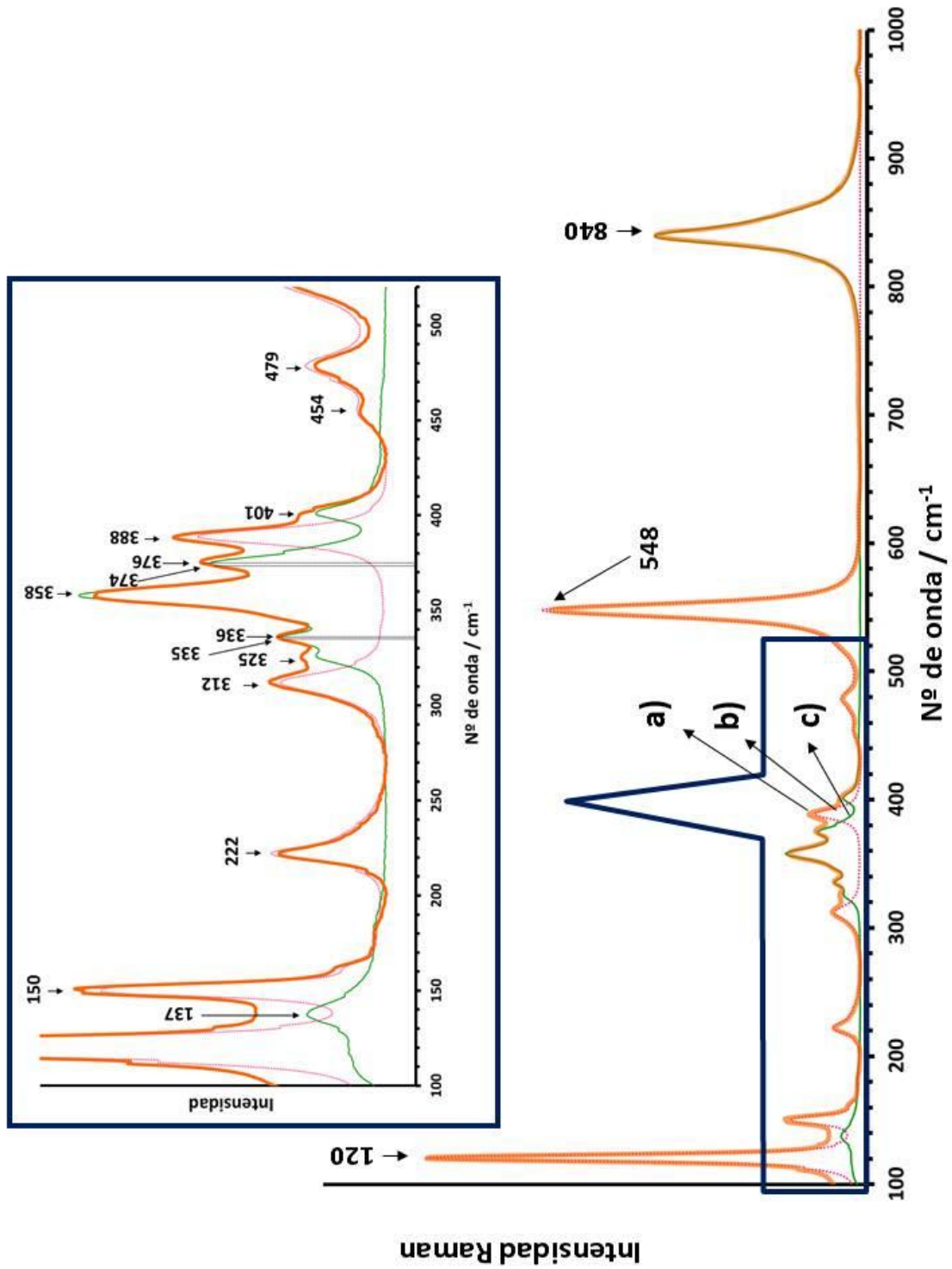


Figura 88. Espectros Raman Stokes obtenidos con láser rojo He-Ne de: a) mezcla naranja formada por los pigmentos amarillo de cromo y minio (línea gruesa naranja); b) el pigmento aislado minio (línea punteada) y c) pigmento aislado amarillo de cromo (línea continua verde).

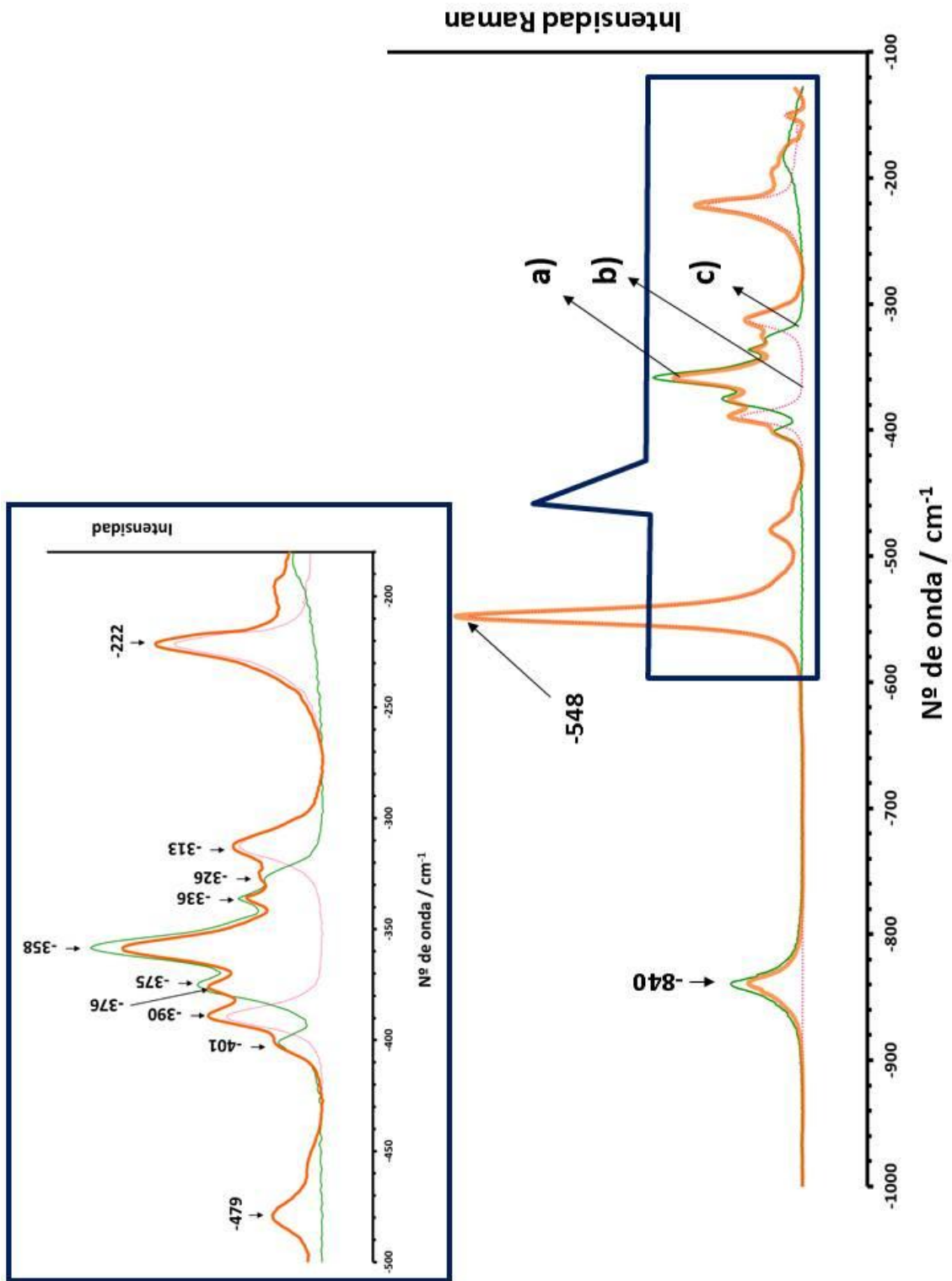


Figura 89. Espectros Raman Stokes obtenidos con láser rojo He-Ne de: a) mezcla naranja formada por los pigmentos amarillo de cromo y minio (línea gruesa naranja); b) el pigmento aislado minio (línea punteada) y c) pigmento aislado amarillo de cromo (línea continua verde).

En resumen, en los espectros de las mezclas obtenidos experimentalmente se ha observado que existen variaciones espectrales, en mayor o menor medida, tanto en el desplazamiento Raman como en cuanto a la relación de intensidades de los pares de bandas Raman Stokes y antiStokes de una sustancia cuando está mezclada respecto a cuando está aislada.

Por otra parte, determinar las magnitudes físicas necesarias (área y desplazamiento Raman) para calcular la temperatura no es un procedimiento sencillo. En un espectro Raman experimental se presentan diferentes dificultades que no se contemplan en un espectro ideal. Fenómenos como, por ejemplo, la presencia de una línea base debida a algún tipo de fotoluminiscencia (en arte, generalmente, se trata de fluorescencia generada por aglutinantes o barnices), el solapamiento de bandas Raman próximas en frecuencia o el comportamiento no ideal del equipo instrumental en cuanto a las respuestas frecuenciales tanto del filtro notch (figura 11) o del CCD (figura 16), pueden dificultar la determinación de la relación de energías de las bandas antiStokes y Stokes y pueden afectar al valor calculado de la temperatura.

Teniendo en cuenta estos problemas, en primer lugar, se ha substraído la componente de error instrumental (corriente oscuridad y ruido térmico) generada por el espectrómetro. Seguidamente, se ha considerado que la respuesta espectral tanto del filtro Notch como del CCD no es perfecta, por lo que, la intensidad de la banda Raman Stokes se ha ecualizado con un factor corrector F_C definido como

$$F_C = \frac{M^A}{M^S} + \frac{N^A}{N^S} \quad (124)$$

donde M^A y M^S son los respectivos valores de eficiencia cuántica medidos en la respuesta del CCD a la longitud de onda equivalente al desplazamiento Raman de las bandas Raman antiStokes y Stokes. N^A y N^S son las intensidades de luz blanca en las regiones espectrales antiStokes y Stokes respectivamente medidas en el perfil frecuencial del filtro Notch.

En tercer lugar, se ha aproximado matemáticamente un espectro Raman experimental mediante una combinación lineal de funciones: por un lado, una función polinómica para caracterizar la línea de base y, por otro lado, una función Lorentziana

elevada al cuadrado o conjunto de ellas con el fin de aproximar las bandas solapadas. De manera que un espectro Raman experimental se puede expresar matemáticamente mediante la expresión

$$R(f) = P(f) + n \cdot L^2(f) \quad (125)$$

donde $R(f)$ es la función que describe un espectro Raman, $L^2(f)$ es la función que define el perfil de una Lorentziana elevada al cuadrado, n es el número de Lorentzianas al cuadrado que aproximan el espectro y $P(f)$ es una función polinomial de grado m de la forma

$$P(f) = a_m f^m + a_{m-1} f^{m-1} + a_{m-2} f^{m-2} + \dots + a_0 \quad (126)$$

donde los coeficientes $a_m, a_{m-1}, a_{m-2}, \dots, a_0$ son números reales y f es la frecuencia Raman.

Una vez diseñada la metodología para determinar el área y el desplazamiento Raman de un par de bandas Stokes y antiStokes, se ha calculado la temperatura absoluta de un material utilizando la Ec. 91 para varios pares de bandas de un mismo espectro y, después, se ha obtenido la media aritmética de estos valores mediante la expresión

$$\bar{T} = \frac{\sum_i^n T_i}{n} \quad (127)$$

siendo \bar{T} el promedio de la temperatura absoluta ($^{\circ}\text{K}$) calculada para varios pares de bandas, n es el número de valores de temperatura y T_i es la temperatura absoluta ($^{\circ}\text{K}$) calculada para un par i -ésimo de bandas Stokes y antiStokes de un espectro.

A la temperatura promedio obtenida a partir de un espectro experimental y calculada con la Ec. 91 se le ha denotado como *temperatura media experimental* \bar{T}_{ME} . Junto con el valor promedio de temperatura se ha calculado la correspondiente desviación estándar (σ) mediante

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (T_i - \bar{T}_{ME})^2} \quad (128)$$

Los resultados de temperatura media experimental obtenidos para el caso de cada pigmento (amarillo de cromo, minio, azul ultramar y anatasa) y de cada mezcla junto con sus correspondientes desviaciones estándar se muestran en la tabla adjunta de la figura 90. En esta tabla se puede observar que los valores de desviación estándar que acompañan a la temperatura media experimental son, por lo general, bajos (no superior a un 3% de error) excepto para los casos del minio y de la mezcla formada por anatasa y minio que son un poco superiores (entre el 5-7% de error).

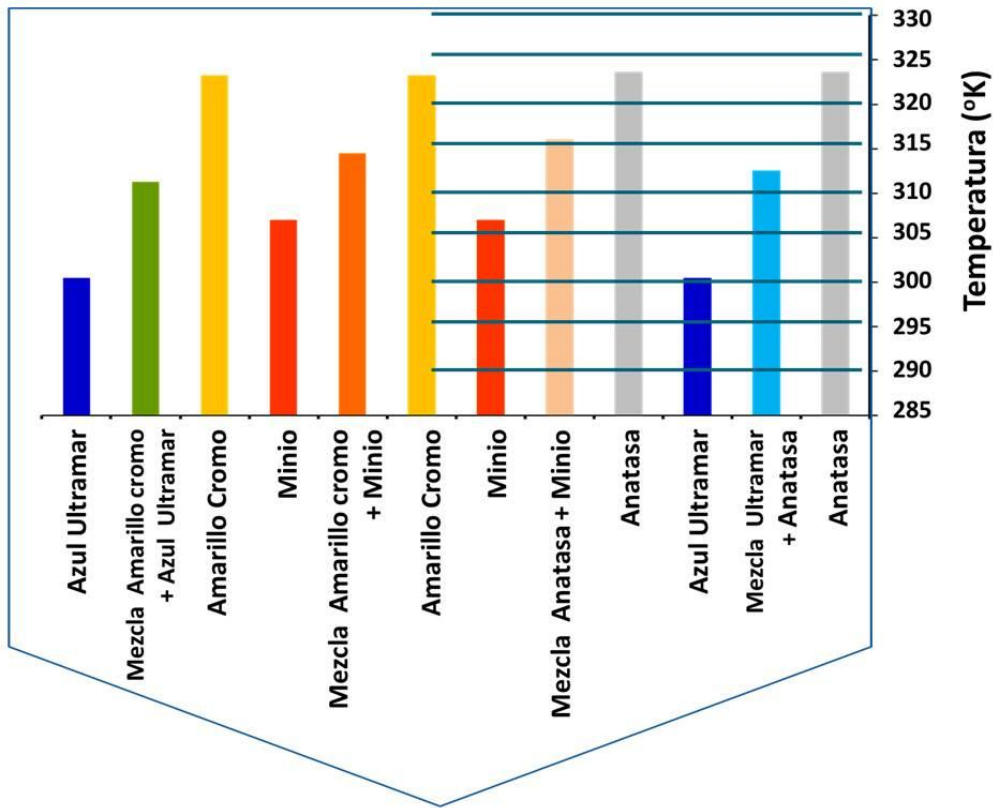
En la misma tabla también se muestran los resultados obtenidos de los argumentos neperianos $\beta_1 \cdot \beta_2$ y $\alpha = (\alpha_{M_1} \cdot \alpha_{M_2} / \alpha_1 \cdot \alpha_2)^3$ presentes en la ecuación general deducida para calcular la temperatura de una mezcla (Ec. 105) para el caso de todas las mezclas estudiadas. Los resultados obtenidos verifican experimentalmente que se cumple la aproximación

$$(\alpha)^3 = \beta_1 \cdot \beta_2 = 1 \quad (129)$$

y este hecho, da validez a la disertación presentada anteriormente (sección 3.2.2) en la hipótesis 4. En base a estos resultados se concluye que existen variaciones espectrales en cuanto al desplazamiento Raman y en cuanto a la relación energética de un par de bandas Raman Stokes y antiStokes de un compuesto al pasar de un estado individual a estar mezclado con otro compuesto. Sin embargo, estas variaciones pueden verse compensadas en cierto modo por la contribución, en cuanto a variaciones espectrales, del otro componente de la mezcla. En cualquier caso, la verificación experimental de esta aproximación da validez a la fórmula simplificada para calcular la temperatura de la mezcla a partir de la temperatura de sus componentes individuales y, también, valida que el factor de Boltzmann de la mezcla es equivalente al producto de los factores individuales.

Como la aproximación mencionada es propicia se ha calculado la temperatura absoluta de cada mezcla con la fórmula deducida simplificada. En este caso, también se han considerado diferentes combinaciones de pares de bandas Stokes y antiStokes de los pigmentos que componen la mezcla y se ha calculado la media aritmética (mediante la Ec. 127) junto con su desviación estándar (mediante la Ec. 128). A esta temperatura se le ha designado *Temperatura media calculada* \bar{T}_{MC} .

En el diagrama de barras de la figura 90, la altura de cada barra indica la temperatura de la zona irradiada de cada pigmento individual y de cada mezcla calculada con la fórmula deducida (Ec. 120). Este gráfico ayuda a visualizar que los valores de temperatura obtenidos en las diferentes mezclas son valores comprendidos entre las temperaturas de los pigmentos individuales. En base a la similitud de los resultados de \bar{T}_{ME} y \bar{T}_{MC} obtenidos, estos resultados pueden ser considerados satisfactorios, no sólo porque la mayor diferencia encontrada entre las temperaturas de la mezcla es de tan sólo 5 °K en el caso de la mezcla amarillo de cromo y azul ultramar sino porque se demuestra de nuevo que la fórmula deducida para calcular la temperatura de una mezcla es válida.



	\bar{T}_{ME} (°K)	\bar{T}_{MC} (°K)	$\beta_1 \cdot \beta_2$	$(\alpha)^3$
Azul Ultramar	301 ± 2			
Amarillo de Cromo	323 ± 4			
Minio	307 ± 14			
Anatasa	324 ± 5			
Mezcla azul ultramar + amarillo de cromo	306 ± 4	311 ± 3	0.9025 ± 0.0500	0.9996 ± 0.0002
Mezcla amarillo de cromo + minio	315 ± 8	315 ± 6	0.9032 ± 0.0599	0.9999 ± 0.0003
Mezcla anatasa + minio	319 ± 21	316 ± 7	1.0720 ± 0.1660	1.0008 ± 0.0013
Mezcla anatasa + azul ultramar	309 ± 8	313 ± 4	0.9618 ± 0.0622	0.9998 ± 0.0004

Figura 90. Resultados de temperatura media experimental (T_{ME}) de los pigmentos azul ultramar, amarillo de cromo, minio y anatasa tanto aislados como mezclados; Resultados de temperatura media calculada (T_{MC}), y de los parámetros $\beta_1 \cdot \beta_2$ y α^3 para el caso de las mezclas azul ultramar y amarillo de cromo, amarillo de cromo y minio, anatasa y minio y anatasa y azul ultramar.

3.2.4 Aplicación de la fórmula deducida para el cálculo de la relación molar de los pigmentos que forman una mezcla a partir de su temperatura.

Supongamos una mezcla de dos materiales (o pigmentos) de naturaleza y propiedades físico-químicas diferentes (por ejemplo un pigmento blanco y un pigmento azul) en equilibrio térmico. A igualdad de energía térmica transmitida por una radiación incidente, como es un láser, cada material en la mezcla tendrá una temperatura distinta en la interacción de la radiación con la materia. Como consecuencia directa de esta diferencia de temperatura, la energía se transfiere en forma de calor entre estos materiales hasta que se establece de nuevo el equilibrio térmico en la mezcla.

El flujo de calor entre los dos materiales que forman la mezcla se puede expresar matemáticamente como^[169,170]

$$Q_i + Q_j = 0 \quad (130)$$

siendo Q_i el calor transferido (J) por el compuesto i-ésimo y Q_j es el calor absorbido (J) por el compuesto j-ésimo de la mezcla.

La figura 91 representa un esquema acerca del proceso de propagación de calor en forma de radiación entre los pigmentos 1 y 2 de una mezcla. El pigmento 1 al tener una temperatura mayor que el pigmento 2 emite calor hacia este pigmento hasta que en la mezcla se establece de nuevo el equilibrio térmico con una única temperatura.

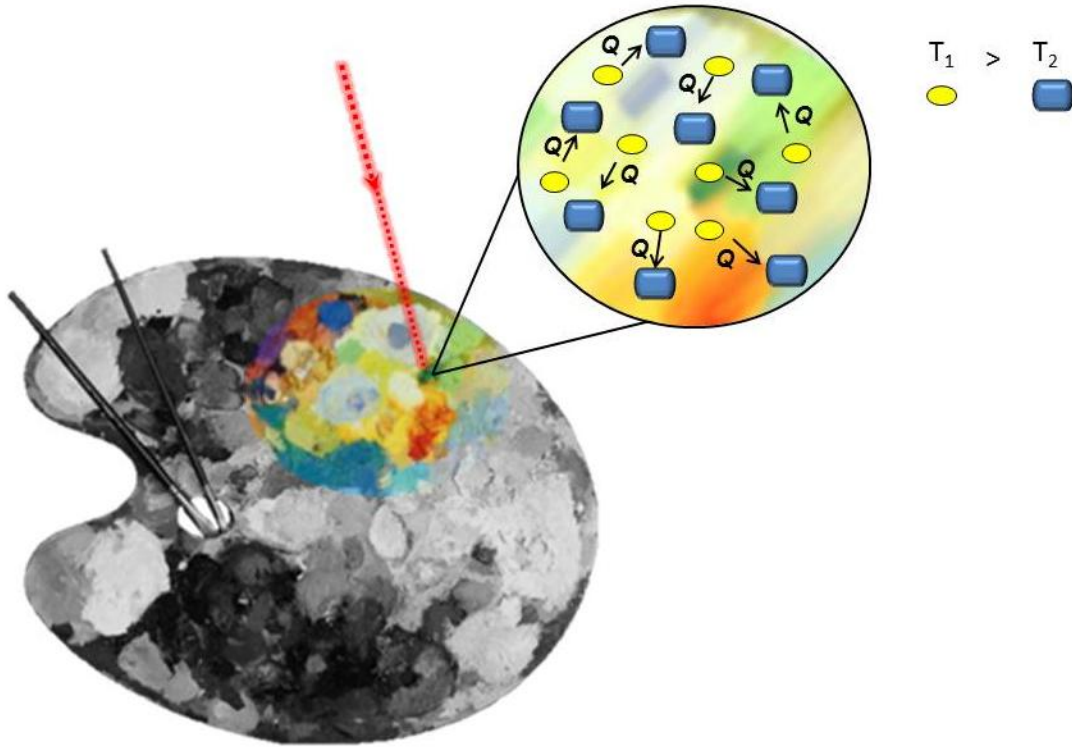


Figura 91. Esquema de la transferencia de calor entre dos pigmentos en una mezcla pictórica.

Si tenemos en cuenta que la cantidad de calor transferido o absorbido $Q_{i,j}$ (J) también depende del material de la forma

$$Q_{i,j} = C_{i,j}m_{i,j}(T_{final} - T_{i,j} inicial) \quad (131)$$

donde $C_{i,j}$ es la capacidad calorífica específica (J/g °K) de los compuestos i -ésimo y j -ésimo, $m_{i,j}$ y $T_{i,j}$ son las respectivas masa (g) y temperatura (°K) de cada componente y T_{final} es la temperatura de la mezcla (°K).

De modo que para el caso particular de una mezcla formada por los pigmentos 1 y 2 y sustituyendo en la Ec. 130 obtenemos la expresión

$$m_1C_1(T_1 - T_M) = m_2C_2(T_M - T_2) \quad \text{cuando } T_1 > T_M > T_2 \quad (132)$$

donde T_1 y T_2 son las temperaturas (°K) de los pigmentos 1 y 2, y T_M es la temperatura de la mezcla (°K).

Si quitamos los paréntesis de la ecuación

$$m_1 C_1 T_1 - m_1 C_1 T_M = m_2 C_2 T_M - m_2 C_2 T_2 \quad (133)$$

y extraemos factor común T_M

$$m_1 C_1 T_1 + m_2 C_2 T_2 = T_M (m_2 C_2 + m_1 C_1) \quad (134)$$

al despejar T_M se obtiene

$$T_M = \frac{m_1 C_1}{(m_1 C_1 + m_2 C_2)} T_1 + \frac{m_2 C_2}{(m_1 C_1 + m_2 C_2)} T_2 \quad (135)$$

esta ecuación expresada de forma general viene dada por

$$T_M = \sum_{i=1}^N \frac{m_i C_i}{\Omega} T_i \quad (136)$$

siendo

$$\Omega = \sum_{i=1}^N m_i C_i \quad (137)$$

y que es la ecuación que relaciona la temperatura de una mezcla con la cantidad de cada sustancia (en gramos).

Ahora expresamos la masa del componente i -ésimo m_i en función del número de moles mediante

$$m_i = N_i P_{m_i} \quad (138)$$

donde N_i y P_{m_i} son el número de moles y el peso molecular del componente i -ésimo de la mezcla respectivamente, entonces se obtiene

$$T_M = \sum_{i=1}^N \frac{N_i P_{m_i} C_i}{\Omega} T_i \quad (139)$$

siendo

$$\Omega = \sum_{i=1}^N N_i P_{m_i} C_i \quad (140)$$

de forma que hemos obtenido la ecuación que relaciona la temperatura de una mezcla en función de la cantidad de cada sustancia, esta vez, expresada en número de moles.

Desarrollamos el sumatorio en una suma, por ejemplo, de dos términos

$$T_M = \frac{N_1 P_{m_1} C_1}{(N_1 P_{m_1} C_1 + N_2 P_{m_2} C_2)} T_1 + \frac{N_2 P_{m_2} C_2}{(N_1 P_{m_1} C_1 + N_2 P_{m_2} C_2)} T_2 \quad (141)$$

esta ecuación, también la podemos escribir de la forma

$$T_M = \frac{1}{\left(\frac{N_1 P_{m_1} C_1 + N_2 P_{m_2} C_2}{N_1 P_{m_1} C_1}\right)} T_1 + \frac{1}{\left(\frac{N_1 P_{m_1} C_1 + N_2 P_{m_2} C_2}{N_2 P_{m_2} C_2}\right)} T_2 \quad (142)$$

o lo que es lo mismo

$$T_M = \frac{1}{\left(1 + \frac{N_2 P_{m_2} C_2}{N_1 P_{m_1} C_1}\right)} T_1 + \frac{1}{\left(\frac{N_1 P_{m_1} C_1}{N_2 P_{m_2} C_2} + 1\right)} T_2 \quad (143)$$

para mayor claridad renombramos

$$\frac{P_{m_2} C_2}{P_{m_1} C_1} = \gamma \quad (144)$$

de forma que la fórmula 143 se puede reescribir como

$$T_M = \frac{1}{\left(1 + \frac{N_2 \cdot \gamma}{N_1}\right)} T_1 + \frac{1}{\left(1 + \frac{N_1 \cdot \frac{1}{\gamma}}{N_2}\right)} T_2 \quad (145)$$

Por otra parte, sabemos que la relación molar, denotada como r , entre los dos componentes de la mezcla se puede expresar como

$$r = \frac{N_2}{N_1} \quad (146)$$

de forma que sustituyendo en la Ec. 145, la temperatura de la mezcla se puede expresar en función de la relación molar (r) de los dos pigmentos implicados mediante

$$T_M = \frac{1}{(1 + r \cdot \gamma)} T_1 + \frac{1}{\left(1 + \frac{1}{r} \cdot \frac{1}{\gamma}\right)} T_2 \quad (147)$$

que también podemos escribir como

$$T_M = \frac{1}{(1 + r \cdot \gamma)} T_1 + \frac{r \cdot \gamma}{(r \cdot \gamma + 1)} T_2 \quad (148)$$

si multiplicamos ambos miembros de la ecuación por el denominador $(1 + r \cdot \gamma)$ se obtiene

$$T_M + r \cdot \gamma \cdot T_M = T_1 + r \cdot \gamma \cdot T_2 \quad (149)$$

y extraemos factor común $(r \cdot \gamma)$ obteniendo la expresión

$$r \cdot \gamma (T_M - T_2) = (T_1 - T_M) \quad \text{cuando} \quad T_1 > T_M > T_2 \quad (150)$$

siendo $r = \frac{N_2}{N_1}$ y $\gamma = \frac{P_{m_2} C_2}{P_{m_1} C_1}$.

Finalmente, despejamos r y se obtiene la relación molar de los componentes de la mezcla a partir de las temperaturas de los pigmentos aislados, la temperatura de la mezcla y sus respectivas capacidades caloríficas específicas mediante la fórmula

$$r = \frac{T_1 - T_M}{\frac{C_2 P_{m_2}}{C_1 P_{m_1}} (T_M - T_2)} \quad (151)$$

y generalizando la fórmula anterior obtenemos

$$r = \frac{T_i - T_M}{\frac{C_j P_{m_j}}{C_i P_{m_i}} (T_M - T_j)} \quad (152)$$

siendo r la relación molar entre los compuestos i y j -ésimo.

Sea por definición el número de moles totales de la mezcla igual a la suma de la cantidad de moles de cada componente, para el caso particular de los compuestos i y j-ésimos el número de moles totales viene dado por

$$N_T = N_i + N_j \quad (153)$$

donde $N_j = r \cdot N_i$ por la definición anterior de relación molar r, de forma que podemos expresar el número de moles totales en función de r de la forma

$$N_T = N_i + r \cdot N_i = (1 + r)N_i \quad (154)$$

o lo que es lo mismo

$$\frac{N_i}{N_T} = \frac{1}{1+r} \quad (155)$$

De nuevo por definición, tenemos el siguiente sistema de 3 ecuaciones:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{N_i}{N_T} = X_i \quad (156) \\ \frac{N_j}{N_T} = X_j \quad (157) \\ X_i + X_j = 1 \quad (158) \end{array} \right.$$

donde X_i y X_j son las fracciones molares de los compuestos i-ésimo y j-ésimo en la mezcla, entonces, despejando X_j de la Ec. 158 es inmediato obtener

$$X_j = 1 - X_i = 1 - \frac{1}{1+r} = \frac{r}{1+r} \quad (159)$$

La tabla 5 presenta la relación molar calculada con la fórmula 151 de los pigmentos que componen cada mezcla. Para obtener estos resultados se han utilizado las temperaturas tanto de la mezcla como de los pigmentos individuales determinadas en la sección 3.2.3 y sus respectivas capacidades caloríficas específicas.^[171-173] Al respecto de las capacidades caloríficas, en este caso se ha asumido que su variación con la temperatura es constante en el rango de temperaturas comprendido entre 300-330 °K.

$N_i + N_j$	r	N_i/N_t	N_j/N_t
Anatasa + Azul ultramar	0.075 ± 0.036	0.931 ± 0.031	0.069 ± 0.031
Amarillo de cromo + Minio	0.527 ± 0.218	0.667 ± 0.097	0.333 ± 0.097
Anatasa + Minio	0.280 ± 0.093	0.755 ± 0.168	0.245 ± 0.168
Amarillo de cromo + Azul ultramar	0.152 ± 0.092	0.873 ± 0.067	0.127 ± 0.067

Tabla 5. Valores promedio tanto de la relación molar como las fracciones molares relativas, junto con la correspondiente desviación estándar de los pigmentos que componen cada una de las mezclas analizadas.

En base a los resultados teóricos obtenidos en cuanto a las fracciones molares de los componentes de la mezcla, se puede argumentar que tanto las mezclas azul claro (anatasa y azul ultramar) y rosa (anatasa y minio) contienen fundamentalmente mayor cantidad del pigmento anatasa que del segundo componente bien sea azul ultramar o bien minio respectivamente. En cuanto a las mezclas naranja (amarillo de cromo y minio) y verde (amarillo de cromo) se ha estimado que ambas mezclas contienen mayor cantidad de amarillo de cromo, especialmente, en el caso de la mezcla de amarillo de cromo y azul ultramar.

En conclusión, mediante la fórmula deducida que permite estimar la relación molar de los componentes de una mezcla, a priori de concentración desconocida, a partir de las temperaturas tanto de la mezcla como de las sustancias individuales y de sus capacidades caloríficas, es posible conocer las concentraciones relativas de las sustancias que forman esa mezcla.

3.2.5 Aplicación de la espectroscopia Raman como medida indirecta de la temperatura.

Una vez establecida una metodología para determinar la temperatura absoluta de un material (bien de un compuesto aislado o bien de un material heterogéneo) es posible evaluar el grado de agresividad térmico inducido por el láser. La temperatura absoluta del material puede ser definida como la temperatura que tiene el material en equilibrio térmico (previo a su análisis) más la temperatura inducida por la fuente de radiación electromagnética.

$$T_{\text{abs}} = T_{\text{amb}} + T_{\text{L}} \quad (160)$$

donde T_{abs} es la temperatura absoluta del material en el área efectiva de irradiación del láser, T_{amb} es la temperatura del material en las condiciones ambientales del laboratorio (previa a su análisis con espectroscopia Raman) y T_{L} es la temperatura inducida por el láser.

La tabla 6 muestra la temperatura inducida por el láser He-Ne tanto para el caso de los pigmentos como mezclas analizadas en esta Tesis doctoral. Para deducir esta temperatura se ha supuesto una temperatura ambiental (T_{amb}) del material igual a 25 °C.

Muestra	T_{abs} (°K)	T_{L} (°K)
Azul ultramar	301	3
Amarillo de cromo	323	25
Minio	307	9
Anatasa	324	26
Azul ultramar + Amarillo de cromo	311	13
Amarillo de cromo + Minio	315	17
Anatasa + Minio	316	18
Anatasa + Azul de ultramar	313	15

Tabla 6. Temperatura absoluta (T_{abs}) de los pigmentos y mezclas analizados y temperatura inducida por un láser rojo He-Ne (T_{L}) que emite a una longitud de onda de 632.8 nm.

Una vez conocida la temperatura absoluta del material en el momento del análisis (temperatura absoluta local) es posible, a su vez, conocer la temperatura inducida por una fuente de excitación externa diferente del láser como, por ejemplo, una fuente de corriente eléctrica a partir del espectro Raman del material (ver anexo II).

- **Variación espectral, en cuanto a la relación de intensidad antiStokes y Stokes y el desplazamiento frecuencial, de un par de bandas Raman con la temperatura inducida por el láser.**

Sea la ecuación de Boltzmann de la forma

$$\frac{I_A}{I_S} = \left(\frac{f_L + \Delta f}{f_L - \Delta f} \right)^4 \cdot e^{-h\Delta f / kT} \quad (161)$$

donde I_S e I_A son las intensidades de un par de bandas Stokes y antiStokes de un espectro Raman en unidades de potencia (W/m^2), f_L es la frecuencia del láser (Hz), Δf es el desplazamiento Raman (Hz) y T es la temperatura absoluta del material ($^{\circ}K$).

Esta ecuación también se puede escribir para mayor claridad de la forma

$$x = \left(\frac{f_L + y}{f_L - y} \right)^4 \cdot e^{-hy / kT} \quad (162)$$

siendo $x = \frac{I_A}{I_S}$ e $y = \Delta f$ (163)

donde x es una función $x(T, y)$ dependiente de dos variables: la temperatura y el desplazamiento Raman.

Si queremos estudiar las variaciones de la función $x(T, y)$ respecto de cada una de las variables, entonces, podemos expresar la derivada total de la función $x(T, y)$ como la suma de sus respectivas derivadas parciales de la forma

$$dx = \left(\frac{\partial x}{\partial T} \right)_y dT + \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_T dy \quad (164)$$

y las derivadas parciales de la función $x(T, y)$ son:

A) La derivada parcial de la función x respecto a la temperatura para un desplazamiento Raman constante viene dada por

$$\left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_y = \left(\frac{f_L+y}{f_L-y}\right)^4 \cdot \frac{hy}{kT^2} \cdot e^{-hy/kT} \quad (165)$$

y una variación finita de x (Δx) con respecto a la variación finita de la temperatura (ΔT) se puede expresar como

$$\Delta x = \left(\frac{f_L+y}{f_L-y}\right)^4 \cdot \frac{hy}{k} \cdot \frac{1}{T^2} \cdot e^{-hy/kT} \cdot \Delta T \quad (166)$$

La figura 92 muestra, para el caso particular del azul ultramar, la representación gráfica de la variación en la proporción de intensidades del par de bandas Stokes y antiStokes correspondientes al pigmento azul ultramar localizadas en $\pm 546 \text{ cm}^{-1}$ con respecto a la variación de temperatura.

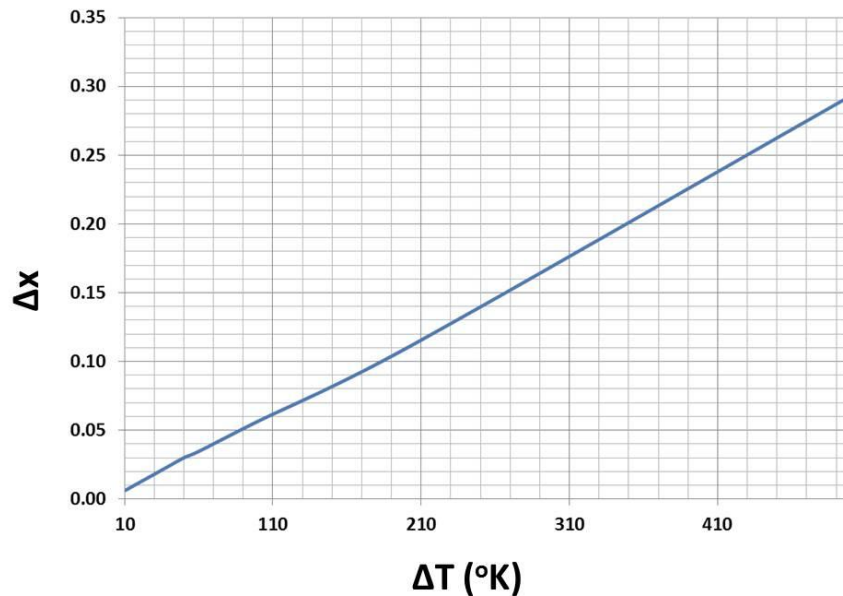


Figura 92. Variaciones espectrales, en cuanto a la relación de intensidades antiStokes y Stokes de un par de bandas Raman en función de la variación de la temperatura.

B) La derivada parcial de x respecto a la variación del desplazamiento Raman y para una temperatura constante es

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_T = \left(\frac{\partial \left(\frac{f_{L+y}}{f_{L-y}}\right)^4}{\partial y}\right)_T \cdot e^{-hy/kT} + \left(\frac{f_{L+y}}{f_{L-y}}\right)^4 \cdot \left(\frac{\partial e^{-hy/kT}}{\partial y}\right)_T \quad (167)$$

lo que es igual a

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_T = 4 \left(\frac{f_{L+y}}{f_{L-y}}\right)^3 \cdot e^{-hy/kT} + \left(\frac{f_{L+y}}{f_{L-y}}\right)^4 \cdot \left(-\frac{h}{kT}\right) \cdot e^{-hy/kT} \quad (168)$$

y extrayendo factor común $\left(\frac{f_{L+y}}{f_{L-y}}\right)^3 \cdot e^{-hy/kT}$ obtenemos

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_T = \left(\frac{f_{L+y}}{f_{L-y}}\right)^3 \cdot e^{-hy/kT} \cdot \left[4 - \left(\frac{f_{L+y}}{f_{L-y}}\right) \cdot e^{-hy/kT} \left(\frac{h}{kT}\right)\right] \quad (169)$$

Entonces, una variación finita de x con respecto a la temperatura se puede expresar de la forma

$$\Delta x = \left(\frac{f_{L+y}}{f_{L-y}}\right)^3 \cdot e^{-hy/kT} \cdot \left[4 - \left(\frac{f_{L+y}}{f_{L-y}}\right) \cdot \left(\frac{h}{kT}\right) \cdot e^{-hy/kT}\right] \cdot \Delta y \quad (170)$$

La figura 93 representa graficamente la variación de la función x para el caso particular de la banda fundamental del azul ultramar localizada alrededor de $\pm 546 \text{ cm}^{-1}$ respecto a posibles variaciones en su desplazamiento Raman para una temperatura inducida de 20°K .

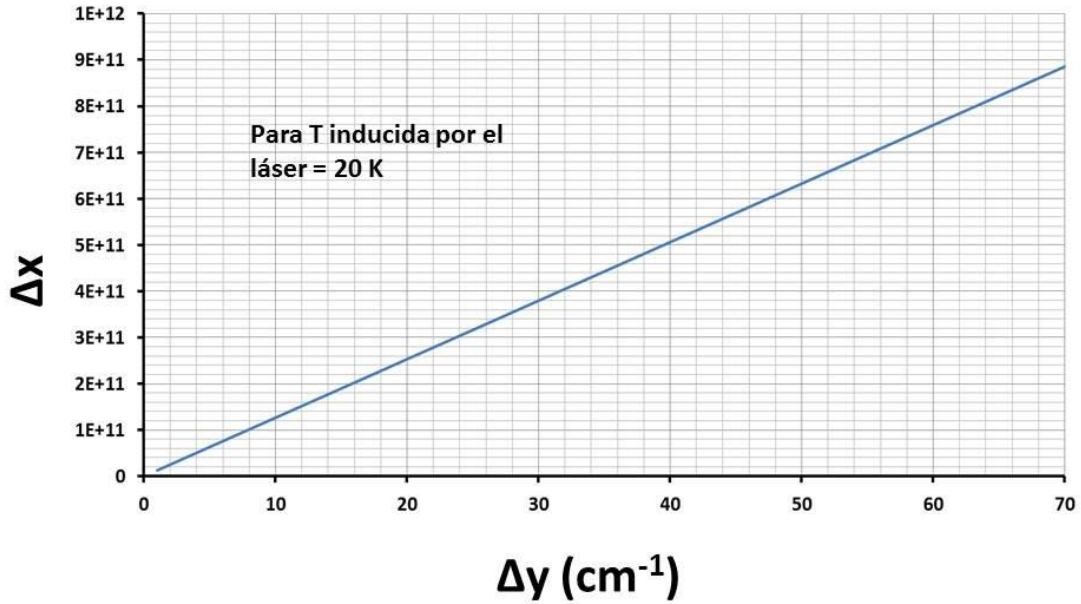


Figura 93. Variaciones de la proporción de intensidades antiStokes y Stokes de un par de bandas Raman en función de la variación en su desplazamiento Raman.

Por tanto, una variación en la temperatura absoluta del material (heterogéneo o no), es decir, el hecho de que la temperatura de una mezcla sea diferente a la temperatura de sus componentes analizados individualmente, implica la existencia de una variación en la proporción de las energías de un par de bandas Raman Stokes y antiStokes de la mezcla con respecto a los compuestos aislados. Posiblemente, también este hecho esté relacionado con una variación de menor magnitud en cuanto a las posiciones frecuenciales de dichas bandas Raman (aunque no sea apreciable en el espectro de la mezcla para una temperatura inducida por el láser entorno a los 20 °K).

4 CONCLUSIONES

A continuación se procede a enunciar las conclusiones alcanzadas en el desarrollo de esta Tesis doctoral.

- 1) Ha resultado factible tanto la portabilidad como la correcta adquisición de espectros Raman de calidad de un nuevo sistema de espectroscopia Raman con fibra óptica en un entorno alejado de un laboratorio como, por ejemplo, el interior de un museo.
- 2) Se ha constatado que la investigación de materiales heterogéneos es compleja, independientemente de si la investigación es abordada experimentalmente como, por ejemplo, en el caso de pigmentos artificiales amarillos procedentes de la industria de la cerámica y del vidrio, en el de conchas marinas o de mezclas pictóricas, o es abordada teóricamente como, por ejemplo, a partir de la temperatura de una mezcla.
- 3) La interpretación de los espectros Raman obtenidos en las cerámicas patrimoniales analizadas resulta complicada debido que los espectros Raman tanto de las cerámicas como de los pigmentos de referencia, son el resultado de mezclas de diferentes composiciones químicas y estructuras cristalinas.
- 4) Se ha identificado el mismo pigmento, un óxido ternario de plomo, estaño, antimonio en una matriz de sílice, tanto en cerámicas de España e Italia de los siglos XVI y XVII, como en una pieza Califal del siglo X procedente del Norte de Africa. En base a los resultados experimentales, se deduce que los ceramistas españoles e italianos de los siglos XVI y XVII conocían las mismas materias primas y tecnología que los ceramistas islámicos, y que alcanzaron un mayor control del procedimiento de manufactura de estos pigmentos. Los espectros obtenidos demuestran que en España e Italia tanto en el siglo XVI como en el siglo XVII se utilizaba exactamente el mismo pigmento anaranjado fabricado a base de los óxidos de plomo, de estaño y de antimonio en una matriz de sílice. Como consecuencia de esto, se concluye que hubo una ruta de transferencia de la tecnología de estos pigmentos que fue desde el Norte de Africa a través de España hasta Italia.

- 5) Se ha estudiado la influencia de la anchura de una banda Raman experimental en la relación de Boltzmann generalizando previamente esta relación para situaciones experimentales. En base a la ecuación deducida se concluye que, bajo condiciones de simetría de una banda Raman, los resultados obtenidos considerando toda la energía concentrada en una banda Raman con una cierta anchura efectiva son equivalentes a los resultados obtenidos al considerar la energía concentrada en la frecuencia central de esa banda.

- 6) Se ha demostrado teórica y experimentalmente que hay variaciones, en mayor o menor medida, en las magnitudes físicas tanto de intensidad como de desplazamiento frecuencial en el espectro Raman de una mezcla con respecto a los espectros de sus componentes individuales. En base a los resultados obtenidos se concluye que el espectro de una mezcla no es, en general, igual a la suma ponderada de espectros individuales.

- 7) En base a la fórmula deducida en esta Tesis para situaciones experimentales habituales, se concluye que existe una relación directa de la temperatura de una mezcla no sólo con la temperatura de las sustancias analizadas individualmente, sino también con la relación molar de sus componentes una vez conocidas sus capacidades caloríficas. Al respecto, se ha deducido que, en las citadas condiciones, el factor de Boltzmann de la mezcla es equivalente al producto de los factores individuales.

- 8) Con la metodología diseñada es posible utilizar la espectroscopia Raman como un sensor térmico indirecto. Es decir, se puede conocer la temperatura inducida por una fuente de energía externa como, por ejemplo, una corriente eléctrica sobre un material, una vez conocida la temperatura de este material en las condiciones previas a la conexión de esa fuente.

5 REFERENCIAS

[1] Instituto del Patrimonio Histórico Español, *La Ciencia y el Arte, Ciencias experimentales y conservación del Patrimonio Histórico*, Ministerio de Cultura, 2008.

[2] T. D. Chaplin, R.J.H. Clark, M. Martínón-Torres, *A combined Raman microscopy, XRF and SEM-EDX study of three valuable objects-A large painted leather screen and two illuminated title pages in 17th century books of ordinances of the Worshipful Company of Barbers, London*, Journal of Molecular Structure, 2010, 976, pp. 350-359.

[3] M. Favaro, A. Guastoni, F. Marini, S. Bianchin, A. Gambirasi, *Characterization of lapis lazuli and corresponding purified pigments for a provenance study of ultramarine pigments used in works of art*, Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2012, 402, pp. 2195-2208.

[4] M. Irazola, M. Olivares, K. Castro, M. Maguregui, I. Martínez-Arkarazo y J. M. Madariaga, *In situ Raman spectroscopy analysis combined with Raman and SEM-EDS imaging to assess the conservation state of 16th century wall paintings*, Journal of Raman Spectroscopy, 2012, 43, pp. 1676-1684.

[5] S. P. Best, R. J. H. Clark, R. Withnall, *Non-destructive pigment analysis of artefacts by Raman microscopy*, Endeavour, New Series, 1992, 16, pp. 66-72.

[6] N. Eastaugh, V. Walsh, T. Chaplin, R. Siddall, *Pigment Compendium: A Dictionary of Historical Pigments*, Elsevier Butterworth-Heinemann, Oxford, 2004.

[7] R. J. Gettens, G. L. Stout, *Painting materials: a short encyclopaedia*, Dover Publications, 1966.

[8] A. Roy, *Artist's pigments: a handbook of their history and characteristics, Vol. 2*. National Gallery of Art, Washington, Oxford University Press, 1997.

[9] F. Perego, *Dictionnaire des matériaux du peintre*, Berlin, 2005.

[10] D. A. Long, *The Raman Effect. A Unified Treatment of the Theory of Raman Scattering by Molecules*, John Wiley & Sons, LTD, Chichester, 2002.

[11] Cl. Coupry, D. Brissaud, *Applications in Art, Jewelry and Forensic Science en Raman microscopy: Developments and Applications*. G. Turrell & J. Corset (eds.), Elsevier Academic Press. Londres, 1996, pp. 421-453.

[12] G. Turrell, J. Corset, *Raman Microscopy: Developments and Applications*, Elsevier Academic Press, London, 1996.

[13] H. G. M. Edwards, J. M. Chalmers, *Raman Spectroscopy in Archaeology and Art History*, RSC Analytical Spectroscopy Monographs, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2005.

- [14] National Research Council, (*Sackler NAS Colloquium*) *Scientific Examination of Art: Modern Techniques in Conservation and Analysis*, The National Academies Press, Washington, DC, 2003.
- [15] P. Vandenabeele, H. G. M. Edwards, L. Moens, *A Decade of Raman Spectroscopy in Art and Archaeology*, *Chemical Reviews*, 2007, 107, pp. 675-686.
- [16] R.J.H. Clark, *Raman microscopy as a structural and analytical tool in the fields of art and archaeology*, *Journal of Molecular Structure*, 2007, 834-836, pp. 74-80.
- [17] G.D.Smith, R.J.H. Clark, *Raman microscopy in archaeological science*, *Journal of Archaeological Science*, 2004, 31, pp. 1137-1160.
- [18] R.J.H. Clark, *Pigment identification by spectroscopic means: an arts/science interface*, *Comptes Rendus Chimie*, 2002, 5, pp. 7-20.
- [19] H. G. M. Edwards, *Probing history with Raman spectroscopy*, *The Analyst*, 2004, 129, pp. 870-879.
- [20] P.C. Gutiérrez-Neira, F. Agulló-Rueda, A. Climent-Font, C. Garrido, *Raman spectroscopy analysis of pigments on Diego Velázquez paintings*, *Vibrational Spectroscopy*, 2013, 69, pp. 13-20.
- [21] A. Duran, M.B. Siguenza, M.L. Franquelo, M.C. Jimenez de Haro, A. Justo, J.L. Perez-Rodriguez, *Murillo's paintings revealed by spectroscopic techniques and dedicated laboratory-made micro X-ray diffraction*, *Analytica Chimica Acta*, 2010, 671, pp. 1-8.
- [22] P. Vandenabeele, F. Verpoort, L. Moens, *Non-destructive analysis of paintings using Fourier transform Raman spectroscopy with fibre optics*, *Journal of Raman Spectroscopy*, 2001, 32, pp. 263-269.
- [23] L. Burgio, K. Melessanaki, M. Doulgeridis, R.J.H. Clark, D. Anglos, *Pigment identification in paintings employing laser induced breakdown spectroscopy and Raman microscopy*, *Spectrochimica Acta Part B*, 2001, 56, pp. 905-913.
- [24] P. Ropret, S. A. Centeno, P. Bukovec, *Raman identification of yellow synthetic organic pigments in modern and contemporary paintings: Reference spectra and case studies*, *Spectrochimica Acta Part A*, 2008, 69, pp. 486-497.
- [25] Ph. Colomban, *Case study: Glasses, Glazes and Ceramics-Recognition of ancient technology from Raman spectra, en Raman spectroscopy in archaeology and art history en Raman Spectroscopy in Archaeology and Art History*, RSC Analytical Spectroscopy Monographs, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2005.
- [26] Ph. Colomban, G. Sagon, X. Faurel, *Differentiation of antique ceramics from the Raman spectra of their coloured glazes and paintings*, *Journal Raman Spectroscopy*, 2001, 32, pp. 351-360.
- [27] Ph. Colomban, V. Milande, L. Le Bihan, *On-site Raman analysis of Iznik pottery glazes and pigments*, *Journal Raman Spectroscopy*, 2004, 35, pp. 527-535.

- [28] M.A. Legodi, D. de Waal, *Raman spectroscopic study of ancient South African domestic clay pottery*, *Spectrochimica Acta Part A*, 2007, 66, pp. 135-142.
- [29] R.J.H. Clark, L. Curri, G.S. Henshaw, *Characterization of Brown-Black and Blue Pigments in Glazed Pottery Fragments from Castel Fiorentino (Foggia, Italy) by Raman Microscopy, X-Ray Powder Diffractometry and X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, *Journal of Raman Spectroscopy*, 1997, 28, pp. 105-109.
- [30] M. Olivares, M. C. Zuluaga, L. A. Ortega, X. Murelaga, A. Alonso-Olazabal, M. Urteaga, L. Amundaray, I. Alonso-Martin, N. Etxebarria, *Characterisation of fine wall and eggshell Roman pottery by Raman spectroscopy*, *Journal Raman Spectroscopy*, 2010, 41, pp. 1543-1549.
- [31] R.J.H. Clark, *Pigment identification on medieval manuscripts by Raman microscopy*, *Journal of Molecular Structure*, 1995, 347, pp. 417-428.
- [32] V.S.F. Muralha, L. Burgio, R.J.H. Clark, *Raman spectroscopy analysis of pigments on 16–17th c. Persian manuscripts*, *Spectrochimica Acta Part A*, 2012, 92, pp. 21-28.
- [33] L. Burgio, D.A. Ciomartan, R.J.H. Clark, *Pigment identification on medieval manuscripts, paintings and other artefacts by Raman microscopy: applications to the study of three German manuscripts*, *Journal of Molecular Structure*, 1997, 405, pp. 1-11.
- [34] M. Bicchieria, M. Nardone, A. Sodo, *Application of micro-Raman spectroscopy to the study of an illuminated medieval manuscript*, *Journal of Cultural Heritage*, 2000, 1, pp. 277–279.
- [35] A. Deneckere, M. De Reu, M.P.J. Martens, K. De Coene, B. Vekemans, L. Vincze, Ph. De Maeyer, P. Vandenberghe, L. Moens, *The use of a multi-method approach to identify the pigments in the 12th century manuscript Liber Floridus*, *Spectrochimica Acta Part A*, 2011, 80, pp. 125–132.
- [36] R. Bruder, V. Detalle, Cl. Coupry, *An example of the complementarity of laser-induced breakdown spectroscopy and Raman microscopy for wall painting pigments analysis*, *J. Raman Spectroscopy*, 2007, 38, pp. 909-915.
- [37] Cl. Coupry, G. Sagon, A. Lautié, *Contribution to studies of stained-glass windows by Raman spectroscopy*, *Conservation commune d'un patrimoine commun: 1er colloque du programme franco-allemand de recherche sur la conservation des monuments historiques*, Karlsruhe, 1993.
- [38] L. Burgio, R.J.H. Clark, *Library of FT-Raman spectra of pigments, minerals, pigment media and varnishes, and supplement to existing library of Raman spectra of pigments with visible excitation*, *Spectrochimica Acta Part A*, 2001, 57, pp. 1491-1521. url: <http://www.chem.ucl.ac.uk/resources/raman/>
- [39] J.M. Chalmers, H.G.M. Edwards, M. D. Hargreaves, *Infrared and Raman Spectroscopy in Forensic Science*, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, 2012.
- [40] I. R. Lewis, H.G.M. Edwards, *Handbook of Raman Spectroscopy: From the Research Laboratory to the Process Line*, Nueva York, 2001.

- [41] Cl. Coupry, A. Lautié, M. Revault, J. Dufilho, *Contribution of Raman Spectroscopy to Art and History*, *Journal of Raman Spectroscopy*, 1994, 25, 89-94.
- [42] Cl. Coupry, *Application of Raman microspectrometry to art objects*, *Analisis*, 2000, 28, pp. 39-45.
- [43] S. Pagès-Camagna, S. Colinart, Cl. Coupry, *Fabrication processes of archaeological Egyptian blue and green pigments enlightened by Raman microscopy and scanning electron microscopy*, *Journal of Raman Spectroscopy*, 1999, 30, 4, pp. 313-317.
- [44] F. Froment, A. Tournié, Ph. Colomban, *Raman identification of natural red to yellow pigments: ochre and iron-containing ores*, *Journal Raman Spectroscopy*, 2008, 39, pp.560-568.
- [45] Ph. Colomban, *Raman spectrometry, a unique tool to analyze and classify ancient ceramics and glasses*, *Applied Physics A*, 2004, 79, pp. 167-170.
- [46] Ph. Colomban, V. Milande, H. Lucas, *On-site Raman analysis of Medici porcelain*, *Journal of Raman Spectroscopy*, 2004, 35, pp. 68-72.
- [47] G. Burrafato, M. Calabrese, A. Cosentino, A. M. Gueli, S. O. Troja, A. Zuccarello, *ColoRaman project: Raman and fluorescence spectroscopy of oil, tempera and fresco paint pigments*, *Journal of Raman Spectroscopy*, 2004, 35, pp. 879-886.
- [48] A.C. Prieto-Colorado, E. Fernández-Sánchez, M.A. González-Rebollo, [url:http://www.goya.fmc.cie.uva.es](http://www.goya.fmc.cie.uva.es)
- [49] K. Castro, M. Pérez-Alonso, M. D. Rodríguez-Laso, L. A. Fernández, J. M. Madariaga, *On-line FT-Raman and dispersive Raman spectra database of artists' materials (e-VISART database)*, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2005, 382, pp. 248-258
- [50] L. Burgio, A. Cesaratto, A. Derbyshire, *Comparison of English portrait miniatures using Raman microscopy and other techniques*, *Journal of Raman Spectroscopy*, 2012, 43, 1713–1721.
- [51] A. C. Prieto, M. Avella, O. Martínez, J. Jiménez, J. L. Alonso, I. Sánchez, R. Martín, M. Barrera, *Raman Spectroscopy Analysis of a Playing Card from the 18th Century*, *Spectroscopy Letters: An International Journal for Rapid Communication*, 2012, 45, 114-117.
- [52] A. Guedes, A. C. Prieto en *Raman spectroscopy for the characterisation of inks on written documents*, *Infrared and Raman Spectroscopy in Forensic Science*, Editores: J. M. Chalmers, H. G. M. Edwards, M. D. Hargreaves, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, 2012.
- [53] A. C. Prieto, O. Martínez, J. Souto, M. Avella, A. Guedes, *Study of a tabernacle with a remarkable architectural structure: In situ examination using Raman spectroscopy*, *Journal of Raman Spectroscopy*, 2013, 44, 1156–1162.
- [54] K. Castro, P. Vandenabeele, M.D. Rodríguez-Laso, L. Moens, J.M. Madariaga, *Improvements in the wallpaper industry during the second half of the 19th century: Micro-Raman spectroscopy analysis of pigmented wallpapers*, *Spectrochimica Acta Part A*, 2005, 61, pp. 2357-2363.

- [55] K. Castro, M. Pérez-Alonso, M.D. Rodríguez-Laso, N. Etxebarria, J. M. Madariaga, *Non-invasive and non-destructive micro-XRF and micro-Raman analysis of a decorative wallpaper from the beginning of the 19th century*, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2007, 387, pp. 847-860.
- [56] K. Castro, S. Fdez-Ortiz de Vallejuelo, I. Astondoa, F. M. Goñi, J. M. Madariaga, *Analysis of confiscated fireworks using Raman spectroscopy assisted with SEM-EDS and FTIR*, *Journal of Raman Spectroscopy*, 2011, 42, 2000–2005.
- [57] M. Maguregui, K. Castro, H. Morillas, J. Trebolazabala, U. Knuutinen, R. Wiesinger, M. Schreiner, J.M. Madariaga, *Multianalytical approach to explain the darkening process of hematite pigment in paintings from ancient Pompeii after accelerated weathering experiments*, *Analytical Methods*, 2014, 6, 372-378.
- [58] P. Vandenabeele, *Raman spectroscopy in art and archaeology*, *Journal of Raman Spectroscopy*, 2004, 35, pp. 607-609.
- [59] P. Vandenabeele, A. Hardy, H. G. M. Edwards, L. Moens, *Evaluation of a Principal Components-Based Searching Algorithm for Raman Spectroscopic Identification of Organic Pigments in 20th Century Artwork*, *Applied Spectroscopy*, 2001, 55, pp. 525-533.
- [60] P. M. Ramos, I. Ruisánchez, K. S. Andrikopoulos, *Micro-Raman and X-ray fluorescence spectroscopy data fusion for the classification of ochre pigments*, *Talanta*, 2008, 75, 926–936.
- [61] P. M. Ramos, I. Ruisánchez, *Data fusion and dual-domain classification analysis of pigments studied in works of art*, *Analytica Chimica Acta*, 2006, 558, 274–282.
- [62] R. Perez-Pueyo, M. J. Soneira, S. Ruiz-Moreno, *A fuzzy logic system for band detection in Raman spectroscopy*, *Journal of Raman Spectroscopy*, 2004, 35, pp. 808-812.
- [63] M. Castanys Tutzó, R. Perez-Pueyo, M. J. Soneira, S. Ruiz Moreno, *Fuzzy logic: a technique to Raman spectra recognition*, *Journal of Raman Spectroscopy*, 2006, 37, pp. 1003-1011.
- [64] J.J. González-Vidal, R. Perez-Pueyo, M. J. Soneira, S. Ruiz-Moreno, *Automatic identification system of Raman spectra in binary mixtures of pigments*, *Journal of Raman Spectroscopy*, 2012, 43, pp. 1707–1712.
- [65] B. H. Berrie, *A Note on the Imprimatura in Two of Dosso Dossi's Paintings*, *Journal of the American Institute for Conservation*, 1994, 33, pp. 307-313.
- [66] B.H. Berrie, L.C. Matthew, *Material innovation and artistic invention: new materials and new colors in the Renaissance Venetian paintings*, en (Sackler NAS Colloquium) *Scientific Examination of Art: Modern Techniques in Conservation and Analysis*, The National Academies Press, Washington, DC, 2003.
- [67] A. Roy, B. H. Berrie, *A new lead-based yellow in the seventeenth century*, en *IIC Painting Techniques, History Materials, and Studio Practice, Contributions to the Dublin Congress*, 7-11 September 1998.

- [68] S. Lahlil, M. Cotte, I. Biron, J. Szlachetko, N. Menguy, J. Susini, *Synthesizing lead antimonate in ancient and modern opaque glass*, Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2011, 26, pp. 1040-1050.
- [69] S. Lahlil, I. Biron, L. Galois, G. Morin, *Rediscovering ancient glass technologies through the examination of opacifier crystals*, Applied Physics A, 2008, 92, pp. 109-116.
- [70] A. Vila, S. A. Centeno, L. Barro, N. W. Kennedy, *Identification of pigment-based photographic processes: A technical study of pictorialist works by Steichen, Kühn, Demachy and Le Begue*, 10th biennial international conference of the Infrared and Raman users group, Barcelona, 2012.
- [71] A. Vila, S. A. Centeno, *FTIR, Raman and XRF identification of the image materials in turn of the 20th century pigment-based photographs*, Microchemical Journal, 2013, 106, pp. 255-262.
- [72] A. López-Gil, *Análisis teórico-experimental y mejora de la SNR en espectroscopia Raman aplicada a la identificación de materiales artísticos*, Tesis Doctoral, UPC, 2008.
- [73] A. López-Gil, S. Ruiz-Moreno, J. Miralles *Optimum acquisition of Raman spectra in pigment analysis with IR laser diode and pulsed UV*, Journal of Raman Spectroscopy, 2006, 37, pp. 966-973.
- [74] S. Ruiz-Moreno, A. López-Gil, A. Gabaldón, C. Sandalinas, *Raman spectroscopy and UV pulsed laser: an excellent symbiosis?*, Journal of Raman Spectroscopy, 2004, 35, pp. 640-645.
- [75] C. Sandalinas, *Aplicación de la espectroscopia Raman al análisis de pigmentos amarillos derivados del plomo en la pintura Italiana del s.XVII*, Tesis Doctoral, UPC, 2002.
- [76] C. Sandalinas, S. Ruiz-Moreno, A. López-Gil, J. Miralles, *Experimental confirmation by Raman spectroscopy of a Pb-Sn-Sb triple oxide yellow pigment in sixteenth-century Italian pottery*, Journal of Raman Spectroscopy, 2006, 37, pp. 1146-1153.
- [77] S. Ruiz-Moreno, R. Pérez-Pueyo, A. Gabaldón, M.J. Soneira, C. Sandalinas. *Raman laser fibre optic strategy for non-destructive pigment analysis. Identification of a new yellow pigment (Pb, Sn, Sb) from the Italian XVII century painting*. Journal Cultural Heritage, 2003, 4, pp. 309-313.
- [78] C. Sandalinas, S. Ruiz-Moreno, *Lead-tin-antimony yellow: historical manufacture, molecular characterization and identification in seventeenth-century Italian paintings*, Studies in conservation, 2004, 49, pp. 41-52.
- [79] A. Duran, J. Castaing, *Observations with portable X-ray Diffraction System of Pb-Sn-Sb-O yellow pigment in ceramics from the 15th-16th centuries*, Macla, 2008, 9, pp. 87-88.
- [80] F. Rosi, V. Manuali, T. Grygar, P. Bezdicka B. G. Brunetti, A. Sgamellotti, L. Burgio, C. Seccaroni and C. Miliani, *Raman scattering features of lead pyroantimonate compounds: implication for the non-invasive identification of yellow pigments on ancient ceramics. Part II. In situ characterisation of Renaissance plates by portable micro-Raman and XRF studies*, Journal of Raman Spectroscopy, 2011, 42, pp. 407-414.

- [81] B. Martínez Caviro, en *Cerámica de Talavera*, Instituto Diego Velázquez del Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Madrid, 1969.
- [82] N. Seseña, en *Talavera y Puente del Arzobispo en Cerámica esmaltada española*, Labor S.A, Barcelona, 1981.
- [83] M. Breitman, S. Ruiz-Moreno, A. López Gil, *Experimental problems in Raman spectroscopy applied to pigment identification in mixtures*, Spectrochimica Acta Part A, 2007, 68, pp. 1114-1119.
- [84] M. Breitman, S. Ruiz-Moreno, R. Pérez-Pueyo, *Study of Raman spectra of pigment mixtures*, Journal of Cultural Heritage, 2003, 4, pp. 314-316.
- [85] R. L. McCreery, *Raman Spectroscopy for Chemical Analysis*, Chemical Analysis Vol. 157, John Wiley & Sons, Inc., Nueva York, 2000.
- [86] M. J. Pelletier, *Analytical Applications of Raman Spectroscopy*, Blackwell Science Ltd Oxford, 1999.
- [87] M. J. Pelletier, *Effects of temperature on cyclohexane Raman bands*, Applied Spectroscopy, 1999, 53, pp. 1087-1096.
- [88] M. R. Abel, T. L. Wright, W. P. King and S. Graham, *Thermal metrology of silicon microstructures using Raman spectroscopy*, IEEE Transactions on components and packaging technologies, 2007, 30, pp. 200-208.
- [89] J. Anaya, A. Torres, C. Prieto, J. Jimenez, A. Rodríguez, T. Rodríguez, *Interaction Between a Laser Beam and Semiconductor Nanowires: Application to the Raman Spectrum of Si Nanowires*, Proceedings of the 11th International workshop on Beam Injection Assessment of Microstructures in Semiconductors, 2012, 31-38.
- [90] A. Torres, A. Martín-Martín, O. Martínez, A. C. Prieto, V. Hortelano, J. Jiménez, A. Rodríguez, J. Sangrador, T. Rodríguez, *Micro-Raman spectroscopy of Si nanowires: Influence of diameter and temperature*, Applied Physics Letters 2010, 96, 011904.
- [91] A. De Santis, E. Mattei, C. Pelosi, *Micro-Raman and stratigraphic studies of the paintings on the 'Cembalo' model musical instrument (A.D. 1650) and laser-induced degradation of the detected pigments*, Journal of Raman Spectroscopy, 2007, 38, pp. 1368-1378.
- [92] E. Mattei, G. De Vivo, A. De Santis, C. Gaetani, C. Pelosi and U. Santamaria, *Raman spectroscopic analysis of azurite blackening*, Journal of Raman spectroscopy, 2008, 39, pp. 302-306.
- [93] O. N. Shebanova, P. Lazor, *Raman study of magnetite (Fe₃O₄): laser-induced thermal effects and oxidation*, Journal of Raman Spectroscopy, 2003, 34, pp. 845-852.
- [94] M. Oujja, M. Sanz, E. Rebollar, J.F. Marco, C. Domingo, P. Pouli, S. Kogou, C. Fotakis, M. Castillejo, *Wavelength and pulse duration effects on laser induced changes on raw pigments used in paintings*, Spectrochimica Acta Part A, 2013, 102, pp. 7-14.

- [95] C. V. Raman, *The molecular scattering of light*, Nobel Lecture, 1930.
- [96] C. Liu, R. W. Berg, *Determining the Spectral Resolution of a Charge-Coupled Device (CCD) Raman Instrument*, *Applied spectroscopy*, 2012, 66, pp. 1034-1043.
- [97] P. W. Atkins, *Química Física*, Omega S.A., Barcelona, 1999.
- [98] D. A. Skoog, F. J. Holler, T. A. Nieman, *Principios de Análisis Instrumental*, McGraw-Hill, Madrid, 2001.
- [99] H. Zollinger, *Color Chemistry, Syntheses, Properties, and Applications of Organic Dyes and Pigments*, Verlag Helvetica Chimica Acta, Zürich, 2003.
- [100] D. Hradil, T. Grygar, J. Hradilová, P. Bezdička, V. Grúnwaldová, I. Fogaš, C. Miliani, *Microanalytical identification of Pb-Sb-Sn yellow pigment in historical European paintings and its differentiation from lead tin and Naples yellows*, *Journal Cultural Heritage*, 2007, 8, pp. 377-386.
- [101] R. L. Feller, *Artist's pigments: a handbook of their history and characteristics. Vol 1*, A. Roy (ed.), National Gallery of Art. Washington, Oxford University Press, 1986, pp. 219-254.
- [102] J. Dik, E. Hermens, R. Peschar, H. Schenk, *Early production recipes for lead antimonate yellow in Italian art*, *Archaeometry*, 2005, 47, pp. 593-607.
- [103] F. Rosi, V. Manuali, C. Miliani, B. G. Brunetti, A. Sgamellotti, T. Grygar, D. Hradil. *Raman scattering features of lead pyroantimonate compounds. Part I: XRD and Raman characterization of Pb₂Sb₂O₇ doped with tin and zinc*. *Journal Raman Spectroscopy*, 2009, 40, pp. 107-111.
- [104] C. Pelosi, G. Agresti, U. Santamaria, E. Mattei. *Artificial yellow pigments: production and characterization through spectroscopic methods of analysis*. *e-Preservation Science*, 2010, 7, pp. 108-115.
- [105] C. Moretti, S. Hreglich, *Opacizzazione e colorazione del vetro mediante le "anime" 2ª parte: verifiche sperimentali*, *Rivista della Stazione del Vetro*, 1984, 2, pp. 83-87.
- [106] A. Ballesteros-Gallado, *Cerámica de Talavera. Tres tiempos para una historia*, Instituto provincial de investigaciones y estudios toledanos, Diputación Provincial, Toledo, 1983.
- [107] P. D. Vaca-Gonzalez, J. Ruiz de Luna, *Historia de la cerámica de Talavera de la Reina y algunos datos sobre la de Puente del Arzobispo*, Editora Nacional, Madrid, 1943.
- [108] A. Morales, in Reyes y Mecenas. *Los Reyes Católicos. Maximiliano I y los inicios de la Casa de Austria en España*, Electa, Toledo, 1992, pp. 121-123.
- [109] M. González Martí, *Cerámica española*, Instituto Diego Velázquez del Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Madrid, 1933.
- [110] T. Sánchez Pacheco, *Cerámica española*, Asociación cultural Saloni, 1995.

- [111] B. Martínez Caviro, *Cerámica de Talavera*, Instituto Diego Velázquez del Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Madrid, 1969.
- [112] N. Seseña, *Talavera y Puente del Arzobispo en Cerámica esmaltada española*, Labor S. A. Barcelona, 1981.
- [113] J. Llorens, *Rajolas catalanes, segles XII al XIX*, Jordi Llorens Solanilla, Barcelona, 1980.
- [114] C. Cascales, J. A. Alonso, I. Rasines, *The New Pyrochlores $Pb_2(MSb)O_{6.5}$ ($M=Ti,Zr,Sn,Hf$)*, Journal of Materials Science Letters, 1986, 5, pp. 675-677.
- [115] H. Kühn, *Lead-Tin Yellow*, Studies in Conservation, 1968, 13, pp. 7-33.
- [116] R. J. H. Clark, L. Cridland, B. M. Kariuki, K. D. M. Harris y R. Withnall, Synthesis, structural characterization and Raman spectroscopy of the inorganic pigments lead tin yellow types I and II and lead antimonate yellow: their identification on medieval paintings and manuscripts, Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions, 1995, pp. 2577-2582.
- [117] C. Cascales, I. Rasines, *Preparation and X-Ray Diffraction Data for the New Pyrochlores $Pb_2[M_{0.33}Sb_{1.67}]O_{6.5}$ ($M=Mg, Ni, Cu$ or Zn)*, Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions, 1986, pp.1247-1249.
- [118] C. Cascales, I. Rasines, P. García Casado, J. Vega, *The new pyrochlores $Pb_2(M_{0.5}Sb_{1.5})O_{6.5}$ ($M = Al, Sc, Cr, Fe, Ga, Rh$)*, Materials Research Bulletin, 1985, 20, pp. 1359-1365.
- [119] L. Cartechini, F. Rosi, C. Miliani, F. D'Acapito, B. G. Brunetti, A. Sgamellotti, *Modified Naples yellow in Renaissance majolica: study of Pb-Sb-Zn and Pb-Sb-Fe ternary pyroantimonates by X-ray absorption spectroscopy*, Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2011, 26, pp. 2500-2507.
- [120] M. Pereira, T. de Lacerda-Aroso, M.J.M. Gomes, A. Mata, L. C. Alves, Ph. Colomban, *Ancient Portuguese Ceramic Wall Tiles ("Azulejos"): Characterization of the Glaze and Ceramic Pigments*, Journal of Nano Research, 2009, 8, pp. 79-88.
- [121] J. G. Iñáñez, M. Madrid-Fernández, J. Molera, R. J. Speakman, T. Pradell, *Potters and pigments: preliminary technological assessment of pigment recipes of American majolica by synchrotron radiation micro-X-ray diffraction (Sr- μ XRD)*, Journal of Archaeological Science, 2013, 40, pp. 1408-1415.
- [122] A. F. Wells, *Química inorgánica estructural*, Editorial Reverté S.A., Oxford, 1978.
- [123] K. Sakellariou, C. Miliani, A. Morresi and M. Ombelli, *Spectroscopic investigation of yellow majolica glazes*, Journal Raman Spectroscopy, 2004, 35, pp. 61-67.
- [124] J. M. Pérez, R. Esteve-Tébar, *Pigment identification in greek pottery by Raman microspectroscopy*, Archaeometry, 2004, 46, pp. 607-614.
- [125] P. Hoffmann, *Analytical determination of colouring elements and of their compounds in glass beads from graveyards of the Merowings time*, Fresenius' Journal of Analytical Chemistry, 1994, 349, pp. 320-333.

- [126] L. D. Kock, D. De Waal, *Raman analysis of ancient pigments on a tile from the Citadel of Algiers*, *Spectrochimica Acta Part A*, 2008, 71, pp. 1348-1354.
- [127] M.C. Chillón, P. Ferrer, S. Ruiz-Moreno, A. López-Gil, *Avoiding frauds: Raman spectroscopy, a fundamental tool in the analysis of artworks*, en *Proceedings of the 3th International Conference on Heritage and Sustainable Development HERITAGE2012*, Oporto, Junio 2012.
- [128] T. Sánchez Pacheco, *Cerámica española*, Asociación cultural Saloni, 1995, pp. 105-145.
- [129] B. Martínez Cviró, *Cerámica de Talavera*, Instituto Diego Velázquez del Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Madrid, 1969.
- [130] N. Seseña, *Talavera y Puente del Arzobispo en Cerámica esmaltada española*, Labor, Barcelona, 1981, pp. 77-80.
- [131] A. Pleguezuelo, *Cerámica sevillana (1248–1841)*, Summa Artis, Historia general del Arte vol. XLII, Espasa Calpe, Madrid, 1999, pp. 367.
- [132] J.A. Bertran, N. Seseña, C. Mañueco, A. Pleguezuelo, M.A. Casanovas, *Cerámica de Talavera de la Reina y Puente del Arzobispo*, en la colección Bertrán y Musitu, 2001, pp.63.
- [133] A. Ballesteros Gallardo, *Cerámica de talavera: tres tiempos para una historia*, i.p.i.e.t. diputación prov. Toledo, 1983, pp.12.
- [134] C. González Zamora, *Talaveras*, Antiquaria, Madrid, 2004.
- [135] *Catálogo exposición 500 años de cerámicas de Talavera*, Taller-Escuela de Cerámica de Muel, Diputación de Zaragoza, 2002.
- [136] Servicio histórico militar, *Tratado de heráldica militar: Madrid*, 1983, pp. 166-167.
- [137] M. Carbonell i Buades, J. Garriga i Riera, *El Palau de la Generalitat a l'època del Renaixement*, Generalitat de Catalunya y MNAC, 2004, pp. 126-131.
- [138] J. Llorens, *Rajolas catalanes, segles XII al XIX*, Jordi Llorens Solanilla, Barcelona, 1980.
- [139] *Catálogo: La rajola catalana de mostra dibuixada per Salvador Miquel*, Associació catalana de cerámica, Barcelona, 2000.
- [140] *Reyes y Mecenas. Los Reyes Católicos. Maximiliano I y los inicios de la Casa de Austria en España*, Museo de Santa Cruz, Ministerio de Cultura, Patrimonio Nacional, Toledo, 1992, pp. 188.
- [141] C. Fiocco, G. Gherardi, M. Grazia Morganti, M. Vitali, en *Storia dell'arte ceramica*, Zanichelli Editore, Bologna, 1986.

- [142] Museo Montelupo, Italy. *Storia della ceramica di Montelupo Fiorentino*, www.museomontelupo.it
- [143] P. A. Mariaux, P. Lüscher, La majolique. *La faïence italienne et son décor dans les collections suisses 15e – 18e siècles*, Albert Skira SA, Genève, 1995 Musée historique de Lausanne, Historisches Museum Luzern.
- [144] Database of Raman spectra, X-ray diffraction and chemistry data for minerals, www.ruff.info
- [145] Ph. Colomban, *Recent case studies in the Raman analysis of ancient ceramics: Glaze Opacification in Abbasid Pottery, Medici and 18th century French Porcelains, Iznik and Kûtayha Ottoman Fritwares and an Unexpected Lapis Lazuli Pigment in Lajvardina Wares*, Materials Research Society Symposium Proceedings, 852, 2005.
- [146] O. Puche Riart, L.F. Mazadiego Martínez, P. Kindelán Echevarria, *Muslim Mining in the Iberian Peninsula (Part I)*, CIM Magazine, 2007, 2 N° 2, pp.75-77
- [147] O. Puche Riart, L.F. Mazadiego Martínez, P. Kindelán Echevarria, *Muslim Mining in the Iberian Peninsula (Part I and II)*, CIM Magazine, 2007, 2, N° 3, pp. 69-71.
- [148] O. Remie Constable, *Trade and Traders in Muslim Spain: The Commercial Realignment of the Iberian Peninsula, 900-1500*, Cambridge University Press, 1996, pp. 188.
- [149] J. Sánchez Gómez, *De Minería, Metalúrgica y Comercio de Metales: La Minería No Férrica en el Reino de Castilla. 1450-1610*, Volumen 65 de Acta Salmanticensia Series, Universidad de Salamanca, 1989, pp. 69-77.
- [150] *Islamic art and Culture (a resource for teachers)*, Victoria and Albert Museum, London, and the National Gallery of Art, Washington, 2004.
- [151] B. Martinez Caviro, *Cerámica hispanomusulmana, andalusí y mudéjar*, Ed. El Viso, Madrid, 1991, pp. 11-36.
- [152] J. Zilhão, D.E. Angelucci, E. Badal-García, F. d’Errico, F. Daniel, L. Dayet, K. Douka, T. F. G. Higham, M.J. Martínez-Sánchez, R. Montes-Bernárdez, S. Murcia-Mascarós, C. Pérez-Sirvent, C. Roldán-García, M. Vanhaeren, V. Villaverde, R. Wood, and J. Zapata, *Symbolic use of marine shells and mineral pigments by Iberian Neandertals*, PNAS, 2010, 107, pp. 1023-1028.

- [153] R.J. Gettens, E.W. Fitzhugh, R.L. Feller en *Calcium carbonate whites, Artists' Pigments, A Handbook of Their History and Characteristics Vol.2*. A. Roy Editor, National Gallery of Art, Oxford University Press, Washington, 1997, pp. 203-226.
- [154] Z.P. Chen, L.M. Li, J.W. Jin, A. Nordon, D. Littlejohn, J. Yang, J. Zhang, R.Q. Yu, *Quantitative analysis of powder mixtures by Raman spectrometry: the influence of particle size and its correction*, Analytical chemistry, 2012, 84, pp. 4088-4094.
- [155] WoRMS. *World Register of Marine Species*. www.marinespecies.org
- [156] *Association Française de Conchyliologie*. url:www.xenophora.org
- [157] J. Urmos, S.K. Sharma, F.T. Mackenzie, *Characterization of some biogenic carbonates with Raman spectroscopy*, American Mineralogist, 1991, 76, pp. 641-646.
- [158] R.G. Herman, C.E. Bogdan, A.J. Sommer, and D.R. Simpson, *Discrimination Among Carbonate Minerals by Raman Spectroscopy Using the Laser Microprobe*, Applied Spectroscopy, 1987, 41, pp. 437-440.
- [159] C. Hedegaard, J.F. Bardeau, D. Chateigner, *Molluscan shell pigments: an in situ resonance Raman study*. Journal of Molluscan Studies 2006; 72, pp. 157-162.
- [160] R. Withnall, B. Z. Chowdhry, J. Silver, H.G.M. Edwards, L. F.C. de Oliveira, *Raman spectra of carotenoids in natural products*, Spectrochimical Acta Part A, 2003; 59, pp. 2207-2212.
- [161] W. Barnard and D. de Waal, *Raman investigation of pigmentary molecules in the molluscan biogenic matrix*, Journal Raman Spectroscopy, 2006, 37, pp. 342-352.
- [162] S. Karampelas, E. Fritsch, J.Y. Mevellec, J.P. Gauthier, S. Sklavounos, T. Soldatos, *Determination by Raman scattering of the nature of pigments in cultured freshwater pearls from the mollusk Hyriopsis cumingi*, Journal Raman Spectroscopy, 2007, 38, pp. 217-230.
- [163] H. E. Schaffer, R. R. Chance, R. J. Silbey, K. Knoll, R. R. Schrock, *Conjugation length dependence of Raman scattering in a series of linear polyenes: Implications for polyacetylene*, The Journal Chemical Physics, 1991, 94, pp. 4161-4170.
- [164] A.L. Soldati, D.E. Jacob, U. Wehrmeister, T. Häger and W. Hofmeister, *Micro-Raman spectroscopy of pigments contained in different calcium carbonate polymorphs from freshwater cultured pearls*, Journal of Raman Spectroscopy, 2008, 39, pp. 525-536.
- [165] S. Kouteva-Arguirova, T. Arguirov, D. Wolfframm, J. Reif, *Influence of local heating on micro-Raman spectroscopy of silicon*, Journal of Applied Physics, 2003, 94, pp. 4946-4949.

- [166] G. Viera, S. Huet, L. Boufendi, *Crystal size and temperature measurements in nanostructured silicon using Raman spectroscopy*, Journal of Applied Physics, 2001, 90, pp. 4179-4183.
- [167] M. Bauer, Thesis, *Raman spectroscopy of laser induced material alterations*, 2010.
- [168] T. Engel, P. Reid, *Química Física*, Pearson Educación S.A., Madrid, 2006.
- [169] J.D. Wilson, A.J. Buffa, *Física*, Pearson Educación, 2003.
- [170] V. Campos Olguín, *Física: principios con aplicaciones*, Pearson Educación, 2006.
- [171] N. Komada, E. F. Westrum, Jr., B. S. Hemingway, M. Yu. Zolotov, Y. V. Semenov, I. L. Khodakovsky, L. M. Anovitz, *Thermodynamic properties of sodalite at temperatures from 15K to 1000K*, The Journal of Chemical Thermodynamics, 1995, 27, pp. 1119-1132.
- [172] D. W. Waples and J. S. Waples, *A Review and Evaluation of Specific Heat Capacities of Rocks, Minerals and Subsurface Fluids, Part 1: Minerals and Nonporous Rocks*, Natural Resources Research, 2004, 13, pp. 97-122.
- [173] S. K. Sahu, M. Sahu, R. S. Srinivasa, T. Gnanasekaran, *Determination of heat capacities of $PbCrO_4(s)$, $Pb_2CrO_5(s)$, and $Pb_3CrO_8(s)$* , Monatsh Chem, 2012, 143, pp. 1207-1214.

ANEXO I. N° de fotones contados por unidad de tiempo en un intervalo frecuencial.

En una distribución espectral, como es un espectro Raman, la densidad espectral de energía $S(f)$ de una onda electromagnética viene definida como

$$S(f) = \frac{dE(f)}{df} \quad \text{Ec.AI.1}$$

donde $S(f)$ se mide en J/Hz, f es la frecuencia absoluta (Hz) y $E(f)$ representa la energía (J) asociada a esa onda.

Midiendo la densidad espectral de energía durante un cierto tiempo τ (s) se obtiene la densidad espectral de potencia $Q(f)$ asociada a esa onda mediante

$$Q(f) = \frac{S(f)}{\tau} = \frac{d(E(f)/\tau)}{df} = \frac{dP}{df} \quad \text{Ec.AI.2}$$

magnitud que se mide en W/Hz y donde P es la potencia óptica, medida en W, asociada a la onda electromagnética.

Dividiendo la densidad espectral de potencia $Q(f)$ entre la energía de cada fotón $E_{\text{fotón}} = hf$ (considerando esta energía constante) se obtiene el número de fotones/s·Hz expresado como

$$R(f) = \frac{1}{hf} \frac{dP}{df} \quad \text{Ec.AI.3}$$

y que es la magnitud física denominada habitualmente “cuentas” representada en el eje de ordenadas de un espectro Raman experimental.

Multiplicando $R(f)$ por un cierto tiempo de adquisición τ se obtiene

$$R(f, \tau) = \tau R(f) = \frac{\tau}{hf} \frac{dP}{df} \quad \text{Ec.AI.4}$$

donde $R(f, \tau)$ es el número de fotones/Hz detectados durante un tiempo τ .

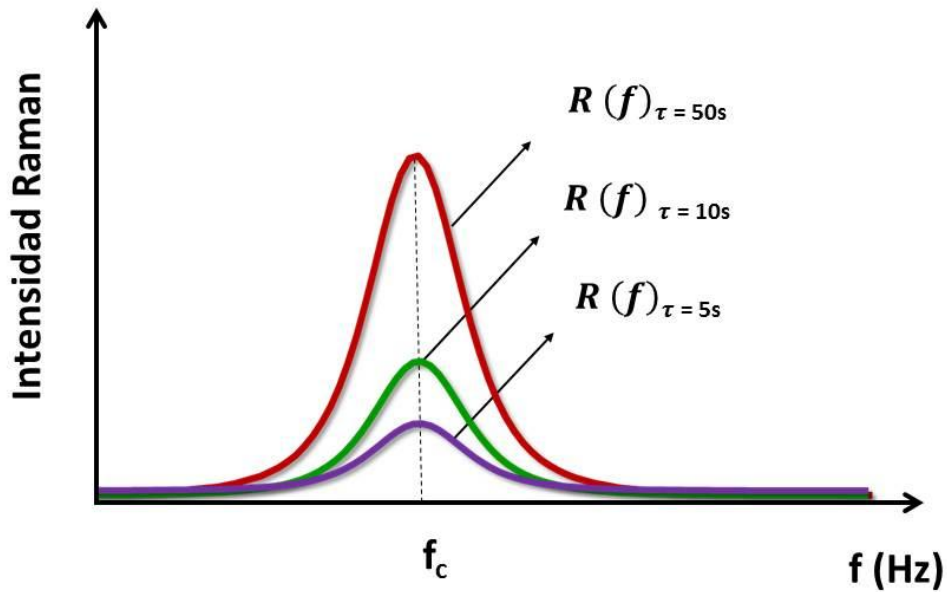


Figura AI.1. Representación gráfica de una función $R(f)$ para diferentes tiempos de exposición: 5,10 y 50s.

Sea $2B$ la anchura efectiva de una banda Raman, se puede calcular la energía (área) asociada a esa banda en un tiempo de exposición τ mediante

$$E = \int_{-B}^B R(f) df = \int_{-B}^B \frac{\tau}{hf} dP \quad \text{Ec.AI.5}$$

donde E es el número de fotones detectados en una anchura efectiva $2B$ de una banda Raman centrada en f_c durante un tiempo de exposición τ , y viene representado en un espectro Raman mediante el área comprendida en el intervalo $f_c - B$ y $f_c + B$ respecto de la frecuencia central f_c (figura AI.2).

$$\frac{\tau}{hf} \cdot \int_{-B}^B R(f) df = \int_{-B}^B dP = P \quad \text{Ec.AI.6}$$

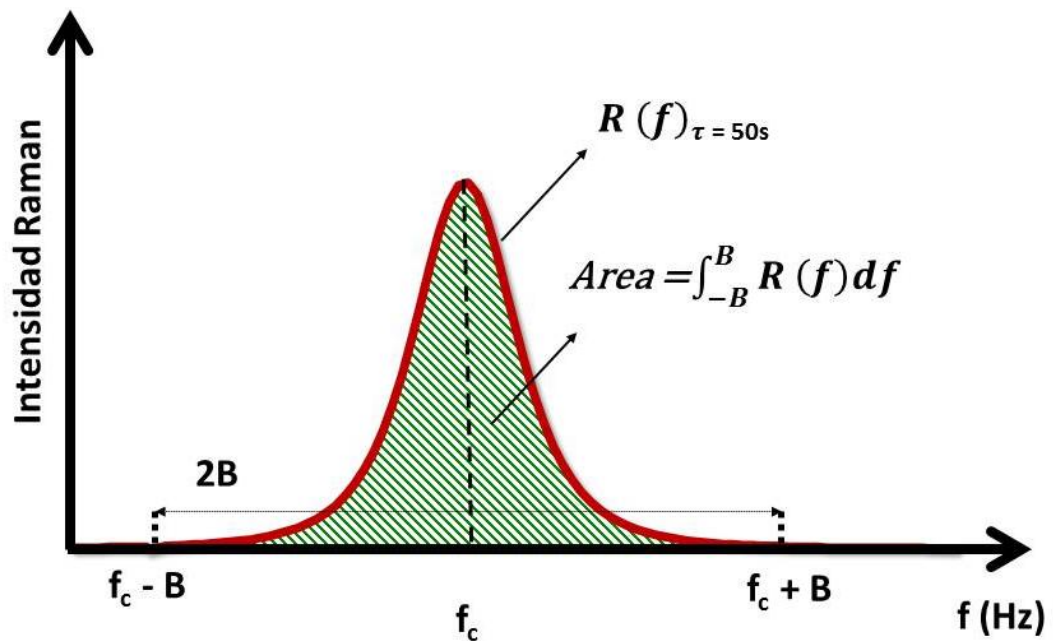


Figura AI.2. Representación gráfica de la energía (área) de una función $R(f)$ para un tiempo de exposición de 50s.

Finalmente, la intensidad óptica de la banda Raman, en unidades de potencia (W/m^2) se puede obtener dividiendo la potencia de la banda Raman por la superficie transversal en la zona irradiada por el láser (A , expresada en m^2) mediante la expresión

$$I = \frac{hf}{\tau A} \int_{-B}^B R(f) df \quad \text{Ec.AI.7}$$

y si despejamos la integral, obtenemos la siguiente expresión para una f cualquiera del espectro

$$\int_{-B}^B R(f) df = \frac{I \cdot \tau \cdot A}{h \cdot f} \quad \text{Ec.AI.8}$$

De este modo, considerando el tiempo de exposición de un espectro Raman, el área efectiva del spot (A) medida en m^2 y la energía de cada fotón correspondiente a las regiones espectrales de las bandas Stokes y anti-Stokes, la fórmula de partida ideal nos conduce a

$$\frac{\tau A I_A}{h(f_L + \Delta f)} = \left(\frac{f_L + \Delta f}{f_L - \Delta f} \right)^3 e^{-h\Delta f / KT} \frac{\tau A I_S}{h(f_L - \Delta f)} \quad \text{Ec.AI.9}$$

donde I_A e I_S son las respectivas intensidades (en W/m^2) de las bandas Raman antiStokes y Stokes centradas en las frecuencias $f_L + \Delta f$ y $f_L - \Delta f$.

Es decir, en base a la Ec. AI.8 aplicada a un par de bandas Raman antiStokes y Stokes definidas por las funciones $R_A(f_L + \Delta f)$ y $R_S(f_L - \Delta f)$ de la forma

$$\int_{-B}^B R_A(f_L + \Delta f) df = \frac{I_A \cdot \tau \cdot A}{h \cdot (f_L + \Delta f)} \quad \text{Ec.AI.10}$$

$$\int_{-B}^B R_S(f_L - \Delta f) df = \frac{I_S \cdot \tau \cdot A}{h \cdot (f_L - \Delta f)} \quad \text{Ec.AI.11}$$

se obtiene que para este par de bandas Raman, la ecuación de Boltmann se puede expresar en función de la energía de cada banda de la forma

$$\underbrace{\int_{-B}^B R_A(f_L + \Delta f) df}_{E_A} = \left(\frac{f_L + \Delta f}{f_L - \Delta f} \right)^3 e^{-h\Delta f / KT} \underbrace{\int_{-B}^B R_S(f_L - \Delta f) df}_{E_S} \quad \text{Ec.AI.12}$$

es decir,

$$\frac{E_A}{E_S} = \left(\frac{f_L + \Delta f}{f_L - \Delta f} \right)^3 e^{-h\Delta f / KT} \quad \text{Ec.AI.13}$$

donde E_A y E_S son las respectivas áreas (número de fotones) del par de bandas Raman antiStokes y Stokes respectivamente.

ANEXO II. Estimación teórica y experimental de la temperatura inducida por la corriente eléctrica en un material con espectroscopia Raman.

La metodología diseñada permite determinar la temperatura inducida en un material por una fuente de energía externa a partir de su espectro Raman (figura AII.1).

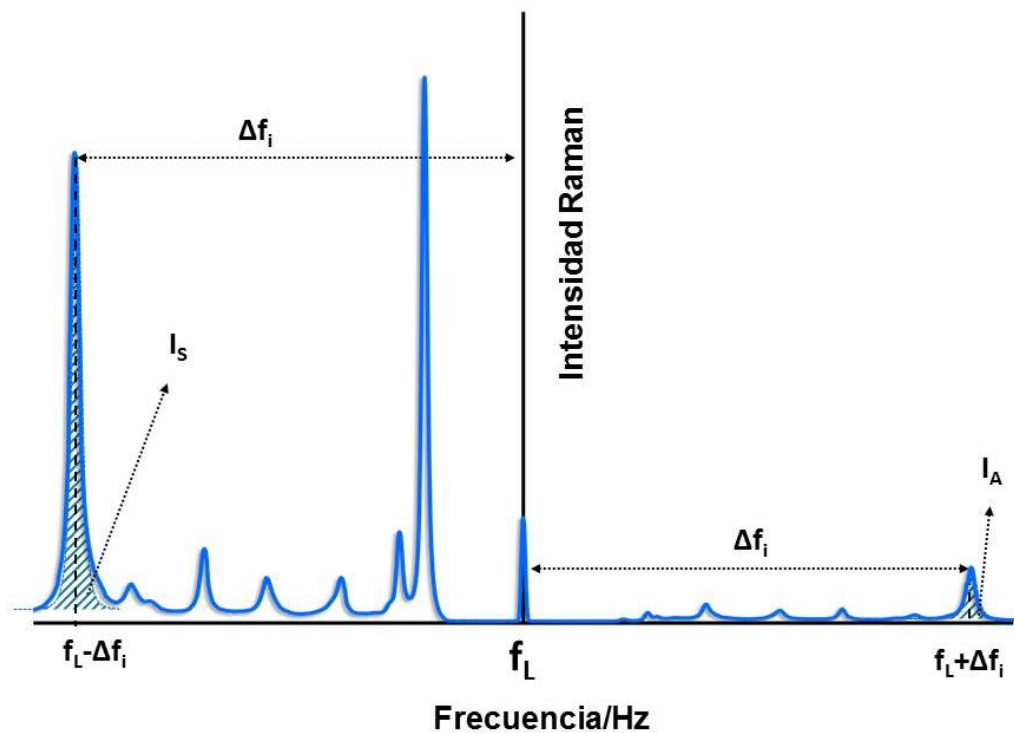


Figura AII.1 Espectros Raman Stokes y antiStokes de un material, concretamente, minio.

El primer paso del procedimiento consiste en calcular la temperatura absoluta del material analizado sin conectarle ninguna corriente eléctrica (figura AII.2) utilizando la fórmula

$$T = \frac{h\Delta f}{k} \cdot \frac{1}{\ln \left[\frac{I_S}{I_A} \cdot \alpha^4 \right]} \quad \text{Ec.AII.1}$$

siendo $\alpha = \frac{f_L + \Delta f}{f_L - \Delta f}$ Ec.AII.2

donde I_S e I_A son las respectivas intensidades máximas (W/m^2) de un par de bandas Stokes y antiStokes de un espectro Raman, f_L es la frecuencia del láser (Hz), Δf es el desplazamiento Raman (Hz), h y k son las constantes de Planck (J/Hz) y Boltzmann ($\text{J}/^\circ\text{K}$) respectivamente y T es la temperatura absoluta del material ($^\circ\text{K}$).

En este instante inicial se debe considerar que el láser está induciendo cierta temperatura en el material, de forma que la temperatura absoluta del material (T) es igual a la temperatura en condiciones ambientales (T_R) más la temperatura inducida por el láser (T_L).

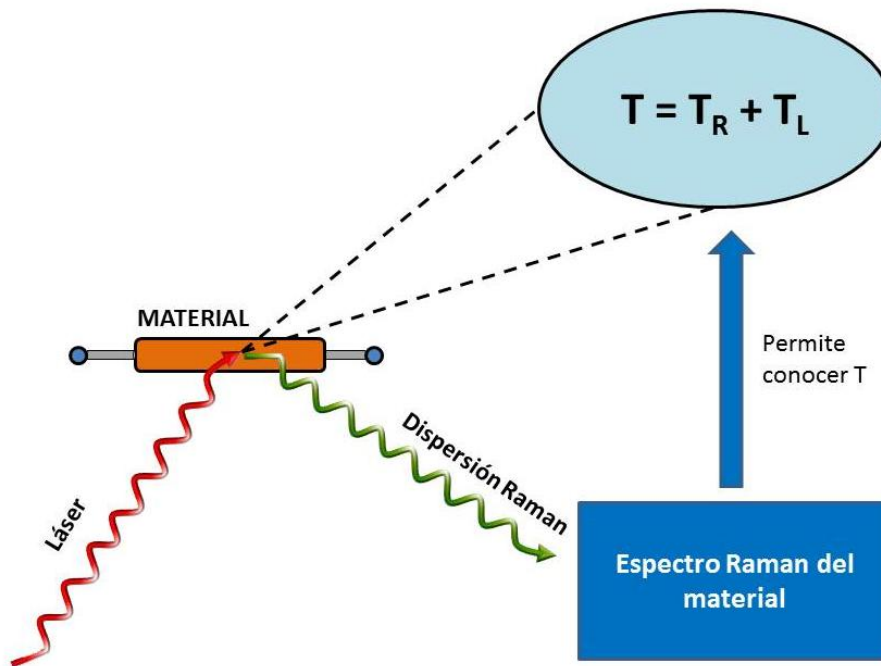


Figura AII.2 Esquema para la determinación de la temperatura de un material sin inducción de corriente eléctrica a través de él.

El segundo paso consiste en calcular la temperatura inducida por la fuente de corriente eléctrica sobre el material a partir de su espectro Raman. En este caso, la temperatura del material (T^*) será igual a la suma de la temperatura del material en condiciones ambientales (T_R), más la temperatura inducida por el láser (T_L) y, lógicamente, más la temperatura inducida por la fuente de corriente eléctrica (T_E) (figura AII.3.)

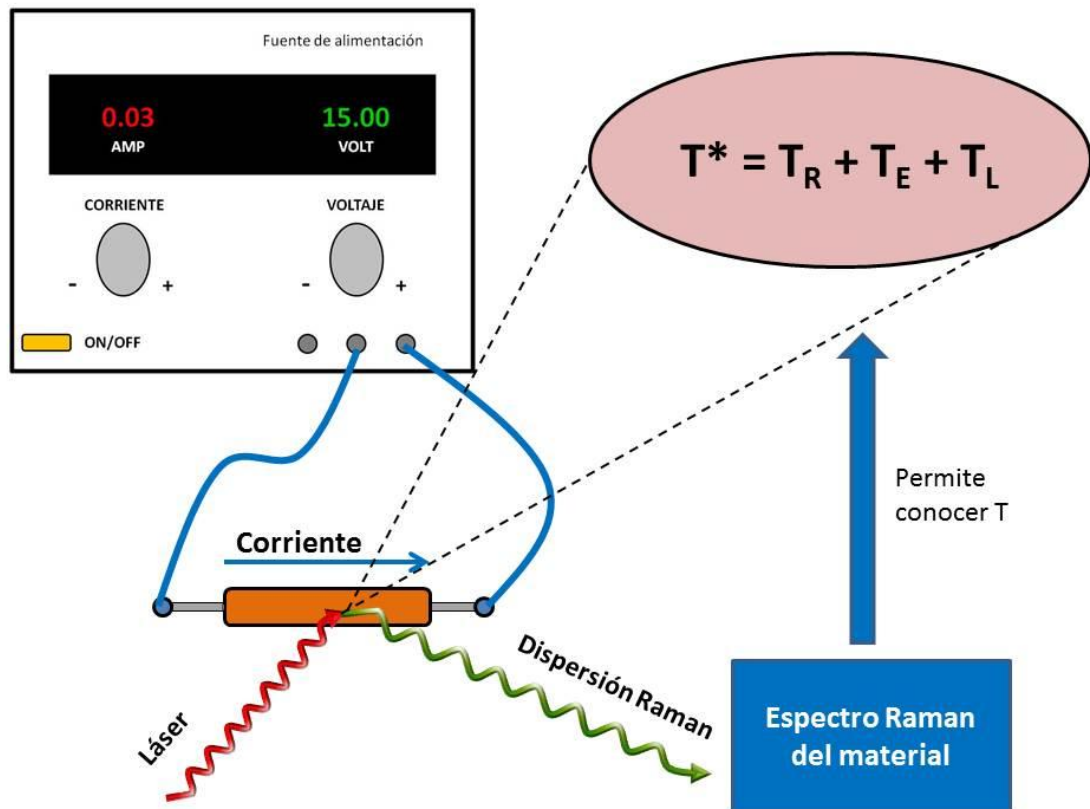


Figura AII.3. Esquema para la determinación de la temperatura absoluta de un material cuando está sometido a una fuente de corriente eléctrica.

Finalmente, la temperatura inducida por la corriente eléctrica se calcula mediante la substracción

$$T_E = T^* - T \quad \text{Ec.AII.3}$$

Por extrapolación, esta metodología puede ser aplicada para calcular la temperatura inducida por una fuente externa de cualquier índole en un material (sólido, líquido o gaseoso). La única condición necesaria es que el tamaño del área iluminada debe ser mayor que el tamaño del spot del láser.

La figura AII.4 muestra los espectros del amarillo de cromo obtenidos tanto sin aplicación de voltaje (condiciones iniciales) como aplicando un voltaje igual a 5, 10 y 15 voltios.

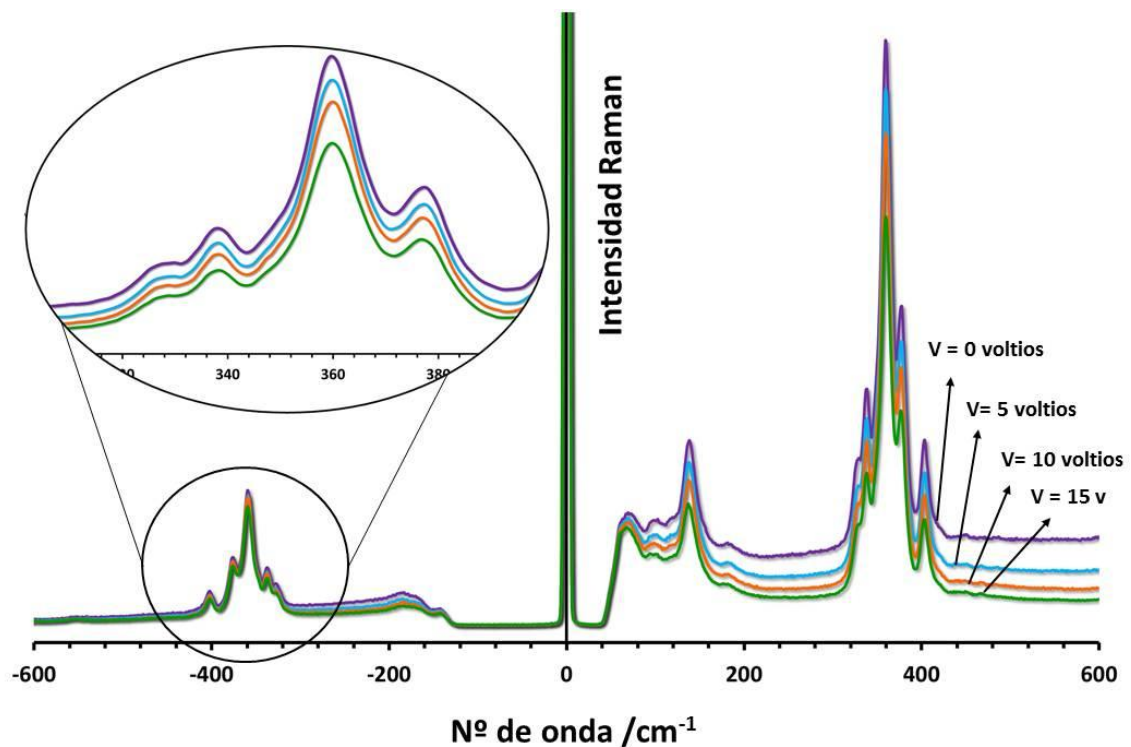


Figura AII.4. Espectros Raman del amarillo de cromo obtenidos sin aplicar un voltaje y aplicando un voltaje igual a 5, 10 y 15 voltios.

En esta figura y en la figura AII.5 se puede observar que la relación de intensidades de un par de bandas Raman antiStokes y Stokes localizada $\pm 359 \text{ cm}^{-1}$ varía en función del voltaje aplicado de una manera creciente.

En particular, se ha calculado la temperatura absoluta para este par de bandas Raman y, como cabía esperar, hay un incremento de la temperatura en función del voltaje aplicado. Los valores de temperatura calculados para cada voltaje se han representado gráficamente en la figura AII.6.

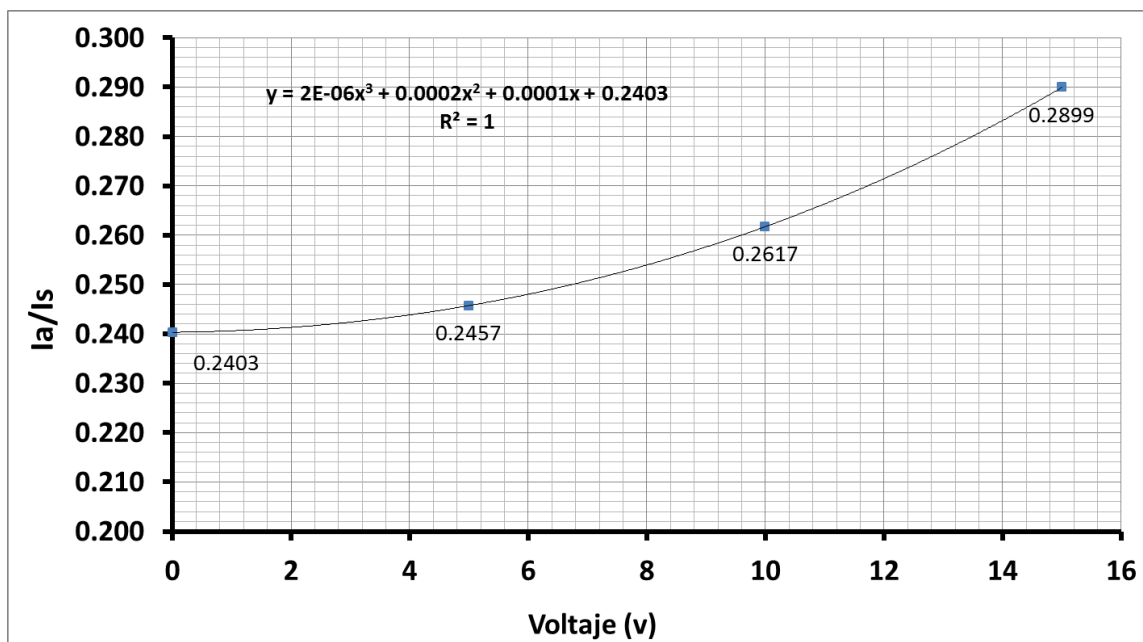


Figura AII.5. Representación gráfica de la relación de intensidades del par de bandas Raman Stokes y antiStokes localizadas en $\pm 359 \text{ cm}^{-1}$ del amarillo de cromo en función del voltaje aplicado.

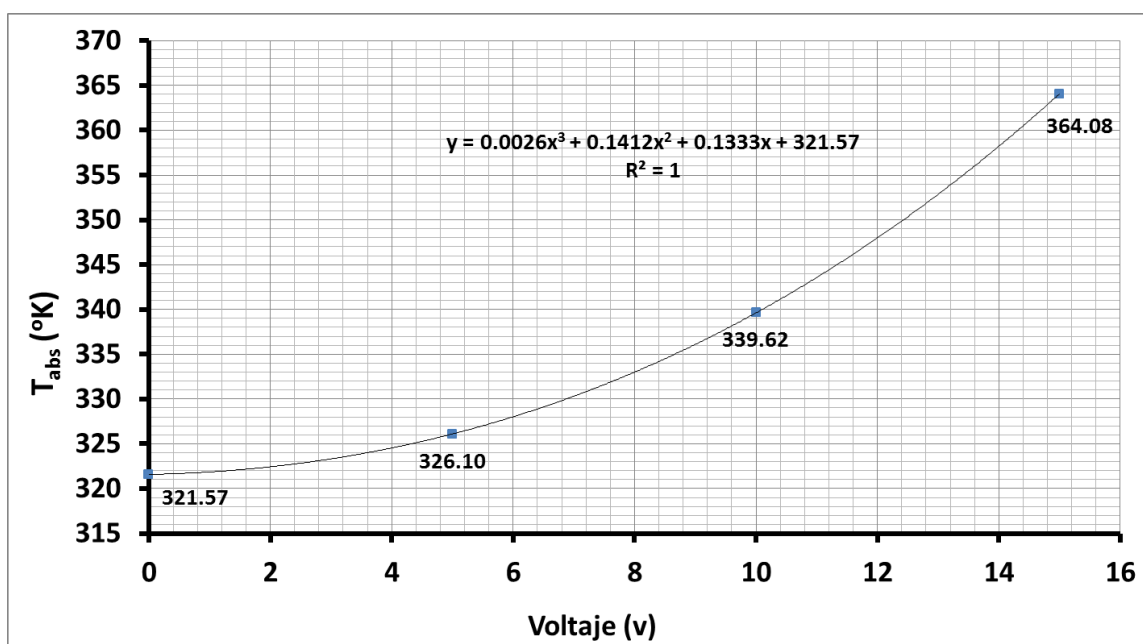


Figura AII.6. Representación gráfica de la temperatura absoluta calculada en función del voltaje aplicado al pigmento amarillo de cromo.

Por último, en la tabla AII.1 se presentan los valores calculados de la temperatura inducida por la fuente eléctrica en el material, concretamente, al pigmento amarillo de cromo sometido a diferentes voltajes.

Voltaje (v)	T_E (°K)
5	4.53
10	18.05
15	42.51

Tabla AII.1. Valores calculados de temperatura inducida por la corriente eléctrica (T_E) en función del voltaje aplicado al pigmento amarillo de cromo.

ANEXO III. Comunicaciones y Publicaciones

- P. Ferrer, S. Ruiz-Moreno, M. Breitman, A. López-Gil. *Última tecnología en espectroscopía Raman con fibra óptica: aplicación al análisis científico no invasivo de obras de arte*. VII Reunión Nacional de Optoelectrónica OPTOEL'11, Santander 2011, trabajo completo, presentación de Poster.
- P. Ferrer, S. Ruiz-Moreno, A. López-Gil, M. C. Chillón, J.A. Hernández, C. Sandalinas. *New results in the characterization by Raman spectroscopy of yellow pigments used in ceramic artworks of the XVI and XVII centuries*, 6th International Congress on the Application of Raman Spectroscopy in Art and Archaeology. Parma 2011, presentación de poster.
- P. Ferrer, S. Ruiz-Moreno, A. López-Gil, M. C. Chillón, C. Sandalinas, *New results in the characterization by Raman spectroscopy of yellow pigments used in ceramic artworks of the XVI and XVII centuries*, Artículo publicado en el Journal of Raman spectroscopy, 2012,43, pp. 1805-1810.
- S. Ruiz-Moreno, G. Barja-Becker, A. López-Gil, M.J. Soneira, R. Pérez-Pueyo, M. Breitman, C. Sandalinas y P. Ferrer. *Identificación con metodologías fotónicas no destructivas de una obra inédita de Theodor Gaspar Smitz (1635-1707)*. Artículo publicado en la revista UNICUM 2011.
- P. Ferrer, S. Ruiz-Moreno, A. López-Gil, M.C. Chillón. *Avoiding frauds: Raman spectroscopy, a fundamental tool in the analysis of artworks*. Heritage 2012, 3rd International Conference on Heritage and Sustainable Development. Oporto 2012, presentación oral.
- P. Ferrer, S. Ruiz-Moreno, A. R. de Torres and A. López-Gil." *Molecular stratigraphic analysis with Raman spectroscopy of the shell of a mussel*" 5^o International workshop on marine technology, Girona 2013, presentación oral.

- A. R. De Torres, S. Ruiz-Moreno, A. López-Gil, P. Ferrer, M. C. Chillón. *Possible differentiation with Raman spectroscopy between synthetic and natural ultramarine blues. Comparative analysis with the blue pigment of a painting of R. Casas (1866-1932)*, 7th International Congress on the Application of Raman Spectroscopy in Art and Archaeology, Ljubljana, 2013, presentación póster.
- A.R. De Torres, S. Ruiz-Moreno, A. López-Gil, P. Ferrer and M. C. Chillón. *Differentiation with Raman spectroscopy among several natural ultramarine blues and the synthetic ultramarine blue used by the Catalanian modernist painter Ramon Casas i Carbó*. Artículo aceptado pendiente de publicación en la revista Journal of Raman Spectroscopy.
- P. Ferrer, S. Ruiz-Moreno, M. Cubells and A. López-Gil. *Theoretical and experimental approach to the indirect determination of the induced laser temperature in Raman spectroscopy. Application to pigment analysis and mixtures*. Artículo pendiente de aceptación en la revista Applied Spectroscopy.

