



# 拉曼光谱技术在深空探测中的应用评述

刘平, 齐晓彬, 刘毅恒, 王晓玉, 刘长卿, 辛艳青, 肖阿阳, 张江, 凌宗成\*

山东大学空间科学与物理学院, 空间科学研究院, 山东省光学天文与日地空间环境重点实验室, 威海 264209

\* 联系人, E-mail: [zcling@sdu.edu.cn](mailto:zcling@sdu.edu.cn)

2023-04-30 收稿, 2023-07-21 修回, 2023-07-24 接受, 2023-07-25 网络版发表

国家重点研发计划(2019YFE0123300)、国家自然科学基金(U1931211, 41972322)、山东省自然科学基金(ZR2021QD044)和民用航天技术预研项目(D020102)资助

**摘要** 拉曼光谱是激光激发物质产生光子非弹性散射形成的分子振动光谱. 作为矿物和有机物识别的“指纹”光谱, 拉曼光谱已被广泛应用于地球和地外样品研究中, 以获得矿物种类、矿物化学、空间分布、岩矿成因等关键信息. 在深空探测任务中, 拉曼光谱通过采用主动激光激发获取光谱, 在光谱信号获取方面具有独特的优势并可有效突破行星光照条件等环境的制约, 因而被推荐用于月球、火星、小行星、金星、冰卫星等重要探测任务. 我国嫦娥7号任务也将搭载拉曼光谱仪在月球南极区域开展就位物质成分探测. 本文从拉曼光谱技术的物理原理和技术特点出发, 阐述了拉曼光谱技术在月球和火星样品中的研究进展, 归纳总结了主要组成矿物的拉曼光谱特征; 梳理了拉曼光谱技术在深空探测领域的发展现状, 简介了目前国际上主要拉曼光谱仪载荷设计情况, 并分析了深空拉曼光谱探测中存在的难点约束; 最后, 对拉曼光谱技术在深空探测应用方面未来的发展趋势进行了展望, 以期对未来相关载荷研发和应用提供有益参考.

**关键词** 物质成分, 月球, 火星, 地外样品, 拉曼光谱, 载荷

行星科学是以地球科学和天文学的深度交叉为基础, 探索地球以外天体的物理、化学和地质演化的新兴交叉学科. 随着人类好奇心的驱使和科技的进步, 探索疆域早已不满足于地球各个维度. 深空探测是孕育重要科技革新和认知突破的重大创新领域, 成为自然科学的前沿和焦点. 获取太阳系各类天体的物质组成信息是深空探测的重要科学目标之一. 拉曼光谱仪作为一种有潜在应用价值的矿物组分分析系统, 已经被用于搭载在火星车上探测火星表面的物质成分, 并即将被用于月球、火星一、木卫二等天体上进行科学探测活动. 早在1971年, White等人<sup>[1]</sup>首次使用激光拉曼光谱对阿波罗11号和12号任务的月球样本进行了研究. 但当时使用的拉曼仪器效率较低, 只能获得有限的矿物学信息, 限制了拉曼光谱在地质样品中的应用. 随后

发生了两次仪器革命, 极大地增加了拉曼系统中的拉曼信号强度, 也扩展了拉曼光谱在地质领域的应用. 第一次革命是在1975年, Delhaye和Dhamelincourt<sup>[2]</sup>将单模高相干激光器与传统的光学显微技术相结合, 诞生了微探针拉曼光谱技术, 并使拉曼光子收集量相对于传统拉曼系统增加了20倍以上, 真正实现了激光拉曼光谱的地质应用. 第二次革命是在20世纪90年代, 人们通过使用高质量的激光滤波器和单个 $f$ 数很低的光谱仪, 减少了光路中拉曼光子的总损耗. 这些仪器和技术的突破使得地质样品的拉曼信号可以在几秒钟内轻松检测到, 使得拉曼光谱在行星地质学、岩石学、矿物学等领域得到了日益广泛的应用, 同时也让研究学者们逐步意识到拉曼光谱在行星探测方面的应用潜力. 1995年, Wang等人<sup>[3]</sup>和Wdowiak等人<sup>[4]</sup>首次向美国国家

**引用格式:** 刘平, 齐晓彬, 刘毅恒, 等. 拉曼光谱技术在深空探测中的应用评述. 科学通报, 2023, 68: 3634–3653

Liu P, Qi X B, Liu Y H, et al. Applications of Raman spectroscopy technology in deep space exploration: A review (in Chinese). Chin Sci Bull, 2023, 68: 3634–3653, doi: [10.1360/TB-2023-0421](https://doi.org/10.1360/TB-2023-0421)

航空航天局(National Aeronautics and Space Administration, NASA)提出采用拉曼光谱技术探测月球和火星表面的矿物组成。NASA在2003年火星探测漫游者任务中将拉曼光谱仪作为备选科学载荷,可惜由于技术成熟度较低未被采用。随着激光、探测器、光学元件的更小型化以及新一代拉曼光谱仪的高科学性能和对恶劣环境的耐受性,拉曼光谱技术最终得以成功应用在了深空探测任务中,2020年NASA发射的火星探测任务Mars 2020中搭载了两台拉曼光谱仪载荷。

与过去深空任务中使用的其他光谱技术相比,拉曼光谱具有很多明显的优势。各种矿物晶体的拉曼光谱谱峰尖锐,与可见/近红外光谱、热红外光谱的宽谱段吸收特征相比,更适用于矿物物相的鉴定,尤其是混合相。它能准确识别固态、液态或气态的物质组成,特别是对于岩石或土壤,可以提供矿物含量或结构信息;拉曼光谱采用激光光源对微区样品进行无损测试,并具有非常好的空间分辨率(几微米),因此,它是识别矿物包裹体中的微小矿物以及研究矿物中的流体或熔融包裹体的理想工具<sup>[5]</sup>。拉曼光谱仪操作简单、测试高效,通常情况下,每次测量只需要几秒钟时间,非常适合于对探测时间、功耗、操作流程等有严格限制的深空探测任务。拉曼光谱是物质的拉曼散射效应,它受不同物质结构影响较大,因而可用于获得待测样品的振动和转动谱信息。虽然拉曼光谱与红外光谱都属于分子振动光谱,都是研究分子结构的有力手段,但两者间存在一定差异。红外光谱测定的是样品的反射/透射光谱,当红外光穿过样品时,样品分子中的基团吸收红外光产生振动,使偶极矩发生变化得到红外吸收光谱。而拉曼光谱测定的是样品的散射光谱,当单色光照射在样品上时,分子的极化率发生变化,并产生拉曼散射光。此外,相对于红外光谱的面区域探测,拉曼光谱属于点探测技术,激光光斑直径在微米到亚毫米量级不等,非常适用于对物质成分分布不均一的土壤和岩石样品进行探测。因此,拉曼光谱技术作为一种非常有应用价值的矿物组分探测技术,在未来深空探测任务中可以提供月球及行星样品的确切矿物学和主要化学信息,还可以建立行星样品实验室研究与行星表面就位探测之间的联系,有助于获得对月球及火星等太阳系天体形成和演化的新认识。

本文介绍了拉曼光谱技术的物理原理和技术特点,阐述了拉曼光谱技术在月球和火星样品中的研究进展,梳理出了主要组成物质的拉曼光谱特征;简述了目前

已经实施的和计划实施的主要拉曼光谱仪载荷的科学目标、性能指标以及仪器构型,并分析了当前深空探测工程任务中拉曼探测存在的主要难点问题;最后,对工程任务中拉曼光谱技术的发展趋势进行了展望。

## 1 拉曼光谱基本物理原理

拉曼光谱是一种基于拉曼散射效应的分子指纹光谱,通过从分子的振动跃迁中获取样品的化学组成和分子结构等信息。1928年,Raman和Krishnan<sup>[6]</sup>首次报道了拉曼散射效应,解释了被分子散射的一小部分辐射光的波长偏移现象,还发现了这些辐射光的频率与入射光束的频率之间存在差异。事实上,更早之前就有对这种拉曼效应现象的描述。1878年,Lommel<sup>[7]</sup>描述了荧光的特性,并认为它依赖于样品的特性和激发辐射的频率。在理论方面,Smekal<sup>[8]</sup>、Kramers和Heisenberg<sup>[9]</sup>、Schrödinger<sup>[10]</sup>,以及Dirac<sup>[11]</sup>在量子力学发展的时期将量子力学应用于分子方面的研究,并且还预测了拉曼效应。

拉曼光谱利用散射光可以获得有关分子振动的信息,包括分子结构、对称性、电子环境和价键等,进而能够对单个化合物进行定性鉴别和定量分析<sup>[12]</sup>。其产生原理是单色光源照射在样品上并与样品内振动分子相互作用产生散射光,散射光中与入射光频率相同的弹性散射称为瑞利散射,与入射光频率不同的非弹性散射称为拉曼散射。拉曼散射原理等效为分子能级的跃迁理论,其能级示意图如图1所示。处于振动基态的分子在光子的作用下激发到较高的、不稳定的能态(称为虚态),当分子离开不稳定的能态回到较低能量的振动激发态时产生发光现象(散射光)。如果入射光的频率为 $\nu_0$ ,那么一般在散射光谱中会出现一条频率为 $\nu_0$ 的谱线(瑞利线),以及两条强度较弱的谱线 $\nu_0 - \Delta\nu$ (斯托

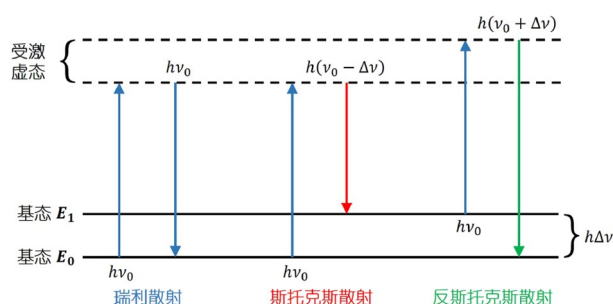


图1 (网络版彩色)拉曼散射能级示意图

Figure 1 (Color online) Energy level diagram of Raman scattering

克斯线)和 $\nu_0 + \Delta\nu$ (反斯托克斯线). 由于处于基态的 $E_0$ 分子数远大于激发态 $E_1$ , 因此斯托克斯线的强度远高于反斯托克斯, 拉曼光谱探测中所说的拉曼信号强度一般是指斯托克斯谱线的强度.

频率变化量 $\Delta\nu$ 表示分子基本的旋转、振动或晶格频率, 仅取决于分子本身的固有振动和转动能级结构, 与入射光频率无关. 不同于红外光谱是由于在分子振动时引起偶极矩的变化而产生, 拉曼光谱则是在分子振动过程中极化率发生变化而产生. 如 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Cl}^-$ 等离子则不具备拉曼活性<sup>[13]</sup>, 而由 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{NH}_4^+$ 等离子组成的多原子分子能产生拉曼活性的振动, 显示出不同的拉曼特征峰(峰强、峰宽、峰位等). 因此, 每种物质的拉曼光谱具有“指纹特征”, 通过该特征可用于定性识别各种具有拉曼活性的物质.

基于拉曼散射强度与分析物浓度之间的比例关系, 拉曼光谱也可以对测试样品进行定量分析. 拉曼散射光强度的表达式为<sup>[14]</sup>

$$I(\nu)_R = \frac{2^4 \pi^3}{45 \cdot 3^2 \cdot c^4} \cdot \frac{h I_L N (\nu_0 - \nu)^4}{\mu \nu [1 - \exp(-h\nu/kT)]} \times [45(\alpha_a')^2 + 7(\gamma_a')^2], \quad (1)$$

其中,  $h$ 为普朗克常数,  $c$ 为光速,  $I_L$ 为激发光强度,  $N$ 为散射分子数,  $\nu_0$ 为入射光频率,  $\nu$ 为拉曼散射光频率,  $\mu$ 为振动原子的减少量,  $k$ 为玻尔兹曼常数,  $T$ 为介质的热力学温度,  $\alpha_a'$ 为极化率张量的均值不变量,  $\gamma_a'$ 为极化率张量的各向异性不变量.

从式(1)可以看出, 拉曼散射强度正比于样品分子数 $N$ , 而这种散射强度实际上是在拉曼谱峰的宽度上积分的强度, 因此, 人们常利用拉曼谱峰面积来进行拉曼定量分析. 拉曼光谱的定量分析法通常可以定义为两类: 单变量(双变量)和多变量分析. 这两种方法的主要区别在于参与定量分析的拉曼谱峰的数量. 单变量(双变量)法利用1或2个变量从光谱中提取信息(如峰面积或峰面积的比值)从而建立变量与分析物浓度的数学关系<sup>[15,16]</sup>. 单变量法的优点是直观、易于计算, 但当谱峰数量多或谱峰重叠时, 这种方法因很难准确获取拉曼峰强信息而不再适用, 并且该方法还容易受干扰物的影响. 不同于单变量法, 多变量法使用多个变量来获得定量信息, 它不受重叠峰干扰的影响, 很小的光谱变化也可能获得很好的定量结果, 并且还可以同时对样品中的多个成分进行分析. 常用的多变量分析法有偏最小二乘回归法(partial least squares regression,

PLSR)<sup>[17,18]</sup>、经典最小二乘分析(classical least squares analysis, CLSA)<sup>[19]</sup>、多元线性回归(multiple linear regression, MLR)<sup>[20]</sup>、主成分回归(principle component regression, PCR)<sup>[21]</sup>、局部加权回归(local weighted regression, LWR)<sup>[22]</sup>等. 当然, 多变量分析法也存在运算比较复杂、容易对数据进行误解等缺点.

从式(1)还能得出, 拉曼散射强度近似与入射光频率的四次方成正比, 因此可以通过使用短波长的激光光源来增强拉曼信号. 但是值得注意的是, 拉曼效应的转换效率非常低, 大约 $10^8$ 个入射光子才能激发出1个拉曼光子, 这限制了拉曼光谱技术对较低浓度分子的探测. 某些分子(如荧光团)的拉曼光谱在产生过程中还伴随有较强的荧光背景, 即使较弱的荧光信号也可以掩盖拉曼信号, 导致物质种类识别准确性下降. 除此之外, 样品中分子振动基团的拉曼活性和含量等也会对拉曼信号强度产生影响. 为解决上述问题, 常采用共振拉曼效应(resonant Raman effect, RRE)<sup>[23,24]</sup>和表面增强拉曼散射(surface enhancement Raman scattering, SERS)<sup>[25,26]</sup>等方法将拉曼信号的强度提高几个数量级, 同时猝灭荧光. RRE方法是当激光频率接近或等于分子的电子跃迁频率时, 可引起强烈的吸收或共振, 导致分子的某些拉曼谱带强度急剧增强数百万倍<sup>[23]</sup>. SERS方法是当一些分子被吸附到某些粗糙的金属(如银、铜、金等)表面上时, 它们的拉曼散射强度会大幅度增加, 并且还能淬灭拉曼信号激发过程中产生的荧光<sup>[25]</sup>. 甚至有人提出将RRE和SERS两种方法相结合, 这种方法与常规拉曼光谱相比能将拉曼信号探测灵敏度提高10个数量级<sup>[27]</sup>.

实现拉曼光谱技术的原理比较简单, 其光谱系统主要包括激光器、收集光学系统、陷波滤光片、光谱仪、探测器以及计算机(图2(a)). 激光器用于为拉曼光谱系统提供激发光源, 可以是连续式或脉冲式, 常见的激发波长为532、785以及1064 nm等. 前端光学系统主要由透镜组组成, 其作用是保证样品获得有效光照以激发拉曼散射, 并最大限度收集拉曼散射光. 根据散射光的获取方式, 拉曼光谱仪可以分为近程拉曼光谱仪和远程拉曼光谱仪两大类. 陷波滤光片的作用是过滤掉散射信号中较强的瑞利光, 避免遮掩住较弱拉曼信号. 光谱仪用于对收集到的拉曼散射信号进行分光, 常采用光栅光谱仪. 电荷耦合器件(charge coupled device, CCD)或增强型电荷耦合器件(intensified charge coupled device, ICCD)是拉曼探测系统中普遍用到的



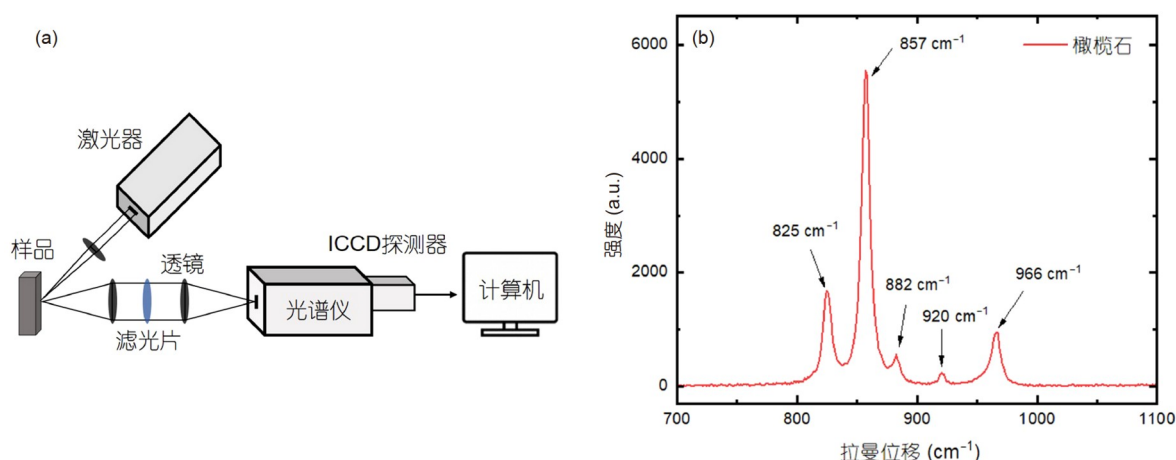


图2 (网络版彩色)拉曼光谱仪系统构架(a)和橄榄石的拉曼光谱图(b)

Figure 2 (Color online) System structure diagram of Raman spectrometer (a) and Raman spectrum of olivine (b)

两种探测器,一般ICCD探测器与脉冲激光配合使用,通过控制激光激发和拉曼信号采集时间有效收集瞬时拉曼信号。由探测器采集到的拉曼散射信号输入到计算机中经软件处理后便可获得一条拉曼光谱。图2(b)为橄榄石样品的拉曼光谱,其横坐标为拉曼位移,纵坐标为强度。

在应用方面,拉曼光谱技术作为一种快速、高效、无损的分子光谱检测工具,具有光谱谱峰尖锐不重叠、特征固定、分析速度快、准确度高以及样品无需预处理等优点,已经被广泛应用于制药<sup>[28,29]</sup>、生物化学<sup>[30,31]</sup>、刑侦<sup>[32]</sup>、医学<sup>[33,34]</sup>、爆炸物检测<sup>[35]</sup>、食品安全检测<sup>[36]</sup>等领域。此外,拉曼光谱也被大量应用到地质研究中,前人已发表多篇关于拉曼光谱在矿物学研究<sup>[37]</sup>、流体包裹体分析<sup>[13]</sup>、压力标定<sup>[38]</sup>、有机质热成熟度测试<sup>[39]</sup>、天然气水合物研究<sup>[40]</sup>、气体同位素分析<sup>[41]</sup>等方面的研究论文,并对样品与仪器差异性、荧光、拉曼散射截面参数、标准物质光谱等问题进行了较为详细的讨论<sup>[42,43]</sup>。此外,拉曼光谱作为一种非常有前途的物质成分分析技术,在月球、火星以及小行星等深空探测中也已经展现出重要的应用价值,成为国际上热门的深空探测任务有效载荷之一。

## 2 类地天体主要组成矿物的拉曼光谱特征

在矿物分析中,拉曼光谱可以识别有机物、水(冰)、硅酸盐、硫酸盐、含氯盐以及多种其他构成类地行星的无机矿物。因此,在对行星样品研究方面,拉曼光谱是一种极具应用潜力的尖端光谱技术。通过应

用拉曼光谱,可以识别并定量测试样品的矿物模式信息<sup>[44]</sup>,并根据谱峰位移与固溶体矿物化学成分的定量关系估算矿物化学成分<sup>[45,46]</sup>,实现快速、准确、无损的地球化学样品研究。拉曼光谱技术还能实时监测矿物在不同温度、湿度等环境参数下的矿物相变化,研究矿物的稳定场、相变路径以及脱水等过程。目前人们已经使用拉曼光谱技术对月球陨石、月壤等月球样品以及火星模拟样品、火星陨石等火星样品开展了细致的研究,形成了包括硅酸盐、硫酸盐、含氯盐、氧化物等多种类地行星相关矿物的拉曼光谱库。通过表征矿物模式、矿物化学、矿物相变路径等信息了解和探究样品经历的地质历史,获得了对于月球、火星等天体的形成以及演化的全新认识。

### 2.1 月球主要矿物的拉曼光谱学研究

自阿波罗任务成功采集并返回月球样品后,人们就开始使用多种手段来表征月球样品,包括粉末X射线衍射光谱<sup>[47]</sup>、穆斯堡尔谱<sup>[48,49]</sup>等光谱及能谱技术。1996年,Wopenka等人<sup>[50]</sup>使用拉曼光谱在阿波罗14161样品中识别到了锆石颗粒并开展了主微量元素研究,证明了锆石的拉曼光谱对于辐射损伤具有较强的敏感性。拉曼光谱学方法主要通过表征并指认样品中特征峰的形式开展,最直接的应用就是识别月球陨石或者月球样品中的典型矿物成分<sup>[51,52]</sup>。图3为拉曼光谱技术分析月球陨石NWA 4734样品时获得的拉曼光谱图。通过对拉曼特征峰进行指认,从中识别到了斜长石、钾长石、橄榄石、辉石等硅酸盐矿物和铬铁矿、钛铁

矿、尖晶石等氧化物矿物以及磷灰石等磷酸盐矿物共计20种。表1列出了月球部分典型矿物的名称及其主要的拉曼特征峰，为地面实验室研究以及工程探测任务应用中矿物种类的识别与指认提供了基本参考。拉曼光谱学方法还可以用于识别经历过撞击作用等高压强条件的高压相矿物，如石英、方石英、柯石英等。相较于低压相矿物，这些高压相矿物的晶格结构都发生了

一定的改变，表现为特征峰位置甚至强度的变化<sup>[57,58]</sup>。由于拉曼光谱可以通过识别特征分子振动的方式来鉴别物质种类，因此拉曼光谱技术同样可以用于研究月球水。拉曼光谱可以通过矿物的指纹光谱识别含水矿物，通过羟基峰确定矿物中是否存在羟基/吸附水。此外，由于水和冰的拉曼光谱峰形和峰位存在差异，拉曼光谱还可以通过其峰位、峰形来区分分子水和羟基，

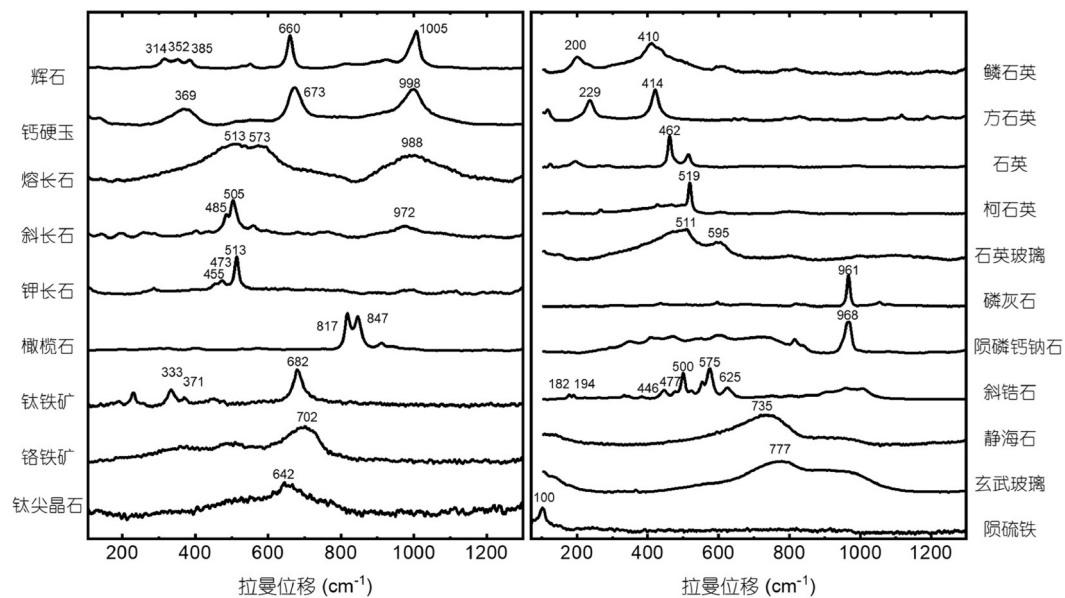


图 3 月球陨石NWA 4734样品中识别到的典型矿物拉曼光谱图  
Figure 3 Raman spectra of typical minerals identified from lunar meteorite sample NWA 4734

表 1 月球部分典型矿物的主要拉曼特征峰位

Table 1 Major Raman characteristic peaks of some typical minerals on the Moon

| 矿物类型 | 典型月球矿物 | 英文名称                        | 主要特征峰位( $\text{cm}^{-1}$ ) | 文献   |
|------|--------|-----------------------------|----------------------------|------|
| 硅酸盐  | 辉石     | 单斜辉石<br>Clinopyroxene, CPX  | 665, 992                   | [45] |
|      |        | 斜方辉石<br>Ortho-pyroxene, OPX | 680, 1004                  | [45] |
|      | 长石     | 斜长石<br>Plagioclase          | 507                        | [46] |
|      |        | 钾长石<br>K-feldspar           | 513                        | [46] |
|      | 橄榄石    | 铁橄榄石<br>Fayalite            | 814, 842                   | [53] |
|      |        | 镁橄榄石<br>Fosterite           | 820, 851                   | [53] |
| 氧化物  | 钛铁矿    | Ilmenite                    | 229, 370, 680              | [51] |
|      | 铬铁矿    | Chromite                    | 710                        | [52] |
|      | 石英     | Quartz                      | 464                        | [54] |
|      | 金红石    | Rutile                      | 445, 611                   | [52] |
|      | 尖晶石    | Spinel                      | 417                        | [55] |
| 磷酸盐  | 磷灰石    | Apatite                     | 961                        | [56] |

从而直接确定月球水的赋存状态<sup>[59]</sup>。

为了开发定量方法, Haskin等人<sup>[44]</sup>于1997年通过对阿波罗样品14161、7062以及岩屑15273、7039的矿物模式研究, 建立了基于拉曼识别和空间点扫描方式的样品矿物模式统计方法。这种统计方法奠定了拉曼光谱学研究行星样品矿物模式的基础, 对研究行星样品的拉曼光谱学方法体系的建立产生了深远的影响。随后, 自2001年开始, Wang等人<sup>[45]</sup>和Freeman等人<sup>[46]</sup>就月球表面典型硅酸盐矿物建立基于拉曼光谱的矿物化学经验模型, 针对不同矿物化学成分的辉石等矿物特征峰位移建立经验模型, 实现了基于拉曼光谱的矿物化学估算方法。该方法的应用可以简化行星样品研究流程, 使拉曼光谱技术的应用从分子层面的物质成分识别扩展到了元素层面的矿物化学定量, 大大拓展了拉曼光谱技术的应用场景, 为后续工程探测任务中科学载荷的提出及应用提供了可靠的方法支撑。到目前为止, 基于以上矿物模式统计方法以及矿物化学估算方法的行星样品研究体系已经成功应用在了月壤<sup>[52,54]</sup>、月球陨石<sup>[51,60]</sup>等行星样品的研究中, 使用月面真值约束了样品源区的地质成因以及演化历史。

## 2.2 火星主要矿物的拉曼光谱学研究

相比于月球, 火星表面具有更加多样的岩石和矿物类型。除硅酸盐、氧化物、磷酸盐等矿物外, 火星表面物质组成中还有含水硅酸盐、硫酸盐、含氯盐以及有机物等。这些矿物的形成和化学性质均反映了火星曾经发生过火山活动、水成蚀变、热液活动等复杂的地质过程, 研究这些矿物对我们理解火星地质演化、环境变迁乃至火星生命痕迹的探索均具有重要价值。拉曼光谱技术已被用于系统研究火星模拟样品和火星陨石, 为火星探测中拉曼光谱实测数据的解译积累了大量光谱数据和基本资料。

在矿物指认方面, 拉曼光谱可以准确识别待测样品矿物种类。在实验室火星模拟样品研究中, 利用拉曼特征峰峰位和强度, 结合X射线衍射(X-ray diffraction, XRD)、中红外及可见近红外光谱等矿物成分分析技术, 研究矿物成分与拉曼特征峰的关系, 建立矿物的拉曼光谱数据库。Wang等人<sup>[61]</sup>表明拉曼光谱可以很好地用于区分硫酸镁的水化程度。通过硫酸盐对称伸缩( $\nu_1$ )振动带的位置差异, 可识别出单、二、四、五以及六水化合物。Mazzetti和Thistlethwaite<sup>[62]</sup>首次报道了施威特曼石(schwertmannite)的拉曼光谱, 并发现在He-Ne激

光的照射下, 施威特曼石转变为赤铁矿。Liu<sup>[63]</sup>对石膏、硬石膏和烧石膏三种硫酸钙进行了综合光谱研究, 指认了三种硫酸钙的拉曼振动模式。Cao等人<sup>[64]</sup>系统表征了硫酸铝体系的拉曼光谱学特征, 给出了基础的含水硫酸铝拉曼光谱学数据, 发现拉曼光谱随含水状态发生规律性变化。Wang和Zhou<sup>[65]</sup>、Liu等人<sup>[66,67]</sup>对实验室合成的25种K-Na-H<sub>3</sub>O黄钾铁矾固溶体开展了系统的拉曼光谱学表征。Ling等人<sup>[67]</sup>发现拉曼光谱峰位随碱金属掺杂比例及晶体结构的改变发生规律性移动。该研究有助于火星遥感和就位探测中识别黄钾铁矾亚类并评估其中碱金属离子含量。类似于硫酸盐, Gough等人<sup>[68,69]</sup>表明拉曼光谱也可用于区分无水 and 含水高氯酸盐, 随后利用显微拉曼技术研究了三种高氯酸盐/氯化物混合物的潮解和风化过程, 结果表明高氯酸盐可以在较宽的相对湿度和温度条件下以亚稳态、过饱和溶液的形式存在。Wu等人<sup>[70]</sup>在模拟火星条件下研究了高氯酸盐、次氯酸盐、亚氯酸盐的拉曼光谱特征, 发现在端元相同的条件下, 随着阴离子中氯的价态升高, 拉曼光谱明显地向长波数方向偏移。Shi等人<sup>[71]</sup>系统研究了6种不同水合程度的氯化镁的XRD、拉曼以及可见近红外光谱, 获得了拉曼光谱与水合程度之间的关系。Wang等人<sup>[72]</sup>展示了火星相关氧化物的实验室拉曼光谱, 证明了拉曼光谱识别此类矿物的能力。Sklute等人<sup>[73]</sup>成功合成了一系列铁的(氢)氧化物, 包括四方纤铁矿、纤铁矿、针铁矿、赤铁矿、水铁矿、磁铁矿、磁赤铁矿, 利用拉曼、可见近红外、中红外光谱仪等进行光谱表征, 结果表明拉曼光谱可以区分四方纤铁矿、纤铁矿、针铁矿和赤铁矿, 但水铁矿、磁铁矿、磁赤铁矿较难区别。Xin等人<sup>[74]</sup>使用固态焙烧和水热反应的方法合成了7种锰氧化物的纯相, 并指认了它们的拉曼光谱特征。此外, 研究者们还对火星层状硅酸盐<sup>[75]</sup>、有机物<sup>[76~78]</sup>、过氧化氢<sup>[79]</sup>、非晶相<sup>[80]</sup>等进行了系统的拉曼光谱学表征。Wang等人<sup>[75]</sup>对五大类层状硅酸盐进行了全面拉曼光谱研究, 揭示了层状硅酸盐中化学成分和结构的微小变化对其拉曼光谱模式、峰位和峰宽的影响。Hollis等人<sup>[77]</sup>报道了51种纯有机化合物的拉曼和荧光光谱, 包括5种羧酸、10种多环芳烃、24种氨基酸、6种核碱基以及6种不同的大分子碳, 这一深紫外拉曼光谱和荧光光谱库对于确定行星上可能存在的生命痕迹探测具有重要意义。以上研究形成了火星表面硫酸盐、含氯盐、层状硅酸盐以及有机物等矿物的拉曼光谱数据库, 为火星就位探测精准识别其

表 2 火星部分相关矿物的主要拉曼特征峰位

Table 2 Major Raman characteristic peaks of some related minerals on the Mars

| 矿物类型 | 火星相关矿物                 | 英文名称                                    | 化学式                                                                                      | 主要特征峰位( $\text{cm}^{-1}$ )  | 文献      |
|------|------------------------|-----------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------|---------|
| 硫酸镁盐 | 一水硫酸镁                  | Mg sulfate monohydrate                  | $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$                                                 | 1042~1046                   | [81]    |
|      | 四水镁矾                   | Starkeyite                              | $\text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$                                                | 1000                        | [81]    |
|      | 五水硫酸镁                  | Mg sulfate pentahydrate                 | $\text{MgSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$                                                | 1005                        | [81]    |
|      | 六水镁矾                   | Hexahydrate                             | $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$                                                | 983                         | [81]    |
|      | 泻利盐                    | Epsomite                                | $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$                                                | 984                         | [81,82] |
| 硫酸盐  | 无水硫酸铁                  | Mikasaite                               | $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$                                                             | 1068.6, 1077.9, 1097.9      | [83]    |
|      | 无定形硫酸铁 (五水)            | Amorphous ferric sulfate (5w)           | $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$                                   | 1035.4                      | [83]    |
|      | 板铁矾                    | Rhombochase                             | $\text{FeH}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$                                    | 1011.8                      | [83]    |
|      | 五水硫酸铁                  | Ferric sulfate pentahydrate             | $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$                                   | 1036.4                      | [83]    |
|      | 六水硫酸铁                  | Ferric sulfate hexahydrate              | $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$                                   | 1032.8                      | [83]    |
|      | 斜红铁矾                   | Kornelite                               | $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$                                   | 1032.9, 1150.5              | [83]    |
|      | 副针绿矾                   | Paracoquimbite                          | $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$                                   | 1025.4                      | [83]    |
|      | 水绿矾                    | Melanterite                             | $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$                                                | 976                         | [82]    |
|      | 叶绿矾                    | Copiapite                               | $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_4(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$  | 996, 1026                   | [84]    |
|      | 铝叶绿矾                   | Aluminocopiapite                        | $\text{Al}_{2/3}\text{Fe}^{3+}_4(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ | 989, 1019                   | [84]    |
|      | 镁叶绿矾                   | Magnesiocopiapite                       | $\text{MgFe}^{3+}_4(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$              | 995, 1019                   | [84]    |
|      | 高铁叶绿矾                  | Ferricopiapite                          | $\text{Fe}_{4.67}(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$                | 989.4, 1019.1               | [83]    |
|      | 黄钾铁矾                   | Jarosite                                | $\text{KFe}^{3+}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$                                          | 1010, 1109                  | [85]    |
|      | 钾钠黄钾铁矾                 | K-Na jarosite                           | $\text{K}_{1-x}\text{Na}_x\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$                       | ~1100.6, ~623.8, ~434.2     | [65~67] |
|      | 钾-H <sub>2</sub> O黄钾铁矾 | K-H <sub>2</sub> O jarosite             | $\text{K}_{1-x}\text{H}_3\text{O}_x\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$              | 1006~1011, 620~624, 425~434 | [67]    |
|      | 钠-H <sub>2</sub> O黄钾铁矾 | Na-H <sub>2</sub> O jarosite            | $\text{N}_{1-x}\text{H}_3\text{O}_x\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$              | ~1011, 621~623, 432~445     | [67]    |
|      | 石膏                     | Gypsum                                  | $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$                                                | 1008, 1137                  | [82,63] |
|      | 烧石膏                    | Bassanite                               | $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$                                              | 1128                        | [63]    |
|      | 硬石膏                    | Anhydrite                               | $\text{CaSO}_4$                                                                          | 1110, 1128, 1159            | [63]    |
| 硫酸铝盐 | 无水硫酸铝                  | Anhydrous Al-sulfate                    | $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$                                                             | 1133.6                      | [86]    |
|      | 四水合硫酸氢铝                | Aquaonium diaquabis (sulfato) aluminate | $\text{AlHSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$                                               | 1048.2                      | [86]    |
|      | 八水合硫酸铝                 | Dialuminium tris (sulfate) octahydrate  | $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$                                   | 996.2, 1013.5               | [86]    |
|      | 十二水合硫酸铝                | Aluminum sulfate dodecahydrate          | $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$                                  | 994.1, 1025.8               | [86]    |
|      | 变毛矾石                   | Meta-alunogen                           | $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$                                  | 993.4, 999.9                | [86]    |
|      | 毛矾石                    | Alunogen                                | $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$                                  | 992.4                       | [82]    |
| 氯盐   | 次氯酸钠                   | Sodium hypochlorite                     | $\text{NaClO}$                                                                           | 712.8                       | [70]    |
|      | 亚氯酸钠                   | Sodium chlorite                         | $\text{NaClO}_2$                                                                         | 802.4                       | [70]    |
|      | 氯酸钠                    | Sodium chlorate                         | $\text{NaClO}_3$                                                                         | 934.6                       | [70]    |
|      | 高氯酸钠                   | Sodium perchlorate                      | $\text{NaClO}_4$                                                                         | 952.5                       | [70]    |
|      | 氯化钙                    | Calcium chloride                        | $\text{CaCl}_2$                                                                          | 115, 157, 211               | [87]    |
|      | 水氯钙石                   | Sinjarite                               | $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$                                                | 1638, 3452                  | [87]    |
|      | 四水合氯化钙                 | Calcium chloride tetrahydrate           | $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$                                                | 1657, 1625, 3435, 3400      | [87]    |
|      | 南极石                    | Antarticite                             | $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$                                                | 1664, 3430                  | [87]    |



(续表2)

| 矿物类型 | 火星相关矿物          | 英文名称                             | 化学式                                        | 主要特征峰位( $\text{cm}^{-1}$ ) | 文献      |
|------|-----------------|----------------------------------|--------------------------------------------|----------------------------|---------|
| 氯盐   | 氯化镁             | Magnesium chloride monohydrate   | $\text{MgCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$   | 351.0, 194.6               | [71]    |
|      |                 | Magnesium chloride dihydrate     | $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  | 405.1, 197.5               | [71]    |
|      |                 | Magnesium chloride tetrahydrate  | $\text{MgCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  | 358.8, 191.4               | [72]    |
|      |                 | Magnesium chloride hexahydrate   | $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  | 362.0, 191.0               | [71]    |
|      |                 | Magnesium chloride octahydrate   | $\text{MgCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  | 359.1, 189.5               | [71]    |
|      |                 | Magnesium chloride dodecahydrate | $\text{MgCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ | 397.2, 191.8               | [71]    |
| 氧化物  | 光卤石             | Carnallite                       | $\text{KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 3184                       | [81]    |
|      | 针铁矿             | Goethite                         | $\text{Alpha-FeOOH}$                       | 386                        | [72]    |
|      | 纤铁矿             | Lepidocrocite                    | $\text{Gamma-FeOOH}$                       | 252                        | [72]    |
|      | 四方纤铁矿           | Akaganeite                       | $\text{Beta-FeOOH}$                        | 670                        | [73]    |
|      | 磁铁矿             | Magnetite                        | $\text{Fe}_3\text{O}_4$                    | 667                        | [72]    |
|      | 铬铁矿             | Chromite                         | $\text{FeCr}_2\text{O}_4$                  | 680, 550                   | [72]    |
|      | 尖晶石             | Spinel                           | $\text{MgAl}_2\text{O}_4$                  | 770, 408                   | [72]    |
|      | 锌尖晶石            | Gahnite                          | $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$                  | 660, 419                   | [72]    |
|      | 锌铁矿             | Franklinite                      | $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$                  | 620, 334                   | [72]    |
|      | 赤铁矿             | Hematite                         | $\text{Alpha-Fe}_2\text{O}_3$              | 226, 294, 225              | [72,73] |
|      | 磁赤铁矿            | Maghemite                        | $\text{Gamma-Fe}_2\text{O}_3$              | 716                        | [73]    |
|      | 镁钛矿             | Geikielite                       | $\text{Mgtio}_3$                           | 720, 490                   | [72]    |
|      | $\alpha$ 相二氧化锰  | Alpha-Manganese dioxide          | $\text{Alpha-MnO}_2$                       | 580, 644                   | [74]    |
|      | $\beta$ 相二氧化锰   | Beta-Manganese dioxide           | $\text{Beta-MnO}_2$                        | 667                        | [74]    |
|      | $\gamma$ 相二氧化锰  | Gamma-Manganese dioxide          | $\text{Gamma-MnO}_2$                       | 578, 657                   | [74]    |
|      | $\delta$ 相二氧化锰  | Delta-Manganese dioxide          | $\text{Delta-MnO}_2$                       | 565, 639                   | [74]    |
|      | $\alpha$ 相三氧化二锰 | Alpha-Manganese trioxide         | $\text{Alpha-Mn}_2\text{O}_3$              | 654, 703                   | [74]    |
|      | $\alpha$ 相四氧化三锰 | Alpha-Manganese tetroxide        | $\text{Alpha-Mn}_3\text{O}_4$              | 660                        | [74]    |
|      | 碱式氧化锰           | Gamma-Groutite                   | $\text{Gamma-MnOOH}$                       | 532, 558                   | [74]    |

矿物种类提供了可靠的实验室光谱参考。表2为部分相关矿物的主要拉曼特征峰位，可为工程探测任务中矿物识别与指认提供可利用的地面真值。

拉曼光谱技术可以研究矿物的稳定性和相变模式与环境相对湿度、温度的关系，探究矿物形成时的火星环境条件。Liu和Wang<sup>[81]</sup>利用硫酸镁的稳定场研究约束火星含水硫酸盐种类，表明多水硫酸盐最有可能的候选者是 $\text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ，而由高含水态硫酸镁脱水形成 $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 是火星上单水硫酸镁最有可能的成因。Wang等人<sup>[82]</sup>还研究了5种不同硫酸盐( $\text{Al}$ 、 $\text{Fe}(\text{Fe}^{2+}$ 和 $\text{Fe}^{3+})$ 、 $\text{Mg}$ 和 $\text{Ca}$ )在火星模拟条件下的相变路径和脱水

速率，表明不同阳离子的硫酸盐脱水速率不同，揭示高含水态的硫酸盐会在火星大倾角时期形成，且在目前火星条件次表层保留着高含水态硫酸盐，该结果与奥德赛搭载的伽马射线谱仪观测的部分火星赤道区域H富集现象一致。Ventrucci等人<sup>[88]</sup>报道了合成羟基硫酸铁的结晶化学研究，并通过拉曼光谱等多种技术研究了羟基硫酸铁的热分解过程。Chio等人<sup>[89]</sup>在空气中利用显微拉曼技术在9~373 K的温度范围内研究了 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的脱水过程。他们发现在大气压力条件下， $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 可以直接脱水生成 $\gamma$ - $\text{CaSO}_4$ 。Nikolakakos和Whiteway<sup>[90]</sup>在模拟火星环境下利用拉曼光谱技术监测 $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$



的潮解和风化过程,发现当温度降低时样品明显吸水,推测凤凰号着陆点发现的高氯酸镁与火星大气存在水交换过程。Mason和Elwoos Madden<sup>[91]</sup>表征了不同温度下10种饱和高氯酸盐或硫酸盐的光谱特征,以确定温度变化对行星模拟盐水的影响。Fu等人<sup>[92]</sup>通过水热法合成四方纤铁矿样品,探索了四方纤铁矿在火星低气压、低温、干燥、多陨石撞击等表面环境下的拉曼光谱变化,揭示了火星环境条件下可能的失水和相变过程。

除火星模拟样品外,拉曼光谱技术也对火星陨石样品开展了相关研究。火星陨石不同于实验室合成样品,是包含多种矿物的集合体。因此,目前对火星陨石的拉曼研究多偏向于多点扫描法,以更全面掌握陨石中矿物分布信息。Wang等人<sup>[93,94]</sup>通过拉曼点计数法研究了火星玄武质陨石EETA79001中的主要、次要和微量矿物相,报道了铬铁矿、硫尖晶石、磁铁矿、钛铁矿、赤铁矿及其部分固溶体的拉曼特征。Steele等人<sup>[95]</sup>对火星陨石ALH 84001的完整深度剖面内的碳酸盐进行了光谱和成像研究,观察到了赤铁矿在碳酸盐球中无处不在但不均匀的分布,并推测ALH 84001中碳酸盐球可能是由低温水热过程产生。Ling和Wang<sup>[96]</sup>以火星陨石MIL03346, 168为对象,采用拉曼成像方法研究其中含水硫酸铁的空间分布和演化机制。该研究创新性地将拉曼光谱点扫描与拉曼成像(面扫描)相互结合,研究MIL 03346陨石的次生矿物的相和空间分布信息。研究发现,该火星陨石岩脉与填充物中存在3种硫酸钙、(K, Na)黄钾铁矾固溶体和两种结晶性较差的含水无定型相。在陨石填充物中,(K, Na)黄钾铁矾和硫铁钾矿、磁铁矿、碱性长石玻璃以及结晶性较差的含水无定型相共生,表明黄钾铁矾可能是这些含Fe-K、Na-S-O-H<sub>2</sub>O等多种物相原位作用的产物。此外,该研究还首次在火星陨石中发现了硫铁钾矿(KFe<sub>2</sub>S<sub>3</sub>)。Cao等人<sup>[97]</sup>利用拉曼光谱技术研究了火星陨石NWA 10720中辉石和橄榄石的相对含量,观察到了磁赤铁矿、赤铁矿和蚀变磁黄铁矿,并获得了橄榄石的化学成分信息。

通过实验室开展的月球、火星等样品的拉曼光谱学研究工作,逐渐形成了基于拉曼光谱技术的月球与类地行星样品研究体系。未来深空探测巡视器可携带拉曼光谱载荷对类地天体开展就位探测,获取其矿物种类、矿物模式、矿物化学等信息,这对于探究类地天体起源以及演化等重大科学问题具有重要指导意义。

### 3 深空探测任务中的拉曼光谱应用

#### 3.1 已实施和计划实施的主要拉曼光谱仪载荷

早在20世纪90年代国际上就开展了月球拉曼光谱探测系统的搭建。1995年,Wang等人<sup>[3]</sup>首次提出在月球表面应用拉曼光谱技术探测其表面物质成分。随后,科学家们纷纷提议将拉曼光谱技术运用到月球、火星等地外天体的探测中:2003年火星漫游者、2020年天问一号火星探测任务都曾将拉曼光谱仪作为潜在应用载荷;2020年NASA发射的火星探测任务Mars 2020在毅力号火星车上搭载了2台拉曼光谱仪;日本宇宙航空研究开发机构(Japan Aerospace Exploration Agency, JAXA)计划于2024年发射的火星卫星探测(Martian moons exploration, MMX)任务也将搭载一台拉曼光谱仪;欧洲航天局(European Space Agency, ESA)计划于2028年发射火星探测任务ExoMars, 其将携带一台拉曼激光光谱仪(Raman laser spectrometer, RLS)作为有效载荷之一;中国计划于2026年发射的嫦娥七号月球探测任务将计划搭载一台拉曼光谱仪前往月球南极地区开展月面物质成分探测。

##### 3.1.1 SHERLOC

NASA研制的火星探测任务Mars 2020已于2021年2月着陆于杰泽罗(Jezero)撞击坑。其毅力号火星车搭载了两台拉曼光谱探测载荷,其中一台是近距离工作的深紫外荧光拉曼光谱仪SHERLOC(scanning habitable environments with Raman & luminescence for organics & chemicals)。SHERLOC搭载于火星车的机械臂末端转台上,能够对火星表面的有机物和矿物进行高空间分辨率、高灵敏度的探测和表征。

(1) 科学目标。SHERLOC科学目标是测绘沉积岩表面黏土矿物、碳酸盐、硫酸盐和卤化物,评估确定宜居性和水演化历史。通过分析火星表面有机物质的分布和特性来确定火星表面可能存在的生命迹象。

(2) 性能指标。SHERLOC由毅力号火星车的机械臂控制,工作距离~48 mm,自动对焦调节范围±8.35 mm,对焦精度为34 μm,样品表面光斑大小~100 μm。载荷采用248.6 nm(<250 nm)深紫外脉冲激光激发使拉曼和荧光光谱自然分离,在没有时间门控或其他机制的情况下可同时获得拉曼区800~4000 cm<sup>-1</sup>(250~273 nm)和荧光区(274~370 nm)光谱信号。载荷具备可见光成像功能,能获取高空间分辨率(10.1 μm/pixel)下火星表面岩石和土壤的显微图像信息。SHERLOC

的探测灵敏度因探测物质种类不同而不同, 芳香族化合物、脂(肪)族化合物、矿物的灵敏度分别为<1 ppm、100 ppm、<20  $\mu\text{m}$ 的粒度, 可有效获取石膏、白云石等无机物, 以及苯六甲酸、草酸、氨基乙酸、蛋白质等有机物分子的拉曼和荧光光谱。

(3) 仪器构型. SHERLOC采用光学探头式拉曼光谱系统获取目标样品的光谱和图像信息. SHERLOC主要包括6个单元, 分别是深紫外激光单元(deep ultra-violet laser, DUV Laser)、前置光路单元(foreoptics)、自动对焦与环境成像单元(autofocus and contextual imager, ACI)、光谱仪单元(spectrometer)、场景成像单元(context imager)以及广角地形传感器单元(wide angle topographic sensor for operations and engineering, WATSON)<sup>[98]</sup>. SHERLOC将自激发荧光和共振拉曼两种技术相结合, 并集合了自聚焦和扫描成像功能, 将光谱特征与表面纹理、形态等可见特征关联. ACI包含电动物镜和背景成像仪, 通过移动电动物镜来聚焦激光器和光谱仪, 并产生目标区域的背景图像. WATSON由好奇号火星车上的火星手持透镜成像仪相机改装而成, 能提供足够空间分辨率的彩色图像来识别不同颗粒粒径差异. ACI加上WATSON, 能在更广泛的背景下确定每个SHERLOC光谱采集的位置. SHERLOC的光学设计原理为: 由激光器发出的激光首先经过3个激光注入滤波片用于滤除激光器产生的252.9 nm等波长的杂光; 被滤光后的激光由一个熔石英分束器分成两束, 其中一小部分激光被反射到碳化硅光电二极管上以持续检测激光能量, 另一束光透过熔融硅分束器后经两个非球面透镜扩束准直后再依次经过反射镜、边缘滤波器、扫描镜、ACI物镜, 最终被聚焦到测试样品表面. 期间激光传输效率为~90%. 被激光激发的样品拉曼和荧光信号沿相同光路被收集回光路系统中. 光谱信号依次经过ACI物镜、扫描镜、滤波片、长通滤波器、离轴抛物面反射镜后通过光谱仪狭缝进入到光谱仪中; 之后再依次经过另一个离轴抛物面反射镜、折叠镜后被定向反射到仪器的衍射光栅上, 最后被聚焦到探测器(spectrometer charged coupled detector, SCCD)上用于光电转换并输出相应光谱信号。

目前, 着陆于杰泽罗撞击坑的毅力号火星车已经在火星上工作了650多个火星日, 行进路程超14 km. 毅力号于第422火星日到达杰泽罗西部冲积扇的底部. 随后至2022年12月期间, 毅力号在Hawksbill和Nukshak区域调查了三角洲的基底层. 在第一次科学活动中, 毅力

号火星车的SHERLOC载荷在杰泽罗撞击坑底部两个不同的单元Séítah和Máaz上收集了10个原始(未研磨)和研磨目标的二维微区拉曼光谱图像. Corpolongo等人<sup>[99,100]</sup>报道了在此期间SHERLOC的拉曼测量结果, 并讨论了它们对Séítah和Máaz起源和历史的影响. SHERLOC在撞击坑底部观测到了橄榄石碳酸化的证据, 并发现了含有硫酸盐和高氯酸盐的单元. 这些数据表明Séítah和Máaz在矿物学上是不同的火成岩单元, 具有复杂的水蚀变历史, 表明杰泽罗撞击坑底部曾经拥有一个能够支持微生物生存并保存微生物生命痕迹的环境。

### 3.1.2 SuperCam

火星探测任务Mars 2020的毅力号火星车上搭载的另一台拉曼光谱探测载荷为远距离工作的拉曼光谱仪超级相机(SuperCam). 该载荷联合了多种光谱探测技术, 能同时获取测试样品的可见近红外光谱、拉曼光谱、荧光光谱以及激光诱导击穿光谱(laser induce breakdown spectroscopy, LIBS). SuperCam可以在2~7 m的距离上工作, 有效补充了SHERLOC在近距离下作业的探测数据。

(1) 科学目标. SuperCam远程拉曼的科学目标是识别岩石种类、获得沉积岩地层学和岩相学特征、鉴定有机物和生命痕迹以及获取挥发分所在环境的变化特征。

(2) 性能指标. SuperCam是在继承好奇号ChemCam载荷优点的基础上提出的高度集约化载荷, 在保留LIBS探测功能的基础上增加了远程拉曼光谱、时间分辨荧光光谱、红外光谱以及彩色显微成像功能, 实现了元素与分子探测信息互补, 能对测试样品进行更加完整的矿物学和化学表征. SuperCam远程拉曼光谱仪采用可见光(532 nm)激发样品拉曼信号, 激光出射口能量12 mJ, 到达样品表面激光能量~9 mJ. 样品表面光斑尺寸为8.4 mm×9.3 mm. 拉曼光谱探测范围105~4000  $\text{cm}^{-1}$ , 光谱分辨率优于12  $\text{cm}^{-1}$ . SuperCam采用脉冲激光光源与门控像增强探测器相结合的技术方案, 能有效抑制环境光和荧光的干扰, 并放大系统探测的微弱拉曼信号. SuperCam拉曼光谱仪对碳酸盐、硫酸盐、磷酸盐、水冰、橄榄石、石英探测矿物的灵敏度为1%; 对斜长石、长石、层状硅酸盐、一些有机物、金属氧化物的探测灵敏度为5%; 对辉石的探测灵敏度为10%。

(3) 仪器构型. SuperCam整体系统主要包括桅杆单



元(mast unit)和车体单元(body unit)两部分,两者之间通过光纤连接。桅杆单元位于火星车桅杆的顶部,包括激光器、望远镜、远程微区成像仪、红外光谱仪、麦克风等。车体单元包含一个光解复用器、LIBS光谱仪、拉曼光谱仪以及被动可见近红外光谱仪等。SuperCam的光学设计原理图如图4所示,主要包括激光器、望远镜、光谱仪、探测器以及各种光学元件。图4(a)为望远镜光学传输示意图,该部分位于桅杆单元中,系统中共有3束激光,分别是1064 nm(红色)、532 nm(绿色)以及852 nm(紫色)。1064 nm脉冲光用于激发LIBS信号,532 nm脉冲光用于激发拉曼和荧光信号,852 nm连续光用于自动对焦,其中532 nm光由1064 nm光倍频而来。望远镜为施密特-卡塞格林望远镜(Schmidt-Cassegrain telescope),主镜通光口径为110 mm,次镜通光口径为16 mm,施密特板表面不平度小于87  $\mu\text{m}$ 。望远镜通过使用位移台改变次镜的位置,实现光束从~1.1 m到无限远距离的聚焦。对于拉曼光谱仪,由激光器发射出的532 nm绿色激光被伽利略望远镜(图4中#25和#26)扩束后,由一个双镜潜望镜(#28和#4)准直和反射到卡塞格林望远镜中并与其共轴。该绿色激光离开望远镜时为准直光,光斑尺寸为8.4 mm $\times$ 9.3 mm,光功率密度~30 kW/mm<sup>2</sup>。激光作用于样品后激发出的拉曼散射信号由卡塞格林望远镜收集后经光纤传输到位于车体单元中的探测器中,如图4(b)所示。拉曼散射信号经一个长通滤光片滤除波长为532 nm的瑞利光后传输到透射光谱仪(transmission spectrometer)中,之后由

二向色镜分束片分束、光栅分光、像增强器放大信号后通过中继光学镜头耦合到CCD探测器中。

SuperCam将元素与分子观测信息互补,实现了杰泽罗撞击坑矿物相的准确识别,探测结果发现该区域存在高氯酸钠、橄榄石、长石、碳酸盐等矿物,并确定了其中含水矿物的水合状态。SuperCam在火星上的前286火星日的观测显示,火星上有一个组成和密度分层的火山和侵入性地形。当地的主要岩性为玄武岩,在较高地层位置富集斜长石,在较低的层状岩石中富含辉石。SuperCam还观测到了普遍存在的蚀变物质,包括碳酸盐、硫酸盐、高氯酸盐和水合硅酸盐,但丰度较低,表明该地区存在过相对短暂的湖泊条件<sup>[103]</sup>。在200~340火星日期间,SuperCam共对30多块火星岩石进行了拉曼光谱线扫描。在这些测量中,橄榄石是识别到最多的矿物相<sup>[104]</sup>。橄榄石的拉曼数据表明Séítah建造是一个火成岩堆晶。Lopez-Reyes等人<sup>[105]</sup>、Dehouck等人<sup>[106]</sup>、Nachon等人<sup>[107]</sup>和Clavé等人<sup>[108]</sup>报道了前640个火星日中SuperCam的矿物学鉴定结果,在Hogwal-low平原和Yori地区发现了含有硫酸盐和层状硅酸盐的粉砂岩和砂岩,并反复出现浅色岩脉,其中含有硫酸钙。除了观测到石膏的拉曼特征外,部分SuperCam的观测结果还表现出与快速衰减的连续信号相关的奇异行为。Dehouck等人<sup>[106]</sup>总结了SuperCam观测到的杰泽罗西部三角洲岩石的地球化学和矿物学特征,表明这些岩石记录了过去水蚀变环境的多样性,并发现Hawksbill和Cape Nukshak地区的沉积事件是同时代的。

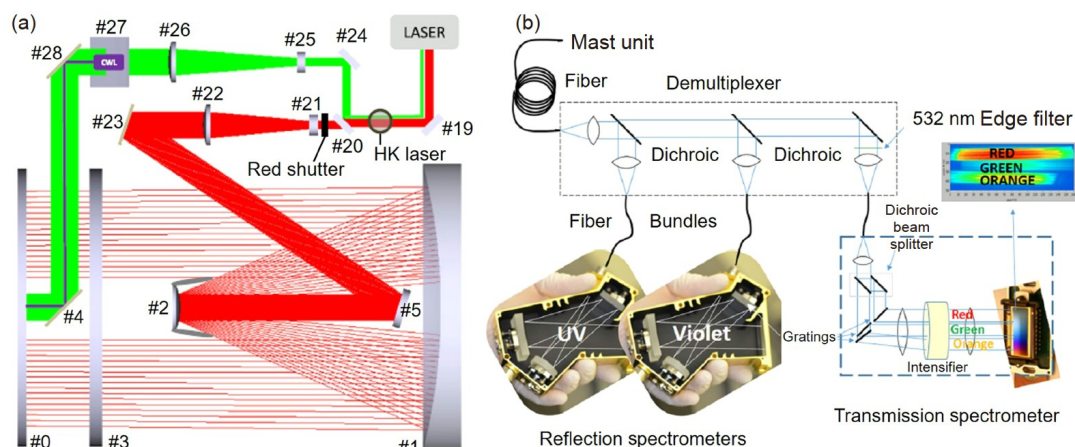


图4 (网络版彩色)SuperCam光学原理图。(a)桅杆单元中卡塞格林和伽利略望远镜的光学布局图<sup>[101]</sup>;(b)车体单元中的光学布局示意图<sup>[102]</sup>  
Figure 4 (Color online) Optical schematic of SuperCam. (a) Optical layout of the Cassegrain and Galilean telescopes in the mast-unit<sup>[101]</sup>; (b) schematic diagram of the optical layout of body-unit<sup>[102]</sup>

### 3.1.3 RLS

RLS是欧洲航天局火星探测任务ExoMars中搭载的一台拉曼激光光谱仪,由西班牙、法国、德国以及英国联合开发,预计于2028年开始火星探测。RLS位于集成在火星车上的分析实验室抽屉(analytical laboratory drawer, ALD)内,对钻探系统收集到的地表和地下(2 m)的粉末样本进行近程分析。RLS将首次研究火星地表深处的有机物和生物标记。

(1) 科学目标。RLS的主要科学目标是:表征火成岩矿物及其蚀变产物;表征与水有关的过程产生的矿物相;识别有机化合物,寻找火星上过去和现在的生命痕迹。

(2) 性能指标。RLS使用波长为532 nm的窄带宽连续激光激发样品拉曼信号,样品表面激光光斑直径50  $\mu\text{m}$ ,激光功率密度范围0.3~0.6  $\text{kW}/\text{cm}^2$ 。光谱探测范围200~3800  $\text{cm}^{-1}$ (537~667 nm),光谱分辨率优于8  $\text{cm}^{-1}$ ,光谱精度约为 $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$ 。RLS样机已具备对方解石、霏石以及重晶石等矿物的检测能力。

(3) 仪器构型。RLS载荷主要包括3个单元,分别为仪器控制和激发单元(instrument control and excitation unit, ICEU)、内置光学探头(internal optical head, iOH)以及光谱仪单元(spectrometer unit, SPU)<sup>[109]</sup>。其中激光器位于ICEU内,通过光纤将激光信号传输到iOH。iOH内部含有自动对焦机构,能将激光聚焦到样品表面并激发出拉曼散射信号。随后,iOH使用光纤将收集到的拉曼信号传输到SPU形成拉曼光谱信号。RLS采用的光谱仪为全息光栅的透射光谱仪,拉曼信号经光栅分光后再由透镜组聚焦到2048×512像素的CCD上。整个RLS载荷的总体重量为2.4 kg,能够在-40~0°C的环境下工作,最极端情况可以在-60~+50°C的环境下生存;能耗大约为20~30 W,具体能耗随工作温度范围和工作模式的变化而有细微差异。

### 3.1.4 RAX

由JAXA领导实施的火星卫星探测任务MMX开展就位科学测试的一个重要手段就是其上搭载的拉曼光谱仪(Raman spectrometer for MMX, RAX)。该载荷由日本、德国与西班牙等国家共同开发,计划于2024年发射。RAX是一台非常灵敏、紧凑、轻便以及坚固的仪器,集成于紧凑型MMX火星车内,对火卫一表面矿物成分进行近距离探测。

(1) 科学目标。RAX的科学目标是服务于MMX巡视器,围绕火星卫星的起源开展相关探测。其将在任务

期间开展以下几方面任务:使用拉曼光谱方法研究火卫一的表面矿物学组成;表征火卫一表面矿物成分的非均质性;表征MMX着陆区地质,为MMX着陆器着陆火卫一表面提供参考;协助遴选样品返回地球;比较火星表面的拉曼光谱数据,分析火星与火卫一矿物成分的异同。

(2) 性能指标。RAX是一台小型化、轻便型的拉曼光谱仪,整个RAX仪器的体积约81 mm×125 mm×98 mm,质量约1.4 kg。RAX使用的激发光源是波长为532 nm、光功率高达35 mW的连续波激光束,其作用于到达样品表面的光斑直径为50  $\mu\text{m}$ 。载荷的光谱范围105~4000  $\text{cm}^{-1}$ ,光谱分辨率优于10  $\text{cm}^{-1}$ (在1500  $\text{cm}^{-1}$ 附近为6  $\text{cm}^{-1}$ ,在4000  $\text{cm}^{-1}$ 附近为10  $\text{cm}^{-1}$ ),工作距离为79±2 mm。其可检测的矿物包括镁橄榄石、石英、碳酸盐(方解石,菱镁矿)、石膏以及水镁石等。

(3) 仪器构型。RAX仪器由两个物理分离的单元组成:RAX激光组件(RAX laser assembly, RAL)和RAX光谱仪模块(RAX spectrometer module, RSM),见图5(a), (b)。RAL内含激光模块、热电模块、接口板、线缆以及连接器,总质量为112 g。其中的激光模块为紧凑型设计,能够以高达35 mW的可变功率发射532 nm的连续波激光束。RSM内含自动聚焦系统和一系列光学元

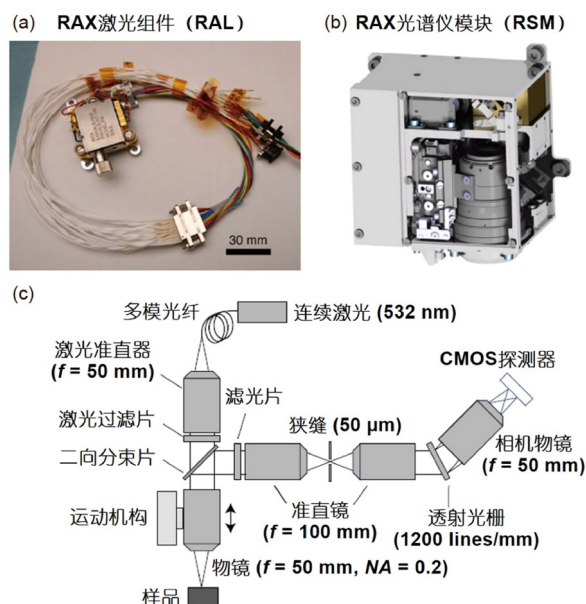


图5 (网络版彩色)RAX的工程模型和光学设计图。(a) RLA的工程模型;(b) RSM的工程模型;(c) RAX的光学系统原理图<sup>[110]</sup>

Figure 5 (Color online) Engineering model and optical design of RAX. (a) Engineering model of RLA; (b) engineering model of RSM; (c) optical system schematic diagram of RAX<sup>[110]</sup>



件,如二色镜、准直透镜、狭缝、透射光栅、拉曼边缘滤光片和相机物镜等。RAX的光学系统原理图如图5(c)所示。RAL通过光纤向RSM传输激光,激光由准直器准直后通过一个二向色片被自动聚焦系统聚焦到火卫一表面激发出拉曼散射光信号。拉曼散射光被共轴收集后由二向色片反射到光谱仪狭缝中,之后被刻线为1200 g/mm的光栅分光后由物镜聚焦到探测器上。此外,除主动光信号外,RAX也可以获得532~680 nm范围内的反射光谱,以评估火卫一表面材料的反照率和颜色。

### 3.2 深空拉曼光谱探测存在的主要难点问题

拉曼光谱技术作为一种重要的矿物分析技术,由于其独特的优势,如无须制备样品、快速无损分析、识别分子信息清晰、测试效率高、空间分辨率高以及可远程探测等,已经成为国际上热门的深空探测有效载荷之一。此外,与深空探测中常用技术手段相比,拉曼光谱的更大优势在于能够检测有机化合物(如生物标志物),这使得它非常适合于寻找生命痕迹的深空探测任务,如火星探测任务Mars 2020和ExoMars。但是拉曼光谱技术也存在一定的局限性,如虽然目前存在一些公开数据库可供查询(<http://rruff.info>; [http://www.dst.unisi.it/geofluids/raman/spectrum\\_frame.htm](http://www.dst.unisi.it/geofluids/raman/spectrum_frame.htm)),但是矿物的拉曼光谱参考数据还是不够系统和充分,需要更多的地面实验室研究给予补充和丰富;拉曼散射效应较弱,导致对于拉曼散射截面较小或含量较低矿物测量时间长;此外,对于有荧光效应的物质,荧光会遮掩样品拉曼光信号,降低光谱信号质量。基于此,本文主要对拉曼散射信号强度和荧光干扰两方面的问题进行论述。

#### 3.2.1 拉曼信号强度较弱问题

拉曼散射本质上是一个弱散射的物理过程,导致拉曼光谱技术对有些目标物的探测灵敏度较低。在工程应用中,拉曼光谱仪设计时应最优先考虑的是拉曼信号强度,而激光波长的选择和拉曼采集光路的 $f$ 数是保证高拉曼信号强度的两个最关键的参数。理论上,拉曼信号强度与 $1/\lambda^4$ 成正比,因此似乎是激光波长越短,激发出的拉曼光子数越多。但是实际上,激光作用于样品的穿透深度是决定拉曼光子激发数量的一个主要因素。激光波长越长,对应样品穿透深度越深。从这个意义上说,短波长紫外激光会在固体样品中激发较少的拉曼光子。并且,高能紫外光子( $E = hc/\lambda$ )还更容易

易烧蚀待测样品。此外,激光波长的选择也会影响系统的整体光学效率,包括滤光片、透镜、反射镜等光学元件的效率和探测器的量子效率。普通的CCD探测器适用于高效可见激光束的拉曼系统(在500~700 nm范围内,量子效率90%~95%)。当选择紫外或红外激光激发时,则必须选择紫外增强或红外探测器,但两者都具有较低的量子效率。因此,工程探测任务中常选用地球拉曼研究中应用最多的532或785 nm波长光源。此外,二极管激光器体积小,有助于减小拉曼光谱仪的包络尺寸,这也是工程任务中着重考虑的一点。但是不可避免的一点是,该波长光源激发下可能在样品上诱导荧光,降低光谱信号质量。拉曼收集光路的有效 $f$ 数是控制拉曼系统中拉曼信号强度的第二个关键参数。它由收集光路中多个组件(光纤、狭缝、光谱仪、探测器等)的收集效率共同决定。因此,这些组件之间的调制匹配至关重要。原则上, $f$ 数降低2倍,收集的拉曼光子将提高4倍。但是,安道尔公司声称他们的 $f/1.8$ 的全息光栅光谱仪的拉曼光子收集效率是 $f/8$ 的车尔尼-特纳光谱仪(Czerny-turner spectrometer)的38倍([http://www.kosi.com/na\\_en/products/raman-spectroscopy/imaging-spectrographs](http://www.kosi.com/na_en/products/raman-spectroscopy/imaging-spectrographs))。另外,对于实验室拉曼系统,通过对地质样品进行长时间测量,仍然可以获得较好信噪比的光谱。但是在深空探测任务中,长时间测量会对平台资源要求很高,如功耗、时间等一般都有严格的约束。

#### 3.2.2 荧光干扰问题

拉曼光谱在深空探测应用中,主要的威胁之一是被分析样品的荧光干扰。荧光信号可以由被困在多孔岩石或土壤(如黏土)中的生物成因物质产生,也可以由稀土元素的电子跃迁模式产生,或在某些情况下由过渡金属元素产生<sup>[11]</sup>。在拉曼光谱中荧光效应增加了背景噪声水平,降低了拉曼信号的信噪比。考虑到在激光持续照射下荧光背景会衰减,人们可以通过使激光保持几秒/分钟辐照时间并周期性读取光谱来猝灭荧光信号。这种方法叫作光漂白法。RLS载荷中采用了这种方法来降低荧光效应。近红外/紫外光激发法也能达到降低荧光影响的目的。如SHERLOC采用波长为248.6 nm的紫外光来激发样品,能使拉曼光和荧光实现自然分离。另外,基于拉曼散射光和荧光激发原理,拉曼光的产生是瞬间的,而荧光的产生伴随弛豫过程,且两者在辐射时间上存在差异。因此,工程探测中也会采用脉冲激光和像增强器门控法相结合的时间分辨光谱技术,在拉曼散射光寿命内进行门控采集,有效抑制时域内

荧光的干扰,如SuperCam载荷采用的就是这种技术.当针对特定的应用任务时,这些抑制荧光的方法可以很好地工作.但在大范围应用场景中,它们的成功率通常很低,例如对行星表面的未知物种进行分子相鉴定.此外,使用紫外/红外激发时,光子激发效率和探测器响应效率均较低;光漂白法中,针对不同测试对象,激光辐照时间不同,导致工作流程比较复杂且比较耗时;而时间分辨技术中,对探测器特别是像增强器的技术挑战比较大等,这些都会影响工程任务中拉曼探测系统的性能.

#### 4 拉曼光谱深空探测应用展望

目前,随着行星探测任务的不断深入和需求的增加,拉曼光谱技术作为一种重要的矿物分析技术,可以有效地探测行星表面的矿物与岩石的成分以及它们的晶体结构和状态.与其他光谱技术相比,拉曼光谱技术具有可检测无机矿物和有机物、无需样品制备、检测区域小、拉曼光谱峰窄且不重叠等优点,已经在深空探测任务中得到了广泛应用.

目前诸多的深空探测任务都搭载了拉曼光谱载荷,如NASA的Mars 2020火星探测任务携带的SHERLOC与SuperCam载荷已在火星表面开展探测工作,欧洲航天局研制的ExoMars火星探测任务计划搭载一台拉曼激光光谱仪(RLS),日本宇宙航空研究开发机构开展的火星卫星探测任务MMX也将计划搭载一台拉曼光谱仪.我国嫦娥七号月球探测任务计划搭载一台拉曼光谱仪用于获取月球南极地区的矿物组成及岩石类型等信息.荷兰应用科学研究组织TNO领导的Moon4You探月任务将采用LIBS-Raman联合仪器作为科学有效载荷之一.该载荷主要用于获取月壤和月岩的物质成分信息,预期能够对月球表面物质的矿物组成和元素成分的就位探测做出重要贡献<sup>[112]</sup>. NASA于2016年组建了一支科学定义小组,用于开发一个可以登陆木星卫星木卫二的欧罗巴着陆器任务<sup>[113]</sup>.该任务也计划搭载一台拉曼振动光谱仪载荷,配合钻探设备用于表征有机和无机化合物,其科学目标为在木卫二上搜索生物特征的证据、通过着陆器任务独有的原位技术评估木卫二的宜居性、表征着陆区木卫二表面及次表层物质特性以支撑后续探索.

未来,随着深空探测任务的不断推进和科学技术的不断发展,深空探测必然朝着复杂化、多元化趋势发展,单一的探测手段不足以满足如今科学需求.为了

满足未来深空探测的需求,拉曼光谱技术的发展趋势可能包括以下几个方面:

(1) 高灵敏度物质成分探测.拉曼光谱仪将需要不断提高其探测灵敏度,以期能探测到含量更低的物质以及更细微的结构变化,从而能够更准确地分析天体物质的化学成分和结构特性.

(2) 更小化、轻量化和更耐用.随着航天技术的不断发展,未来的深空探测任务往往需要更加轻量化和小型化的仪器和设备,同时还需要更加耐用和可靠的性能.未来的拉曼光谱仪将需要不断优化其设计和材料选择,从而能够适应不同的深空探测任务需求.

(3) 多技术联用探测.现代拉曼光谱技术已经开始与其他技术相结合,以获得更全面的被测样品信息.技术联合将大大扩展拉曼光谱技术的应用领域与化学分析能力,并且在仪器质量和体积上也有很大优势.

(4) 远程、近程联合探测.针对一些地形环境复杂的区域,远程拉曼可以在不靠近待测样品的情况下实现快速鉴定;对于重点探测区域,近距离拉曼探测可以有效减少背景光等杂散光的干扰.

(5) 自主化和智能化探测.未来的拉曼光谱仪将会更加自主化和智能化,能够自动分析和处理大量的拉曼光谱数据,从而更加快速、高效地完成化学成分分析,更好地支持深空探测任务的开展.

综上,未来的深空探测任务对拉曼光谱技术提出了更高的要求.随着深空探测技术的不断发展,拉曼光谱技术也将需要不断改进和完善来适应深空探测任务的需求,以提供更加精确和可靠的数据支持,为人类对深空探索事业做出更大的贡献.

#### 5 总结

拉曼光谱具有光谱谱峰尖锐、特征固定、空间分辨率高、探测速度快、样品无需预处理等优点,能有效获取行星表面岩石和土壤的矿物种类、矿物化学以及矿物空间分布等信息,在深空探测领域具有重要的应用价值,并已经成为国际上热门深空探测任务的有效载荷之一.它能准确识别不同水合状态的硫酸盐、含氯盐、层状硅酸盐以及氧化物等矿物,能区分高压相矿物与低压相矿物之间晶格结构的差异,能描述各种蚀变矿物的稳定性和相变模式与环境参数的关系,还能基于地面光谱库约束行星表面就位探测识别

的具体矿物相。目前,美国已成功地将拉曼光谱技术应用在火星上开展就位物质成分探测,包括中国在内的世界其他国家也在纷纷推动拉曼光谱技术用于月球、

火星一、木卫二等深空探测任务,期待拉曼光谱在行星表面物质探测中发挥卓越的应用潜力,做出一系列重要的科学成果和科学发现。

## 参考文献

- White W B, White E, Görz H, et al. Physical characterization of lunar glasses and fines. *Lunar Planet Sci Conf Proc*, 1971, 3: 2213–2221
- Delhaye M, Dhamelincourt P. Raman microprobe and microscope with laser excitation. *J Raman Spectr*, 1975, 3: 33–43
- Wang A, Haskin L, Jolliff B. Raman spectroscopy as a method for *in-situ* lunar mineralogical remote sensing. *Lunar Planet Sci Conf*, 1995, XXVI: 1461–1462
- Wdowiak T, Agresti D, Mirov S. A laser Raman spectrometer system suitable for incorporation into lander spacecraft. *Lunar Planet Sci Conf*, 1995, XXVI: 1473–1474
- Frezzotti M L, Tecce F, Casagli A. Raman spectroscopy for fluid inclusion analysis. *J GeoChem Explor*, 2012, 112: 1–20
- Raman C V, Krishnan K S. A new type of secondary radiation. *Nature*, 1928, 121: 501–502
- Lommel E. Wiedemanns. *Ann D Phys*, 1878, 3: 251
- Smekal A. Zur quantentheorie der dispersion. *Naturwissenschaften*, 1923, 11: 873–875
- Kramers H A, Heisenberg W. Über die streuung von strahlung durch atome. *Z Physik*, 1925, 31: 681–708
- Schrödinger E. Quantisierung als eigenwertproblem. *Ann Phys*, 1926, 385: 437–490
- Dirac P A M. The quantum theory of the emission and absorption of radiation. *Proc Roy Soc London A*, 1927, 114: 243–265
- Willard H H, Merritt L L, Dean J A, et al. *Instrumental Methods of Analysis*. 7th ed. New Delhi: CBS Publishers, 1988
- Chen Y, Burkner E A. Laser Raman microspectroscopy of fluid inclusions: Theory, method, problems and future trends (in Chinese). *Geol Rev*, 2009, 55: 851–861 [陈勇, Burkner E A. 流体包裹体激光拉曼光谱分析原理、方法、存在的问题及未来研究方向. *地质论评*, 2009, 55: 851–861]
- Long D A. *Raman Spectroscopy*. New York: Mc-Graw-Hill, 1977
- Wu J. Linear quantification calibration of crystallinity based on a simple univariate analysis of binary chemical images by selecting a threshold to define the sampling depth in Raman mapping. *J Raman Spectr*, 2013, 44: 1578–1586
- Vajna B, Farkas I, Szabó A, et al. Raman microscopic evaluation of technology dependent structural differences in tablets containing imipramine model drug. *J Pharm BioMed Anal*, 2010, 51: 30–38
- Goetz M J, Cote G L, Erckens R, et al. Application of a multivariate technique to Raman spectra for quantification of body chemicals. *IEEE Trans Biomed Eng*, 1995, 42: 728–731
- Silveira L, Borges R D F, Navarro R S, et al. Quantifying glucose and lipid components in human serum by Raman spectroscopy and multivariate statistics. *Laser Med Sci*, 2017, 32: 789–795
- Yan H, Ma Y, Xiong Z X, et al. Quantitative analysis of organic liquid three-component systems: Near-infrared transmission versus Raman spectroscopy, partial least squares versus classical least squares regression evaluation and volume versus weight percent concentration units. *Molecules*, 2019, 24: 3564–3575
- Siraj N, Bwambok D K, Brady P N, et al. Raman spectroscopy and multivariate regression analysis in biomedical research, medical diagnosis, and clinical analysis. *Appl Spectr Rev*, 2021, 56: 615–672
- O'Connell M L, Howley T, Rrder A G, et al. Classification of a target analyte in solid mixtures using principal component analysis, support vector machines and Raman spectroscopy. *Opto-Ireland 2005: Optical Sensing and Spectroscopy*, 2005, 5826: 340–350
- Tse P, Shafer J, Bryan S A, et al. Quantification of Raman-interfering polyoxoanions for process analysis: Comparison of different chemometric models and a demonstration on real hanford waste. *Environ Sci Technol*, 2021, 55: 12943–12950
- Robert B. Resonance Raman spectroscopy. *Photosynth Res*, 2009, 101: 147–155
- Lee J U, Cheong H. Resonance Raman effects in transition metal dichalcogenides. *J Raman Spectr*, 2018, 49: 66–75
- Settle F A. *Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry*. New Jersey: Prentice, Inc., 1997
- McNay G, Eustace D, Smith W E, et al. Surface-enhanced Raman scattering (SERS) and surface-enhanced resonance Raman scattering (SERRS): A review of applications. *Appl Spectr*, 2011, 65: 825–837
- White P C. *In situ* surface enhanced resonance Raman scattering (SERRS) spectroscopy of biro inks—Long term stability of colloid treated samples. *Sci Justice*, 2003, 43: 149–152



- 28 Hecht L, Phillips A L, Barron L D. Determination of enantiomeric excess using Raman optical activity. *J Raman Spectr*, 1995, 26: 727–732
- 29 Shen H, Wu G, Wang P. Intra-molecular enantiomerism in R-(+)-Limonene as evidenced by the differential bond polarizabilities. *Spectrochim Acta Part A-Mol Biomol Spectr*, 2014, 128: 838–843
- 30 Reitzenstein S, Rösch P, Strehle M A, et al. Nondestructive analysis of single rapeseeds by means of Raman spectroscopy. *J Raman Spectr*, 2007, 38: 301–308
- 31 Schrader B, Schulz H, Baranska M, et al. Non-destructive Raman analyses—Polyacetylenes in plants. *Spectrochim Acta Part A-Mol Biomol Spectr*, 2005, 61: 1395–1401
- 32 Han W, Huang J T, Su L, et al. Application of micro-Raman spectroscopy technology in testing the aging of stamp impressions (in Chinese). *J Light Scatt*, 2015, 27: 359–363 [韩伟, 黄建同, 苏乐, 等. 基于激光显微拉曼技术鉴别印章盖印时间. *光散射学报*, 2015, 27: 359–363]
- 33 Kast R E, Serhatkulu G K, Cao A, et al. Raman spectroscopy can differentiate malignant tumors from normal breast tissue and detect early neoplastic changes in a mouse model. *Biopolymers*, 2008, 89: 235–241
- 34 Jess P R T, Smith D D W, Mazilu M, et al. Early detection of cervical neoplasia by Raman spectroscopy. *Int J Cancer*, 2007, 121: 2723–2728
- 35 Holloway J H. Explosives standoff detection using Raman spectroscopy: From bulk towards trace detection. In: *Proceedings of SPIE—The International Society for Optical Engineering*, 2010, 7664: 76441K1–76441K12
- 36 Liu Y D, Liu T, Sun X D, et al. Application of Raman spectroscopy technique to food quality and safety detection (in Chinese). *Spectrosc Spect Anal*, 2010, 30: 3007–3012 [刘燕德, 刘涛, 孙旭东, 等. 拉曼光谱技术在食品质量安全检测中的应用. *光谱学与光谱分析*, 2010, 30: 3007–3012]
- 37 McMillan P F. Raman spectroscopy in mineralogy and geochemistry. *Annu Rev Earth Planet Sci*, 1989, 17: 255–279
- 38 Zheng H, Qiao E, Yang Y, et al. Determination of inner pressure for fluid inclusions by Raman spectroscopy and its application. *Geosci Front*, 2011, 2: 403–407
- 39 Henry D G, Jarvis I, Gillmore G, et al. Raman spectroscopy as a tool to determine the thermal maturity of organic matter: Application to sedimentary, metamorphic and structural geology. *Earth-Sci Rev*, 2019, 198: 102936
- 40 Fu J, Wu N Y, Lu H L, et al. Laser Raman spectroscopy and its application in gas hydrate studies (in Chinese). *Spectr Spectr Anal*, 2015, 35: 2996–3007 [付娟, 吴能友, 卢海龙, 等. 激光拉曼光谱在气体水合物研究中的应用. *光谱学与光谱分析*, 2015, 35: 2996–3007]
- 41 Li R X, Wang Z H, Li Y Q. Analysis of isotope of individual fluid inclusion by means of laser Raman spectroscopy (in Chinese). *Earth Sci Front*, 2012, 19: 135–140 [李荣西, 王志海, 李月琴. 应用显微激光拉曼光谱分析单个流体包裹体同位素. *地学前缘*, 2012, 19: 135–140]
- 42 Wopenka B, Pasteris J D. Limitations to quantitative analysis of fluid inclusions in geological samples by laser Raman microprobe spectroscopy. *Appl Spectr*, 1986, 40: 144–151
- 43 Liu Q, Liu S B, Lu X S, et al. Research progress in the application of Raman spectroscopy in petroleum geology (in Chinese). *Spectr Spectr Anal*, 2022, 9: 2679–2688 [刘强, 柳少波, 鲁雪松, 等. 拉曼光谱在油气地质应用中的研究进展. *光谱学与光谱分析*, 2022, 9: 2679–2688]
- 44 Haskin L A, Wang A, Rockow K M, et al. Raman spectroscopy for mineral identification and quantification for *in situ* planetary surface analysis: A point count method. *J Geophys Res*, 1997, 102: 19293–19306
- 45 Wang A, Jolliff B L, Haskin L A, et al. Characterization and comparison of structural and compositional features of planetary quadrilateral pyroxenes by Raman spectroscopy. *Am Miner*, 2001, 86: 790–806
- 46 Freeman J J, Wang A, Kuebler K E, et al. Characterization of natural feldspars by Raman spectroscopy for future planetary exploration. *Canad Miner*, 2008, 46: 1477–1500
- 47 Taylor G J, Martel L M V, Lucey P G, et al. Modal analyses of lunar soils by quantitative X-ray diffraction analysis. *Geochim Cosmochim Acta*, 2019, 266: 17–28
- 48 Bayer G, Felsche J, Schulz H, et al. X-ray study and mössbauer spectroscopy on lunar ilmenites (Apollo 11). *Earth Planet Sci Lett*, 1972, 16: 273–274
- 49 Morris R V, Klingelhöfer G, Korotev R L, et al. Mossbauer mineralogy on the Moon: The lunar regolith. *Hyperfine Interact*, 1998, 117: 405–432
- 50 Wopenka B, Jolliff B L, Zinner E, et al. Trace element zoning and incipient metamictization in a lunar zircon: Application of three microprobe techniques. *Am Miner*, 1996, 81: 902–912
- 51 Huidobro J, Aramendia J, Arana G, et al. Geochemical characterization of the NWA 11273 lunar meteorite using nondestructive analytical techniques: Original, shocked, and alteration mineral phases. *ACS Earth Space Chem*, 2021, 5: 1333–1342
- 52 Cao H, Wang C, Chen J, et al. A Raman spectroscopic and microimage analysis perspective of the Chang'e-5 lunar samples. *Geophys Res Lett*, 2022, 49: e2022GL099282
- 53 Kuebler K E, Jolliff B L, Wang A, et al. Extracting olivine (Fo–Fa) compositions from Raman spectral peak positions. *Geochim Cosmochim Acta*,

- 2006, 70: 6201–6222
- 54 Cao K, Dong M, She Z, et al. A novel method for simultaneous analysis of particle size and mineralogy for Chang'E-5 lunar soil with minimum sample consumption. *Sci China Earth Sci*, 2022, 65: 1704–1714
- 55 Phuc N H H, Okuno T, Matsuda A, et al. *Ex situ* Raman mapping study of mechanism of cordierite formation from stoichiometric oxide precursors. *J Eur Ceramic Soc*, 2014, 34: 1009–1015
- 56 Ionov D, Hofmann A, Merlet C, et al. Discovery of whitlockite in mantle xenoliths: Inferences for water- and halogen-poor fluids and trace element residence in the terrestrial upper mantle. *Earth Planet Sci Lett*, 2006, 244: 201–217
- 57 Xie T, Osinski G R, Shieh S R. Raman study of shock effects in lunar anorthite from the Apollo missions. *Meteorit Planet Sci*, 2021, 56: 1633–1651
- 58 Černok A, White L F, Darling J, et al. Shock-induced microtextures in lunar apatite and merrillite. *Meteorit Planet Sci*, 2019, 54: 1262–1282
- 59 McCubbin F M, Steele A, Nekvasil H, et al. Detection of structurally bound hydroxyl in fluorapatite from Apollo Mare basalt 15058,128 using TOF-SIMS. *Am Miner*, 2010, 95: 1141–1150
- 60 Smith J P, Smith F C, Booksh K S. Multivariate curve resolution–alternating least squares (MCR-ALS) with Raman imaging applied to lunar meteorites. *Appl Spectrosc*, 2018, 72: 404–419
- 61 Wang A, Jolliff B L, Liu Y, et al. Setting constraints on the nature and origin of the two major hydrous sulfates on Mars: Monohydrated and polyhydrated sulfates. *JGR Planets*, 2016, 121: 678–694
- 62 Mazzetti L, Thistlethwaite P J. Raman spectra and thermal transformations of ferrihydrite and schwertmannite. *J Raman Spectr*, 2002, 33: 104–111
- 63 Liu Y. Raman, Mid-IR, and NIR spectroscopic study of calcium sulfates and mapping gypsum abundances in Columbus crater, Mars. *Planet Space Sci*, 2018, 163: 35–41
- 64 Cao H, Chen J, Ling Z. Laboratory synthesis and spectroscopic studies of hydrated Al-sulfates relevant to Mars. *Icarus*, 2019, 333: 283–293
- 65 Wang A, Zhou Y. Experimental comparison of the pathways and rates of the dehydration of Al-, Fe-, Mg- and Ca-sulfates under Mars relevant conditions. *Icarus*, 2014, 234: 162–173
- 66 Liu C, Ling Z, Zhang J, et al. Laboratory Raman and VNIR spectroscopic studies of jarosite and other secondary mineral mixtures relevant to Mars. *J Raman Spectr*, 2020, 51: 1575–1588
- 67 Ling Z, Cao F, Ni Y, et al. Correlated analysis of chemical variations with spectroscopic features of the K–Na jarosite solid solutions relevant to Mars. *Icarus*, 2016, 271: 19–29
- 68 Gough R V, Chevrier V F, Baustian K J, et al. Laboratory studies of perchlorate phase transitions: Support for metastable aqueous perchlorate solutions on Mars. *Earth Planet Sci Lett*, 2011, 312: 371–377
- 69 Gough R V, Chevrier V F, Tolbert M A. Formation of aqueous solutions on Mars via deliquescence of chloride–perchlorate binary mixtures. *Earth Planet Sci Lett*, 2014, 393: 73–82
- 70 Wu Z, Wang A, Ling Z. Spectroscopic study of perchlorates and other oxygen chlorides in a Martian environmental chamber. *Earth Planet Sci Lett*, 2016, 452: 123–132
- 71 Shi E, Wang A, Ling Z. MIR, VNIR, NIR, and Raman spectra of magnesium chlorides with six hydration degrees: Implication for Mars and Europa. *J Raman Spectr*, 2020, 51: 1589–1602
- 72 Wang A, Haskin L A, Jolliff B L. Characterization of mineral products of oxidation and hydration by laser Raman spectroscopy: Implications for in situ petrologic investigation on the surface of Mars. In: 29th Annual Lunar & Planetary Science Conference, 1998, 29: 1819
- 73 Sklute E C, Kashyap S, Dyar M D, et al. Spectral and morphological characteristics of synthetic nanophase iron (oxyhydr)oxides. *Phys Chem Miner*, 2018, 45: 1–26
- 74 Xin Y, Cao H, Liu C, et al. A systematic spectroscopic study of laboratory synthesized manganese oxides relevant to Mars. *J Raman Spectr*, 2022, 53: 340–355
- 75 Wang A, Freeman J J, Jolliff B L. Understanding the Raman spectral features of phyllosilicates. *J Raman Spectrosc*, 2015, 46: 829–845
- 76 Qu H, Ling Z, Qi X, et al. A remote Raman system and its applications for planetary material studies. *Sensors*, 2021, 21: 6973
- 77 Hollis J R, Sharma S, Abbey W, et al. A deep ultraviolet Raman and fluorescence spectral library of 51 organic compounds for the SHERLOC instrument onboard Mars 2020. *Astrobiology*, 2023, 23: 1–23
- 78 Demaret L, Hutchinson I B, Eppe G, et al. Quantitative analysis of binary and ternary organo-mineral solid dispersions by Raman spectroscopy for robotic planetary exploration missions on Mars. *Analyst*, 2021, 146: 7306–7319

- 79 Ye X, Zhang M, Wu Z, et al. Using Raman spectroscopy to identify spectral features of and detect hydrogen peroxide—Potential application for Mars exploration. *J Raman Spectr*, 2022, 53: 356–363
- 80 Fu X, Wang A, Krawczynski M J. Characterizing amorphous silicates in extraterrestrial materials: Polymerization effects on Raman and mid-IR spectral features of alkali and alkali earth silicate glasses. *J Geophys Res Planets*, 2017, 122: 839–855
- 81 Liu Y, Wang A. Dehydration of Na-jarosite, ferricopiapite, and rhomboclase at temperatures of 50 and 95 °C: Implications for Martian ferric sulfates. *J Raman Spectr*, 2015, 46: 493–500
- 82 Wang A, Freeman J J, Jolliff B L, et al. Sulfates on Mars: A systematic Raman spectroscopic study of hydration states of magnesium sulfates. *Geochim Cosmochim Acta*, 2006, 70: 6118–6135
- 83 Ling Z C, Wang A. A systematic spectroscopic study of eight hydrous ferric sulfates relevant to Mars. *Icarus*, 2010, 209: 422–433
- 84 Chou I M, Seal I R R, Wang A. The stability of sulfate and hydrated sulfate minerals near ambient conditions and their significance in environmental and planetary sciences. *J Asian Earth Sci*, 2013, 62: 734–758
- 85 Kong W G, Wang A, Freeman J J, et al. A comprehensive spectroscopic study of synthetic  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  and  $\text{Al}^{3+}$  copiapite by Raman, XRD, LIBS, MIR and vis-NIR. *J Raman Spectr*, 2011, 42: 1120–1129
- 86 Shi E, Wang A, Li H, et al. Gamma- $\text{CaSO}_4$  with abnormally high stability from a hyperarid region on earth and from Mars. *JGR Planets*, 2022, 127: e2021JE007108
- 87 Uriarte L M, Dubessy J, Boulet P, et al. Reference Raman spectra of synthesized  $\text{CaCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  solids ( $n = 0, 2, 4, 6$ ). *J Raman Spectr*, 2015, 46: 822–828
- 88 Ventrucci G, Della Ventura G, Gomez M A, et al. High-temperature study of basic ferric sulfate,  $\text{FeOHSO}_4$ . *Phys Chem Miner*, 2020, 47: 43
- 89 Chio C H, Sharma S K, Muenow D W. Micro-Raman studies of gypsum in the temperature range between 9 K and 373 K. *Am Miner*, 2004, 89: 390–395
- 90 Nikolakakos G, Whiteway J A. Laboratory investigation of perchlorate deliquescence at the surface of Mars with a Raman scattering lidar. *Geophys Res Lett*, 2015, 42: 7899–7906
- 91 Mason D P, Elwood Madden M E. Raman spectroscopy of high salinity brines and ices. *Icarus*, 2022, 372: 114759
- 92 Fu X, Jia L, Wang A, et al. Thermal stability of akaganeite and its desiccation process under conditions relevant to Mars. *Icarus*, 2020, 336: 113435
- 93 Wang A, Kuebler K, Jolliff B, et al. Mineralogy of a Martian meteorite as determined by Raman spectroscopy. *J Raman Spectr*, 2004, 35: 504–514
- 94 Wang A, Kuebler K E, Jolliff B L, et al. Raman spectroscopy of Fe-Ti-Cr-oxides, case study: Martian meteorite EETA79001. *Am Miner*, 2004, 89: 665–680
- 95 Steele A, Fries M D, Amundsen H E F, et al. Comprehensive imaging and Raman spectroscopy of carbonate globules from Martian meteorite ALH 84001 and a terrestrial analogue from Svalbard. *Meteorit Planet Sci*, 2007, 42: 1549–1566
- 96 Ling Z, Wang A. Spatial distributions of secondary minerals in the Martian meteorite MIL 03346,168 determined by Raman spectroscopic imaging. *J Geophys Res Planets*, 2015, 120: 1141–1159
- 97 Cao H, Chen J, Fu X, et al. Raman spectroscopic and geochemical studies of primary and secondary minerals in Martian meteorite Northwest Africa 10720. *J Raman Spectr*, 2022, 53: 420–434
- 98 Bhartia R, Beegle L W, DeFlores L, et al. Perseverance’s scanning habitable environments with Raman and luminescence for organics and chemicals (SHERLOC) investigation. *Space Sci Rev*, 2021, 217: 58
- 99 Corpolongo A, Jakubek R S, Burton A S, et al. SHERLOC Raman mineral class detections of the Mars 2020 crater floor campaign. *JGR Planets*, 2023, 128: e2022JE007455
- 100 Scheller E L, Razzell Hollis J, Cardarelli E L, et al. Aqueous alteration processes in Jezero crater, Mars—Implications for organic geochemistry. *Science*, 2022, 378: 1105–1110
- 101 Maurice S, Wiens R C, Bernardi P, et al. The SuperCam instrument suite on the Mars 2020 Rover: Science objectives and mast-unit description. *Space Sci Rev*, 2018, 217: 47
- 102 Wiens R C, Maurice S, Robinson S H, et al. The SuperCam instrument suite on the NASA Mars 2020 rover: Body unit and combined system tests. *Space Sci Rev*, 2021, 217: 4
- 103 Wiens R C, Udry A, Beyssac O, et al. Compositionally and density stratified igneous terrain in Jezero crater, Mars. *Sci Adv*, 2022, 8: eabo3399
- 104 Acosta-Maeda I E, Kelly E M, Comellas J, et al. Analysis of Mars olivines with the Raman spectrometer in the Perseverance rover SuperCam instrument. In: 54th Lunar & Planetary Science Conference, 2023, 2806: 2689



- 105 Lopez-Reyes G, Nachon M, Veneranda M, et al. Anhydrite detections by Raman spectroscopy with SuperCam at the Jezero delta, Mars. In: 54th Lunar & Planetary Science Conference, 2023, 2806: 1721
- 106 Dehouck E, Forni O, Quantin-Nataf C, et al. Overview of the bedrock geochemistry and mineralogy observed by SuperCam during Perseverance's delta front campaign. In: 54th Lunar & Planetary Science Conference, 2023, 2806: 2862
- 107 Nachon M, Lopez-Reyes G, Meslin P Y, et al. Light-toned veins and material in Jezero crater, Mars, as seen *in-situ* via NASA's Perseverance rover (Mars 2020 mission): Stratigraphic distribution and compositional results from the supercam instrument. In: 54th Lunar & Planetary Science Conference, 2023, 2806: 2673
- 108 Clavé E, Benzerara K, Meslin P, et al. Carbonate detection with SuperCam in igneous rocks on the floor of Jezero crater, Mars. *JGR Planets*, 2023, 128: e2022JE007463
- 109 Rull F, Maurice S, Hutchinson I, et al. The Raman laser spectrometer for the ExoMars Rover Mission to Mars. *Astrobiology*, 2017, 17: 627–654
- 110 Cho Y, Böttger U, Rull F, et al. *In situ* science on Phobos with the Raman spectrometer for MMX (RAX): Preliminary design and feasibility of Raman measurements. *Earth Planets Space*, 2021, 73: 232
- 111 Chou I M, Wang A. Application of laser Raman micro-analyses to Earth and planetary materials. *J Asian Earth Sci*, 2017, 145: 309–333
- 112 Prochazka D, Mazura M, Samek O, et al. Combination of laser-induced breakdown spectroscopy and Raman spectroscopy for multivariate classification of bacteria. *Spectrochim Acta Part B-Atomic Spectr*, 2018, 139: 6–12
- 113 Hand K P, Phillips C B, Murray A, et al. Science goals and mission architecture of the Europa lander mission concept. *Planet Sci J*, 2022, 3: 22

Summary for “拉曼光谱技术在深空探测中的应用评述”

# Applications of Raman spectroscopy technology in deep space exploration: A review

Ping Liu, Xiaobin Qi, Yiheng Liu, Xiaoyu Wang, Changqin Liu, Yanqing Xin, Ayang Xiao, Jiang Zhang & Zongcheng Ling\*

*Shandong Key Laboratory of Optical Astronomy and Solar-Terrestrial Environment, Institute of Space Sciences, School of Space Science and Physics, Shandong University, Weihai 264209, China*

\* Corresponding author, E-mail: [zcling@sdu.edu.cn](mailto:zcling@sdu.edu.cn)

Raman spectroscopy acquires the molecular vibration spectra formed by non-elastic scattering of photons generated by laser excited materials. As “fingerprint” spectra of minerals and organic matters identification, Raman spectroscopy has been widely applied in the study of terrestrial and extraterrestrial samples, effectively obtaining key information such as mineral types, mineral chemistry, spatial distribution, rock and ore genesis, etc. It can accurately identify various minerals such as sulfates, chloride salts, layered silicates, and oxides in different hydration states, distinguish the differences in lattice structures between high-pressure phase minerals and low-pressure phase minerals. It can also describe the relationship between the stability and phase transition modes of various altered minerals and environmental parameters, and constrain the detection and identification of specific mineral phases on planetary surfaces based on the ground spectral libraries. In deep space exploration missions, Raman spectroscopy uses active laser excitation to obtain spectra, which has unique advantages in spectral signal acquisition and can effectively break through the constraints of planetary illumination conditions. Therefore, it is recommended for important exploration missions such as the Moon, Mars, asteroids, Venus, and ice satellites. China’s Chang’e-7 mission will also be equipped with a Raman spectrometer to conduct *in situ* material composition detection in the southern region of the Moon. This review mainly discusses the main research progress of Raman spectroscopy in the field of planetary science and deep space exploration from the basic principles of Raman spectroscopy, research applications of extraterrestrial samples, and deep space exploration applications of Raman spectroscopy.

In the basic physical principles of Raman spectroscopy, this review briefly introduces the principle and necessary conditions for the generation of Raman scattering light, provides an expression for the intensity of Raman scattering light, and lists the commonly used analytical methods in Raman spectroscopy quantification. At the end of the chapter, the schematic diagram of the Raman spectrometer and the application fields of Raman spectroscopy technology are also presented. In the application of extraterrestrial sample research, this review introduces the detailed research work on lunar soil, lunar meteorites, and Martian meteorite samples using Raman spectroscopy technology. By characterizing their mineral types, mineral patterns, mineral chemistry, and even impact history, the geological history of the samples can be understood. Raman spectroscopy technology can also monitor the mineral phase changes of minerals under different environmental parameters such as temperature and humidity, study the stable field, phase transition path, and dehydration process of minerals, in order to explore the environmental conditions during mineral formation. In this section, the Raman spectral and fingerprint characteristics of the main components are also summarized, serving the interpretation of Raman spectral data in subsequent engineering exploration missions. In the chapter on the application of Raman spectroscopy in deep space exploration, the scientific objectives, performance indicators, and instrument configurations of four main Raman spectrometer payloads (SHERLOC, SuperCam, RLS, RAX) are introduced. The limitations of Raman spectroscopy in deep space exploration are summarized, and the difficulties and challenges of Raman spectroscopy bringing to engineering exploration tasks are discussed in detail, focusing on the weak intensity of Raman scattering signals and fluorescence interference. At the end of the review, the future development trend of Raman spectroscopy technology in deep space exploration applications is also prospected, in order to provide useful references for future research and application of related payloads.

**mineral components, Moon, Mars, extraterrestrial samples, Raman spectroscopy, payload**

doi: [10.1360/TB-2023-0421](https://doi.org/10.1360/TB-2023-0421)