

深空探测拉曼光谱技术研究进展

赵意意^{1,2},薛彬^{1,2},黄帅东^{1,2},谢新梅^{1,2},杨建峰^{1,2*} ¹中国科学院西安光学精密机械研究所,陕西西安710119; ²中国科学院大学,北京100049

摘要 拉曼光谱是一种新型且强大的月球与深空探测工具。介绍了深空拉曼光谱技术的原理及技术特点,梳理了国际 上深空拉曼光谱技术的发展现状,介绍了目前国际上在研/在轨的5台拉曼光谱载荷的设计情况。在此基础上,对深空探 测拉曼光谱技术的关键问题进行了分析总结,对该技术的下一步发展进行了展望。

关键词 光学设计;光谱测量;拉曼光谱;月球与深空探测;激光光谱;光栅光谱仪 中图分类号 O433.1 **文献标志码** A

DOI: 10.3788/AOS221968

1引言

探测天体表面物质的成分,一直以来都是月球与 深空探测领域的重要研究内容^[1]。目前对天体表面物 质成分探测的主要手段为可见近红外光谱技术,包括 美国LCROSS 探测器上的 NSP-1 红外光谱仪^[2]、中国 探月工程嫦娥号中的红外光谱仪[3]、中国火星探测天 问一号任务中的多光谱相机^[4]等,这些载荷都取得了 一定的成果。鉴于天体表面物质种类繁多,在关注其 化学特性的同时还要关注其含量,目前的单一载荷很 难兼顾这些需求,需要发展新型的科学载荷技术^[1]。 在过去的20年里,拉曼光谱作为一种月球与深空探测 工具的潜力得到了深入的探索发掘^[5]。拉曼光谱具有 无需制备样品、分析快速无损、分子信息识别明确等优 点,非常适用于天体表面原位测量。相比于可见近红 外光谱技术,拉曼光谱技术在天体表面物质探测上具 有独特的优势:1)拉曼谱峰清晰尖锐且不存在互相重 叠的情况,有利于矿物质鉴别,尤其适用于混合矿物的 组成成分及含量测量[6];2)不仅易于鉴别长石类矿物, 也可探测其他不含铁的矿物^[7];3)可同时探测无机物、 含水矿物及有机物^[8]。因此,拉曼光谱是一种具有重 要应用价值及巨大潜力的天体表面物质探测手段,可 与传统可见近红外光谱等技术优势互补。

自1987年第一台商业化激光拉曼光谱仪问世以 来,拉曼光谱作为一种强大的光谱分析技术,已被广泛 应用于各种物质分析领域,如生物技术、矿物学、环境 监测、食品饮料、法医学、医学和临床化学、诊断学、药 学、材料科学、表面分析等^[9]。1995年 Wang 等^[10]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,科学家们相继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,先后提出了光学探头 式近距探测拉曼、远程拉曼、时间分辨拉曼等探测系 统^[11-13]。在美国火星漫游者任务和中国天问一号任务 中,拉曼光谱仪都曾被选为潜在载荷,但最终由于技术 成熟度低未能被应用^[14]。激光、电荷耦合器件和其他 仪器组件的小型化,使得拉曼光谱技术应用于深空探 测成为现实,2020年美国发射的毅力号火星探测器上 搭载了两台拉曼光谱载荷(SuperCam和 SHERLOC)^[15-16]。

本文介绍了深空拉曼光谱技术的原理及技术特 点,梳理了国际上深空拉曼光谱技术的发展脉络、最新 进展及未来规划。在此基础上,结合人类深空探索活 动的各类需求,对深空探测拉曼光谱技术的关键问题 进行了分析总结,对该技术的下一步发展趋势进行了 展望。

2 深空拉曼光谱技术概述

2.1 拉曼光谱技术原理

拉曼光谱技术的原理基础为拉曼散射,当一定频 率的激光照射样品时,一部分入射光子与样品分子之 间发生非弹性碰撞,产生能量转移,导致散射波长与入 射波长产生偏移,如图1所示。拉曼散射产生的能量 转移对应于分子转动或振动能级跃迁,这是由分子振 动或转动时的极化率变化引起的。因此,不同物质的 拉曼光谱具有唯一性,波峰窄且不重叠,也被称为"指 纹"谱。拉曼光谱的强度与物质浓度成线性关系,可对

收稿日期: 2022-11-11; 修回日期: 2022-12-07; 录用日期: 2023-01-03; 网络首发日期: 2023-02-07

基金项目:国家重大科技专项探月工程、国家自然科学基金(11941002)

通信作者: *yangjf@opt.ac.cn

物质或混合物质不同组分进行浓度探测,因此除了可 实现对物质结构、成分等定性分析外,拉曼光谱也具有 定量分析的能力。



图 1 拉曼散射原理 Fig. 1 Principle of Raman scattering

拉曼光谱仪一般由前置光学系统、激光器和光谱 仪三部分组成,如图2所示。前置光学系统的作用是 聚焦激光和收集拉曼散射光,激光器的作用是提供高 功率激发光来产生拉曼散射,光谱仪的作用是获取前 置光学系统收集的拉曼散射光的光谱信息。



图 2 拉曼光谱仪的结构组成 Fig. 2 Composition diagram of Raman spectrometer

2.2 深空探测拉曼光谱技术的难点及主要技术形式

深空拉曼光谱技术的主要目标物为行星表面存在 的岩石、土壤以及可能存在的水冰、有机物等。岩石和 土壤的拉曼信号非常弱,约为激光瑞利散射的10⁻⁸量 级。由于深空中荧光的散射截面约是拉曼散射的10⁵ 倍,因此拉曼光谱探测还需要克服荧光的影响。

显微探测和远程探测是深空拉曼光谱的两种主要 工作模式。在显微探测中,一般采用连续激光和CCD 探测器,工作距离在几毫米到数十毫米量级,通常在舱 内或巡视器底部工作,以消除太阳光的影响。

远程探测的工作距离达到米量级,需要克服太阳 光等杂光的干扰;远距离信号接收角较小,加剧了对本 就微弱的拉曼信号的获取难度。针对这两个难点,研 究人员基本采用时间门控ICCD和脉冲激光器搭配使 用的解决方案。ICCD由像增强器和CCD探测器组 成,其中,像增强器由光电阴极、微通道板(MCP)和荧

第 43 卷 第 8 期/2023 年 4 月/光学学报

光屏构成,如图3所示。像增强器通过将光信号转化 为电信号并放大,随后转化为光信号耦合至CCD上, 从而实现光信号的间接放大。像增强器除了可以放大 光信号外,其光电阴极的响应时间极短(皮秒量级),也 可作为一个超快快门,利用拉曼信号与荧光信号的产 生特性,使得大幅减弱杂光的影响成为可能。



图 3 ICCD 原理 Fig. 3 Principle of ICCD

当激光照射到样品上时,拉曼光几乎在激光抵达 样品表面的同时产生,寿命一般在1~10 ps,而荧光的 出现比拉曼光延迟几纳秒甚至更长,寿命一般在纳秒 量级,如图4所示。因此采用超短(1~3 ns)脉冲激光 和具有电子快门的 ICCD探测器,可以只获得与激光 伴生的拉曼信号而阻拦大部分延迟产生的荧光以及恒 定存在的太阳光信号,从而将拉曼光谱信号从荧光和 太阳光背景中提取出来,达到抑制杂光干扰的目的。 像增强器可以放大拉曼信号,并通过 CCD长曝光、多 次积分累加实现信号的进一步增强以及信噪比的提 高,达到弱信号探测的目的。



图 4 拉曼光谱信号的时序关系图 Fig. 4 Time sequence diagram of Raman spectral signal

光谱仪也是深空拉曼光谱探测的难点之一,其要 求体积小、光谱分辨率高。在航天设备严格的体积、质 量限制下,深空拉曼光谱载荷普遍选用小型光谱仪。 为了准确分辨不同的被测物质,科学任务对系统的光 谱分辨率要求很高。例如在月球、火星普遍分布的辉 石和橄榄石的特征双峰相差20 cm⁻¹,这就要求拉曼光

谱仪的光谱分辨率需要达到 10~20 cm⁻¹。该分辨率 在 532 nm 激发激光的情况下换算成波长分辨率为 0. 3~0.6 nm。许多类型的光谱仪中通常选取小型体 全息光栅透射光谱仪结构,主要原因为:1)体全息光栅 在 100~200 nm 光谱宽度内具有很高的衍射效率; 2)透射光谱仪具有比反射式车尔尼-特纳结构更小的 F数。

3 拉曼光谱载荷发展现状

3.1 发展现状分析

深空探测拉曼光谱技术的发展大致分为以下3个 阶段。

1)1995-2003年,理论研究时期

1995年Wang等^[10]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,并在实验中成功获取 月球表面常见硅酸盐物质中斜长岩、辉石、橄榄石等的 拉曼光谱曲线,拉曼光谱技术在深空探测领域逐渐受 到科学家们的关注,多项研究提出将拉曼光谱技术应 用于月球、火星、金星、木卫二等地外天体探测的 设想^[10-12]。

2)2003-2020年,原理验证及装置试制时期

2003年, Wang 等^[12]研制出微型拉曼光谱仪 MMRS,但该系统存在缺陷,不能探测到橄榄石和其 他一些拉曼散射截面较小的矿物,并且只能在暗室环 境下工作。2016年,该课题组开发了应用于金星探测 任务的微型拉曼光谱仪CIRS。CIRS由MMRS发展 而来,去除了光学头连接之间的光纤,以提高信号接收 效率^[14],除此之外两者有几乎相同的光学结构。

在此期间,远程拉曼光谱仪被提出并进行了实验

第 43 卷 第 8 期/2023 年 4 月/光学学报

验证。2005年,Sharma等^[17]提出将小型拉曼光谱仪与 卡塞格林望远镜结合以实现火星表面物质的远距离探 测,最终在8.5m距离成功得到石英、斜长石、透闪石、 方解石、石膏、重晶石的拉曼光谱,验证了运用小型远 程拉曼光谱仪探测行星表面物质的可行性。此后基于 ICCD的时间分辨拉曼光谱技术应用于远程拉曼光谱 探测,使得探测距离不断增加,多个团队将远程拉曼光 谱的探测距离逐渐增大到1752 m^[18-23]。

深空紫外拉曼光谱技术方面的研究也取得了一定 成果。2017年美国阿肯色州立大学的Hufziger等^[24]研 制了一台深紫外拉曼成像光谱仪,实现了2.3 m处 PETN(季戊四醇四硝酸酯)和AN(硝酸铵)的拉曼成 像探测。2019年,Retherford等^[25]创建了一种带有积 分腔的深紫外、可见光双激光式集成拉曼系统,旨在探 测分析月尘、表面岩石。该方法避免了背景光干扰,并 将目标物的信号强度提高了6倍。

3)2020年至今,拉曼光谱技术在深空探测领域的 应用时期

经过多年的原理验证及装置试制,各国已经或计 划将拉曼光谱仪加入深空探测的有效载荷队列。2020 年美国 NASA 发射的火星探测器"毅力号"上搭载了 两台拉曼光谱仪 SHERLOC 和 SuperCam;欧空局多 次延期发射的火星探测器 ExoMars上也预备搭载一 台拉曼光谱仪 RLS;日本用于火卫一探测的探测器 MMX上同样搭载了拉曼光谱仪 RAX;中国嫦娥七号 月球探测任务也规划了拉曼光谱仪载荷。目前已有报 道的国际上在研/在轨的拉曼光谱载荷仅有以上5台。 表1为上述拉曼光谱仪载荷的参数对比,详细的比较 与分析将在下文展开。

Instrument	RLS ^[26-29]	$RAX^{[30-31]}$	SHERLOC ^[16, 32]	SuperCam ^[15, 33-35]	Raman spectrometer
Platform	ExoMars (2023)	JAXA MMX (2023)	Perseverance rover (2020)		Chang'e-7 (2026)
Excitation wavelength	532 nm	532 nm	248.6 nm	532 nm	532 nm
Continuity of laser	Continuous	Continuous	Continuous	Pulse	Pulse
Spectral range	$2003800~\text{cm}^{-1}$	$105-4000 \text{ cm}^{-1}$	$800-4000 \text{ cm}^{-1}$	$105\text{-}4000~{\rm cm}^{-1}$	$300-6000 \text{ cm}^{-1}$
Spectral resolution	$6-8 \text{ cm}^{-1}$	10 cm^{-1}	0. 269 nm	$\leqslant 12~{\rm cm}^{-1}$	$\leqslant 10 \text{ cm}^{-1}$
Work environment	In the cabin	Under the rover	On the robotic arm	On the mast	On the rover
Measuring range	Close distance	78 mm	48 mm	7-12 m	1.2-3.0 m
Spot diameter	50 µm	50 µm	120 μm	5.2-8.9 mm	<0.5 mm
Mass	2.4 kg	1.4 kg	4.72 kg	10.8 kg	\leqslant 6 kg
Power consumption	20-30 W	/	48.8 W	≥56.9 W	\leqslant 50 W

表1 5台典型拉曼光谱仪载荷的参数对比 Table 1 Parameter comparison of five typical Raman spectrometer payloads

3.2 典型的拉曼光谱仪载荷

3.2.1 RLS

RLS(Raman Laser Spectrometer)是欧空局火星 探测任务ExoMars中的有效载荷之一,原计划于2023 年开展探测任务。RLS位于ExoMars火星漫游车的 舱内,对钻头取样的岩矿粉末进行近距离拉曼光谱探测,并采用"光漂白"方法通过长时间照射样品来降低样品的荧光噪声。

1) 科学目标

RLS的科学目标包括:探测水参与产生过程的矿

物相;探测火成岩矿物及其蚀变产物;寻找并识别有机 化合物。通过以上矿物与生物活动指标来表征火星化 学环境,寻找生命存在的迹象。

2) 性能指标

RLS 采用 532 nm 可见光激光器,光谱范围为 200~3800 cm⁻¹,激光光斑尺寸为 50 μm,光谱分辨率 为 6~8 cm⁻¹,光谱位置精度为1 cm⁻¹。RLS具有对焦 功能,对焦范围为±1 mm,分辨率达到2 μm。

3) 可探测的主要目标物

研制人员在模拟火星环境下测试了 RLS 的性能, 证明 RLS 在火星模拟环境下测得的方解石、霰石和重 晶石的拉曼光谱峰位与已知参考光谱一致。

4) 仪器构型

RLS是由西班牙、法国、德国和英国联合开发的 光学探头式拉曼光谱系统。如图5所示,其主要由4个 模块构成:仪器控制和激发单元(ICEU)、内部光学头 (iOH)、光谱仪单元(SPU)和其他软件控制等部分,各 部分间由电缆和光纤束连接。激光器位于ICEU中, 随着激光(通过激发光纤)从ICEU的泵浦二极管出 射,经iOH准直,聚焦到样品表面。获得的拉曼信号 经过分光装置,由iOH聚焦到接收光纤上并传送到 SPU。SPU采用透射式衍射光栅使拉曼信号发生色 散并最终聚焦到CCD上。CCD获得的图像被发送到 ICEU的电子学单元中,并由处理器电子设备进行处 理,最后发送至数据库。

SPU光谱仪单元是一台透射式光栅光谱仪,如图6所示,光学结构主要包括:①准直系统——由4块



图 5 RLS 的仪器组成^[26] Fig. 5 Instrument composition of the RLS^[26]

透镜组成,将来自光纤的发散光准直成平行光入射到 光栅上;②光栅组——采用体相位全息光栅实现分光; ③聚焦系统——由4块透镜组成,将色散开的各波长 单色光聚焦在CCD上;④焦面——一块具有温度控制 功能的CCD焦面。

iOH内部光学头主要由光学部分、自动对焦系统、 机械结构和温控部分组成。iOH的主要功能有:①将 激发光聚焦在粉末样品表面;②收集拉曼散射光并聚 焦在光纤处;③使用滤光片滤除荧光信号。自动对焦 系统由一个步进式马达控制,可以达到微米量级的定 位。iOH的材料主要为钛合金,整体及局部结构如 图7所示。



图 6 SPU 光学结构及实物照片^[26]。(a) 光学结构;(b)实物照片 Fig. 6 Optical structure and photo of the SPU^[26]. (a) Optical structure; (b) object photo

ICEU仪器控制和激发单元内的激光器是半导体 泵浦固体激光器,激发波长为531.45 nm。该激光器 的主要指标如下:①输出功率为40 mW;②波长稳定 性优于±0.05 nm;③激光半峰全宽优于0.03 nm。 3.2.2 RAX

RAX(Raman Spectrometer for MMX)是日本宇宙 航空研究开发机构(JAXA)开展的火星卫星探测任务 (MMX)中的有效载荷之一,计划于2024年发射。 RAX是一种小型化、轻便性的拉曼光谱仪,能很好地 满足 MMX 巡视器的小体积要求,通过探测火卫一表面的矿物组成和多相性,有望最大限度发挥样品返回的科学价值。

1)科学目标

RAX的科学目标是识别火卫一表面无水硅酸盐、 碳酸盐、含水矿物等的组成,阐明火星卫星的起源,并 对太阳系行星形成与物质输运过程进行约束。从火星 卫星的角度,解释火星-卫星系统过渡的驱动机制,为 人们了解火星演化史提供新的途径。



图 7 内部光学头光学结构及实物照片^[29]。(a)光学结构;(b)实物照片 Fig. 7 Optical structure and photo of the iOH^[29]. (a) Optical structure; (b) object photo

2)性能指标

整个 RAX 仪器的体积约为 81 mm×125 mm× 98 mm,质量约为1.4 kg,模型如图 8所示。RAX采用 532 nm的可见光激光器,光谱范围为105~4000 cm⁻¹, 激光光斑直径设计为 50 μ m,1500 cm⁻¹附近的光谱分 辨率为 6 cm⁻¹,4000 cm⁻¹附近的光谱分辨率为 10 cm⁻¹,工作距离为(79±2) mm。

3)可探测的主要目标物

研制人员利用 RAX 拉曼光谱仪原理样机对火卫 一表面存在的矿物进行检测,实验结果表明可检测的 矿物包括镁橄榄石、石英、碳酸盐(方解石、菱镁矿)。 此外,在含水矿物石膏与水镁石中成功检测出与 OH⁻⁻ 有关的拉曼特征峰。

4)仪器构型

RAX是由德国、西班牙和日本共同开发的光学探



图 8 RAX的模型^[31] Fig. 8 Model of the RAX^[31]

头式拉曼光谱系统,系统原理图如图9所示。系统可 分为3个单元:激光组件(RLA)、自动对焦组件(AFS) 和光谱仪组件(RSM)。





激光组件通过纤芯直径为20 µm、数值孔径为0.2 的多模光纤向激光准直器发射532 nm连续激光,激光 的最大功率为35 mW。准直后得到直径为11 mm的 激光束,通过AFS聚焦到火卫一表面,聚焦后光斑直 径为50 µm。

AFS的原理模型及实物如图 10 所示,由物镜及控 制物镜上下移动的步进电机组成,整体质量为 223 g, 其中物镜质量为 129 g,物镜焦距为 50 mm,工作距离 为(79±2) mm,数值孔径为0.22,在532~680 nm 波 段内的光学透过率大于94%,波前误差均方根小于 0.1λ。AFS 对焦方式分为粗调焦和细调焦。粗调焦 由漫游车腿升降调节工作距离与AFS 协同工作实现, 通过 AFS 入瞳处的 LED 进行照明。粗调焦后,根据 光敏二极管测量的后向散射光强信息进行细调焦。细 调焦的运动方式由总行程为1.33 mm 的步进电机控 制,共400步,步长为3.3 μm。



图 10 AFS 原理模型及实物图^[30]。(a)设计模型;(b)实物照片 Fig. 10 Design model and photo of the AFS^[30]. (a) Design model; (b) object photo

拉曼散射光由 AFS 收集准直,并进入光谱仪组件。在光谱仪组件内部安装了一系列光学元件,二向 色镜透过激光并将更长波长的拉曼光反射到光谱仪 中,其对 532 nm 激光的透过率大于 93%。利用长波通 边缘滤光片阻止 532 nm 的瑞利散射光进入光谱仪,滤 光片在 532 nm 处的截止深度大于 OD6,对大于 535.4 nm 的拉曼散射光的透过率大于 93%。使用聚 焦镜组(焦距为 100 mm)将拉曼光聚焦到 50 μm 狭缝 上,准直镜组(焦距为 100 mm)将狭缝像准直并通过刻 线密度为 1200 g/mm 的透射光栅发生色散,最后利用 CMOS 传感器通过成像物镜(焦距为 50 mm)获取狭 缝的像,并将二维图像积分生成一维光谱,其中 CMOS 像元数为 2048×2048,像素尺寸为5.5 μm。

3.2.3 SHERLOC

NASA Mars 2020火星探测任务载荷于 2020年7 月发射, Mars 2020携带了光谱探测载荷 SHERLOC (Scanning Habitable Environments with Raman & Luminescence for Organics & Chemicals),该载荷被安 装在毅力号火星车的机械臂末端转台上,是一台近距 离工作的深紫外荧光和共振拉曼光谱仪。SHERLOC 能够对火星表面的有机物和矿物进行非接触、高空间 分辨率、高灵敏度的探测。

1)科学目标

SHERLOC的科学目标是评估探测地的可居住性 潜力和水历史,评估生命所需的关键元素(C、H、N、O、 P、S等)和能源的可用性,确定火星岩石中是否存在潜 在的生物特征,并提供有机物和矿物分析以供选择样品缓存。

2)性能指标

SHERLOC 装在机械臂上,采用 248.6 nm 的激光 器激发光谱,使荧光和拉曼光谱分离,其中 254~ 274 nm 为拉曼光谱谱段(对应 855~3728 cm⁻¹),275~ 354 nm 为荧光光谱谱段,光谱分辨率为 0.269 nm。 SHERLOC 的工作距离为 48 mm,自动对焦调节范围 为±8.35 mm,对焦精度为 34 μm;具有可见光成像功 能,空间分辨率为 10.1 μm/pixel。

3)可探测的主要目标物

SHERLOC可获取橄榄石、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光谱和荧光光谱。其可检测到的有机官能团包括C一H、C≡N、C=O和C=C键,可检测到的矿物种类包括碳酸盐、高氯酸盐、硫酸盐和叶根硅酸盐。 SHERLOC在模拟火星压力(氮气环境)及温度下对火星陨石 SaU008单个位置进行探测^[16],结果如图 11所示。结果显示,自聚焦单元(ACI)的成像分辨率达到10.1 µm/pixel,同时获得的 DUV 荧光图凸显了样品中有机物的空间异质性,所得拉曼光谱证明了橄榄石、辉石的存在,并得到有机物的G峰和D峰,且有水合作用及氢氧根离子的迹象。

4)仪器构型

SHERLOC采用光学探头式拉曼光谱系统,其组成如图 12 所示。SHERLOC可分为6个单元:紫外激

第 43 卷 第 8 期/2023 年 4 月/光学学报



图 11 在模拟火星环境下的火星陨石 SaU008 探测结果^[16]。(a)可见光图像;(b)荧光图像;(c)拉曼光谱 Fig. 11 Detection results of the Martian meteorite SaU008 in a simulated Martian environment^[16]. (a) Visible light image; (b) fluorescence map; (c) Raman spectroscopy

光及整形单元、前置光学单元、ACI、光谱仪单元、场景 成像单元以及广角地形传感器(WATSON)。 WATSON继承了好奇号火星车的手持光学成像仪 (MAHLI),为ACI提供大视场。ACI使深紫外激光实 现近距离自聚焦调节,并记录聚焦点的荧光、拉曼光谱 和周围的可见光图像。

SHERLOC 的光学原理图如图 13 所示。 SHERLOC 选用 NeCu 激光器,该激光器可发射 248.6 nm、252.9 nm 及其他更长波长的激光,经三片 长通滤光片对激光进行纯化(滤光片的透过率为 97%,且对小于251 nm光的反射率为99.995%),后经 BS分束,一小部分用于监测激光功率,其他进行准直 扩束。

准直扩束后的激光经反射镜、激光滤光片和扫描



图 12 SHERLOC 组成^[16] Fig. 12 SHERLOC composition diagram^[16]





图 13 SHERLOC 光学原理图^[16] Fig. 13 Schematic of SHERLOC optical system^[16]

第 43 卷 第 8 期/2023 年 4 月/光学学报

包含4块镜片,前端有蓝宝石玻璃窗口保护。ACI的 工作距离为48 mm,F数为3.8,可在±8.35 mm范围 对焦,对焦精度达到34 µm,对焦过程由步进电机控 制,其景深为±250 µm,视场范围为16.16 mm× 12.12 mm,在最佳对焦位置处20 cycle/mm的MTF 为0.75,最佳对焦位置±250 µm处的MTF为0.3。 ACI外部有2个365 nm波长的紫外LED和4个白光 LED,同时有非透明防尘罩,在防尘罩里有AlGaN内 定标样品以供在轨定标。激光散射光由ACI共光路 收集,经过激光滤光片滤除掉瑞利散射光后,经长波通 滤光片将其反射进入光谱仪内。

SHERLOC 使用反射式光谱仪,狭缝尺寸为 100 μm×200 μm,反射光栅的刻线密度为 4200 g/mm,一级衍射效率为60%。零级衍射光也被 收集,在减少杂光干扰的同时也可进行仪器对准。一 级衍射光最终聚焦到像素规模为512×2048的光谱仪 电荷耦合器件(SCCD)上,在SCCD上得到带有弯曲 的光谱,如图14所示。SCCD被分为3个区域:第一区 域为253~274 nm的拉曼光谱区;第二、三区域为小于 354 nm的荧光区。由于拉曼散射光强度远小于荧光 强度,因此对SCCD的第一区域使用高增益档位,第 二、三区域使用低增益档位,以获得整体较为清晰的谱 线。同时,谱段弯曲会导致光谱分辨率下降,为应对此 情况,SCCD被顺时针旋转9°,使得拉曼区光谱聚焦在 最少的像素上。在SCCD前有与光谱形状相同的拦光 光阑,以减弱鬼像和其他光谱仪内部杂散光的影响。





另一部分波长更长的光通过长通滤光片,将500~600 nm的光反射进场景成像单元内。场景成像单元 使用商业镜头,成像在1600 pixel×1200 pixel的黑白 探测器上,能够辅助光谱仪寻找最佳聚焦位置,同时将 光谱与物质表面图像关联,可提供高分辨率物质组分 分布图。但场景成像单元的视场受限,需要 WATSON为其提供大视场。ACI成像系统与 WATSON的联用可以将光谱数据与目标位置及周边 环境信息联系起来,甚至与在轨图像关联,从而将各载 荷的数据串联起来。

3.2.4 SuperCam

Mars 2020 火星 探测 任务 搭载的 另一台 仪器 SuperCam 可同时获得可见近红外光谱、远程拉曼和荧 光光谱与 LIBS 光谱,其中远程拉曼光谱补充了火星 车就位拉曼 SHERLOC 的探测数据。

1)科学目标

SuperCam 远程拉曼的科学目标是识别初级和次级矿物(硫酸盐、碳酸盐、水合硅酸盐等)以完善LIBS数据,了解沉积物来源以及后续有水参与的反应过程(例如风化),从C、N、O和H之间的各种分子振动中识别有机分子以发现有机物和生物特征,获得挥发分(水合和卤素)所在环境的变化。

2)性能指标

SuperCam 的质量为 10.8 kg,采用 Nd: YAG

532 nm 倍频脉冲激光器,到达目标的光斑直径约为8 mm,激光器产生激光的能量为12 mJ,最终出射激光的能量为9 mJ。使用100 ns时间门控探测器阻止荧光和太阳光等杂光的干扰。SuperCam的工作距离为7~12 m,光谱分辨率优于12 cm⁻¹,光谱范围为105~4000 cm⁻¹,而矿物的光谱主要分布在150~1500 cm⁻¹区域,更高波数的光谱可用于有机物探测。

3) 仪器构型

SuperCam集成多个光谱探测通道,光学结构十分 复杂。图 15为SuperCam的系统原理图。SuperCam 由 3个部分组成,分别是桅杆单元(mast unit)、车体单 元(body unit)和定标板(calibration targets)。

SuperCam激光发射及收集部分如图 16 所示,共3 个波长的激光通过激光发射光学系统出射,这3个波 长分别为 532 nm(绿色光线)、1064 nm(红色光线)以 及连续激光 852 nm(紫色光线)。532 nm激光用于拉 曼光谱激发,1064 nm激光用于激光诱导击穿光谱激 发,852 nm激光用于对焦。望远镜采用施密特-卡塞格 林反射式望远镜,主镜口径为 110 nm,次镜口径为 16 nm,施密特板表面不平整度小于 87 µm,通过次镜 调整望远镜后,聚焦范围大于 1.1 m,甚至无限大。 1064 nm 的激光经过 3 倍小型伽利略望远镜扩束至 10 mm并通过望远镜出射,532 nm激光经小型伽利略 望远镜扩束至 10 mm通过两面反射镜从施密特板后



图 15 SuperCam系统原理图^[15] Fig. 15 Schematic of SuperCam instrument^[15]

出射,852 nm 连续激光在532 nm 激光的伽利略望远镜 与双反射镜系统之间,直接通过双反射镜从施密特板 后出射。532 nm激光最终出射时的能量为9 mJ,光斑 尺寸为8.4 mm×9.3 mm,功率密度为30 kW/mm²。



图 16 激光发射和信号收集光路^[35] Fig. 16 Optical path of laser emission and signal collection^[35]

望远镜收集从目标出射的 245~2600 nm 光(图 16 中蓝色光线),其中 860~1300 nm 的光被二向色镜 (图 16 中#5滤光片)滤除。三片式物镜将部分可见光 聚焦到探测器上,并将剩余通量的光注入分光装置,分 到各个单元,如图 17 所示。1300~2600 nm 的光(图 17 红色光束)通过潜望镜系统进入红外光谱仪,入瞳为 400 μm 直径的针孔,其数值孔径为0.18。245~ 852 nm 的光(图 17 中绿色光束)被聚焦在芯径为 300 μm、数值孔径为0.22的光纤上。其中约25%的 400~650 nm(图 17 中蓝色光束)激光被分至显微成像 单元,852 nm(图17中紫色光束)激光被分至自动聚焦 二极管,拉曼散射光通过光纤进入光谱仪中。

光谱仪组件原理图如图 18 所示,2 块二向色镜分 别将深紫外与紫外光谱分光反射进相应的反射式光谱 仪内,通过532 nm边缘滤光片将拉曼信号耦合到透射 式光谱仪。透射式光谱仪的光路如图 19 所示。狭缝 宽度为 28.7 μm,经准直镜准直后被二向色镜分光, 720~850 nm 红光经 2 块二向色镜反射后通过红光谱 段光栅分光,530~700 nm 绿橙光直接通过二向色镜 进入绿-橙复合光栅分光,最终三段光谱同时成像在



图 17 分光组件^[35] Fig. 17 Beam splitter assembly^[35]

第 43 卷 第 8 期/2023 年 4 月/光学学报

ICCD上,如图20所示。

3.2.5 嫦娥七号拉曼光谱仪

嫦娥七号是中国对月球的地形地貌、物质成分、空间环境进行综合探测任务的探测器,预计2026年前后 发射,将开展月球南极的环境与资源勘查。拉曼光谱 仪是嫦娥七号的规划载荷,将安装在嫦娥七号巡视 器上。

1) 科学目标

嫦娥七号拉曼光谱仪的科学目标是获取巡视区月 岩和月壤的拉曼光谱数据,为分析月表元素和矿物组 成及分布规律等提供科学依据。

2) 性能指标

嫦娥七号拉曼光谱仪采用 532 nm 的可见光激光器,光谱范围为 300~6000 cm⁻¹,光谱分辨率优于 10 cm⁻¹,拉曼光谱仪的单点视场小于1 mrad。嫦娥七号拉曼光谱仪的工作距离为1.2~3.0 m,同时具有自动对焦功能。嫦娥七号拉曼光谱仪还具有显微成像功



图 18 光谱仪分光原理图^[15] Fig. 18 Diagram of splitting different wavelengths into different spectroscopy



图 19 SuperCam 透射光谱仪^[15]。(a)透射光谱仪模型的光线轨迹;(b)透射光谱仪的剖视图

Fig. 19 SuperCam transmission spectrometer^[15]. (a) Ray traces in a model of the transmission spectrometer; (b) cutaway rendering of the transmission spectrometer





能,在2m处的成像分辨率优于110 µm。

3) 可探测的主要目标物

嫦娥七号拉曼光谱仪的原理样机可在太阳光环境 下获取石英、斜长石、橄榄石、普通辉石、低钙辉石、钾 长石等矿物的拉曼光谱。 4) 仪器构型

嫦娥七号拉曼光谱仪的仪器构型如图21所示,仪 器共分两层布局:第一层包括定标样品、指向镜、自动 调焦物镜、分光棱镜、显微成像焦面和目镜;第二层包 括激光器组件和光谱仪组件。





指向镜为一维转动反射镜,由步进电机驱动。自 动调焦物镜采用凸轮结构,通过调焦凸轮使调焦组透 镜沿光轴运动,实现1.2~3.0 m的自动调焦。调焦凸 轮由步进电机驱动,将显微成像的清晰度作为调焦判 据,拉曼光谱狭缝与显微成像焦面共轭。分光棱镜透 过 532~785 nm 的激光和拉曼散射光,反射 420~ 500 nm 的光束进行显微成像,其在 532 nm 处的透过率 优于 99.2%,在 532~785 nm 范围内的平均透过率优 于 99%,420~500 nm 的平均反射率优于 90%。目镜 与调焦物镜共焦面。

激光器采用 532 nm 被动调 Q脉冲激光器,激光谱 宽<0.1 nm,单脉冲能量分档可调,最大单脉冲能量 为 200 µJ,激光重复频率为 100 Hz,脉冲宽度<2 ns。 光谱仪组件的焦平面采用 ICCD 进行探测,ICCD 探测 的最小时间门宽为10 ns。激光器与光谱仪之间采用 同步触发控制,触发精度优于1 ns。

4 深空探测拉曼光谱技术的重要问题 讨论

4.1 信号强度与空间分辨率问题

深空拉曼光谱探测的最大难点是拉曼散射信号 弱,约为瑞利散射信号的10⁻⁹~10⁻⁶。提高拉曼散射信 号强度的方法有两种:一是提高激光光斑的功率密度; 二是增大激光光斑尺寸。当激光光斑的功率密度增加 到一定数值后会烧蚀目标,因此目标样品烧蚀限决定 了激发功率密度的上限,也就限制了拉曼信号的强度。 当激发功率密度达到或接近激光烧蚀限时,增大激光 光斑尺寸可进一步提高激发功率。此时匹配相应大视

场的收集光学系统即可提高拉曼信号的强度,但这种 方法会降低矿物的颗粒识别度,也就是降低系统的空 间分辨率,因此在系统总体指标设计时需要统筹考虑 信号强度与空间分辨率之间的矛盾。一般远程拉曼光 谱仪在测量远距离目标时的拉曼信号很弱,通常会选 择降低空间分辨率来增强信号。美国的SuperCam和 文献[36]都利用了该方法增强信号,其中SuperCam 的激光光斑尺寸为5.2~8.9 mm,文献[36]的小型远 程拉曼光谱仪激光光斑尺寸为5~10 mm。两台仪器 未对激发光聚焦,因而可以通过增大激发功率来增强 拉曼信号,同时能获得较大区域的矿物信息。但该方 法也存在局限性,如空间分辨率低,可能无法识别弱信 号矿物。

对于物质成分含量探测的科学目标来说,单点拉 曼探测很难精准地反演物质组分含量,高空间分辨率 点阵扫描是较好的解决方案。该方法采用小尺寸激光 光斑照射目标,在目标表面上通过摆镜扫描一块区域 的拉曼光谱,统计每个点的物质成分来确定岩石的物 质组分含量。这种方法的缺点是探测时间较长,同时 激光光斑尺寸小,不能采用太高的激光功率,导致拉曼 散射光弱,因此该方法适用于近距离显微拉曼光谱的 探测。

4.2 激发波长问题

在深空探测任务中,拉曼光谱仪激发波长是重要 考虑因素之一。根据瑞利散射定律,拉曼散射强度反 比于波长的四次方,因此激光器波长在很大程度上决 定了所获取的拉曼信号强度,同时对于光学元件的效 率、探测器的量子效率以及光谱分辨率都会产生影响。 拉曼光谱仪比较常见的激发波长有248.6 nm(紫外)、 532 nm(可见)和785 nm(近红外),这3个波段的激发 拉曼光谱各具特点。

248.6 nm 紫外激发光在3个波段中能获取到最强的拉曼散射光。许多有机物在该波段激发时具有 10²~10⁴倍的共振和预共振信号增强,同时根据有机物 荧光光谱特性,使用248.6 nm 的激发光能使有机物荧 光与拉曼光谱信号在谱段上分离,两种光谱信息互不 干扰,可同时获取。然而紫外波段的光学材料稀少,且 拉曼光谱范围窄,相同波数分辨率下需要更高的波长 分辨率,从而增加了色散型光谱仪的设计难度。同时 紫外激光器的单光子能量比有机分子中原子的典型结 合能高,容易损毁目标样品,并且紫外光学器件的成本 高昂,且光学系统对空间辐照更敏感。

在可见光激光波长中,532 nm激光对一般矿物表现出很好的性能,而且还能激发地质历史上保存时间最长的脂质的共振拉曼信号(比正常拉曼信号强3~4个数量级)^[37]。该波段拉曼光谱仪的光学器件及光学系统已经在地面实验室发展得较为成熟,其研究成果易于航天化。并且对于多数物质,利用532 nm激发光,且相比于

第 43 卷 第 8 期/2023 年 4 月/光学学报

248.6 nm 激发光不易损伤样品。在寻找天体上现存 或灭绝生命的迹象这一科学目标中,该波段也存在独 特的优势,能够利用生物分子色素(如类胡萝卜素)的 拉曼光谱共振增强,检测出低浓度的此类分子。但使 用532 nm 激发光时存在的主要问题是,由于大多数样 品的荧光吸收带处于可见光波段,使用532 nm 激发光 时容易受到较强的荧光干扰。

近红外(785 nm)激光器在大部分样品中不会引起荧光,可以较好地平衡荧光效应和光谱分辨率。实验室的研究结果表明,785 nm激发光通常被认为是鉴定各种有机分子的最佳光源,同时具有良好的无机矿物相鉴定性能^[38],在无机和有机样品的探测灵敏度之间实现了良好的平衡,特别是在还原碳检测方面具有良好的灵敏度^[39]。在天体表面对于检测还原碳和宿主基质矿物,如二氧化硅和赤铁矿,利用785 nm激发光获得的拉曼信号强度高于532 nm激发光获得的拉曼信号。利用785 nm激发光进行检测也存在局限性,相较于其他波长,其所获取的大多数物质的拉曼散射强度会降低,在近红外部分的CCD探测器的灵敏度响应也较低,要获得与532 nm激发光相同的光谱质量,需要较长的探测时间。

在深空探测任务中进行拉曼光谱仪总体设计时, 激光波长是主要考虑因素之一。为了确定哪种波长是 最合适的,特别重要的是要考虑不同科学任务的优 先级。

4.3 荧光抑制问题

荧光是影响拉曼光谱探测的主要因素之一。在深 空探测任务中,目标物含有的有机物和过渡金属元素 可能会带来很强的荧光干扰。各国学者提出了多种荧 光抑制方法,其中适用于深空探测环境的主要有红外/ 紫外激发法、门控法、移频激发法和光漂白法。

红外/紫外激发法采用785 nm 近红外或248.6 nm 紫外激光作为激发光源,使拉曼光谱与荧光光谱不重 合,从而降低荧光的影响。

门控法是基于拉曼光与荧光寿命不一致提出的。 采用ICCD或CMOS-SPAD等传感器,仅在拉曼光寿 命内进行曝光探测,可有效抑制荧光。ICCD和 CMOS-SPAD等器件同时还有放大信号的作用,可以 缩短探测时间,提高探测效率。SuperCam和嫦娥七号 拉曼光谱仪都采用了该方法。门控法的使用范围广、 探测效率高,但很依赖像增强和CMOS-SPAD等新型 探测器件。

移频激发法是基于拉曼光谱与荧光光谱对激发波 长的敏感程度不同提出的。在一定波长范围内,荧光 光谱几乎与激发波长无关,而拉曼光谱随激发波长变 化发生移动。移频激发法利用该特征,采用两个或多 个相近波长的激光分别激发目标,对获得的多组光谱 进行差分计算即可滤除荧光背景,仅保留拉曼光谱信 号。该方法的缺点是需要更加复杂的激发光源。

光漂白法采用激光对目标预先照射一段时间,使 荧光分子发生光化学反应来抑制荧光发射,RLS即采 用了该方法。该方法不需要增加仪器的复杂度,但探 测时间长。

4.4 关键器件问题

深空拉曼光谱技术需要多个关键器件的支撑,目前国内在一些关键器件上已能够自足,但像增强器和 光栅这两个重要器件的发展仍然落后。像增强器方 面,国内目前已成功研制出采用S25 阴极的超二代像 增强器,但基于 GaAs 的三代像增强器产品尚未研制 成功。超二代像增强器相比于三代像增强器在光电阴 极效率、空间分辨率等指标上要低很多^[40],而这些指标 对时间分辨拉曼光谱的分辨率、信噪比等有较大影响。 光栅器件方面,国内的反射式光栅产品已发展得较为 成熟,但适用于拉曼光谱仪的体全息相位光栅发展较 慢,目前该光栅产品主要被国外的Wasatch、HORIBA 和KOSI等公司垄断,并且国外还研制了有利于光谱 仪小型化的复合体全息相位光栅。

5 深空探测拉曼光谱技术的发展趋势

5.1 模块化、小型化

深空探测载荷的体积、质量资源非常紧张,这也是 载荷选择的重要依据之一,因此模块化、小型化是深空 探测拉曼光谱技术的重要发展趋势。例如毅力号 SuperCam 的反射式光谱仪继承自好奇号的 化hemCam,SHERLOC的成像组件继承自好奇号的相 机焦面组件。未来深空探测拉曼光谱仪小型化的主要 方向为:光机系统小型化、激光器组件模块化、焦平面 组件模块化等。光机系统小型化的主要途径为:新型 光机材料(如低密度、低膨胀的碳纤维复合材料)、先进 光机加工手段(如自由曲面光学加工)、多波段复合光 栅。激光器组件以半导体激光二极管泵浦全固态激光 器为主,其小型化途径为传导、冷却、泵浦一体化复合 设计。焦平面组件的小型化主要依赖像增强器和 CMOS-SPAD等器件的进一步发展。

5.2 多技术联合探测

鉴于天体表面物质种类繁多、成分复杂,单一探测 技术具有局限性,多技术的协同工作有利于科学成果 的产出。拉曼光谱作为一种光学探测手段,与可见近 红外光谱、荧光光谱、激光诱导击穿光谱、光学成像等 探测手段有很强的融合性。SuperCam载荷除远程拉 曼光谱外,还包含红外光谱、荧光光谱、激光诱导击穿 光谱和显微成像等探测手段,这些技术共用望远镜、激 光器等关键部件;RAX和SHERLOC在拉曼光谱仪的 基础上同时集成了可见光成像功能。未来的深空探测 载荷将集成更多的探测手段,使拉曼光谱、可见近红外 光谱、荧光光谱、激光诱导击穿光谱、光学成像等技术 有机融合。

5.3 远程、近程联合探测

对于一些地形环境复杂的区域,远程拉曼探测可 以在远距离情况下实现目标探测,规避复杂地形环境 对巡视器移动性能的影响,探测方案更加灵活。对于 重点探测区域,深入细致的勘查则离不开近距离显微 拉曼探测技术。近距离显微拉曼探测可提高矿物颗粒 的识别度,实现矿物成分的高精度探测,同时能够有效 抑制背景光、荧光等杂散光的干扰。面对复杂多样的 探测条件及需求,远程拉曼与近程拉曼联合探测是一 种更为灵活且精确的技术手段,也是未来深空探测拉 曼载荷的发展趋势之一。

5.4 探测领域多元化

拉曼光谱技术在深空探测中的应用日益广泛,除 了对月球、火星和金星的岩石进行矿物学分析,它还是 寻找太阳系生命痕迹的有力探测手段。利用拉曼光谱 技术可推断月球某些矿物的组成分布和矿物模式,探 测月球极区水冰及其他挥发分的种类和赋存状态,评 估月表冲击效应等;能够对火星上多种硫酸盐、氯酸盐 等矿物进行识别鉴定,探测有机物的存在;在金星高温 高压的条件下依然可以应用拉曼光谱技术在数米远处 对金星含水和无水矿物进行快速矿物学分析;拉曼轨 道遥感技术可以探测木卫二的表面与地质构造有关的 有机物,远程探测土卫二喷出的物质流中关键氨基酸 的赋存状态和相对浓度等。

参考文献

- 吴伟仁,于登云. 深空探测发展与未来关键技术[J]. 深空探测 学报, 2014, 1(1): 5-17.
 Wu W R, Yu D Y. Development of deep space exploration and its future key technologies[J]. Journal of Deep Space Exploration, 2014, 1(1): 5-17.
- [2] Ennico K, Shirley M, Colaprete A, et al. The lunar crater observation and sensing satellite (LCROSS) payload development and performance in flight[J]. Space Science Reviews, 2012, 167(1): 23-69.
- [3] 何志平,桂裕华,李津宁,等.面向月球环绕探测的光谱成像: 研究现状与技术挑战[J].光学学报,2022,42(17):1730001.
 He Z P, Gui Y H, Li J N, et al. Spectral imaging for lunar orbit exploration: research status and technical challenges[J]. Acta Optica Sinica, 2022, 42(17):1730001.
- [4] 杨建峰,薛彬,赵意意,等.天问一号多光谱相机设计与在轨 验证[J].中国科学:物理学力学天文学,2022,52(3):239504.
 Yang J F, Xue B, Zhao Y Y, et al. Design and on-orbit verification of Tianwen-1 multispectral camera[J]. Scientia Sinica: Physica, Mechanica & Astronomica, 2022, 52(3): 239504.
- [5] Angel S M, Gomer N R, Sharma S K, et al. Remote Raman spectroscopy for planetary exploration: a review[J]. Applied Spectroscopy, 2012, 66(2): 137-150.
- [6] Cao H J, Chen J, Fu X H, et al. Raman and infrared spectroscopic perspectives of lunar meteorite Northwest Africa 4884[J]. Journal of Raman Spectroscopy, 2020, 51(9): 1652-1666.
- [7] 徐伟彪, 倪培. 月岩和月壤矿物组合的原地原样分析: 激光拉 曼光谱仪的应用[C]//中国宇航学会深空探测技术专业委员会 第一届学术会议论文集.北京:中国宇航学会, 2005: 452-454. Xu W B, Ni P. In situ analysis of mineral assemblages of lunar

rocks and soils: application of laser raman spectrometer[C]//The First Academic Conference of the Deep Space Exploration Technical Committee of the Chinese Astronautical Society. Beijing: Chinese Society of Astronautics, 2005: 452-454.

- [8] 杨金梅,张海明,王旭,等.红外光谱和拉曼光谱的联系和区别[J].物理与工程,2014,24(4):26-29,32.
 Yang J M, Zhang H M, Wang X, et al. The relationships and differences between the infrared spectrometry and Raman spectrometry[J]. Physics and Engineering, 2014, 24(4): 26-29,32.
- [9] Harris L V. Raman spectroscopy using miniaturised spectrometers in preparation for the 2020 ExoMars rover mission [D]. Leicester: University of Leicester, 2018.
- [10] Wang A L, Jolliff B L, Haskin L A. Raman spectroscopy as a method for mineral identification on lunar robotic exploration missions[J]. Journal of Geophysical Research, 1995, 100(E10): 21189-21199.
- [11] Haskin L A, Wang A L, Rockow K M, et al. Raman spectroscopy for mineral identification and quantification for *in situ* planetary surface analysis: a point count method[J]. Journal of Geophysical Research: Planets, 1997, 102(E8): 19293-19306.
- [12] Wang A, Haskin L A, Lane A L, et al. Development of the Mars microbeam Raman spectrometer (MMRS) [J]. Journal of Geophysical Research, 2003, 108(E1): 5005.
- [13] Sharma S K, Misra A K, Clegg S M, et al. Remote-Raman spectroscopic study of minerals under supercritical CO₂ relevant to Venus exploration[J]. Spectrochimica Acta Part A, 2011, 80 (1): 75-81.
- [14] Wang A, Wei J, Lambert J L, Hutchinson I, et al. A compact integrated Raman spectrometer, CIRS, for fine-scale definitive mineralogy in Venus explorations[C]. Venus Science Priorities for Laboratory Measurements, 2015, 1838: 4027.
- [15] 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[J]. Space Science Reviews, 2021, 217 (1): 4.
- [16] Bhartia R, Beegle L W, Deflores L, et al. Perseverance's Scanning Habitable Environments with Raman and Luminescence for Organics and Chemicals (SHERLOC) investigation[J]. Space Science Reviews, 2021, 217 (4): 58.
- [17] Sharma S K, Wang A H, Haskin L A. Remote Raman measurements of minerals with Mars microbeam Raman spectrometer (MMRS)[EB/OL]. [2022-10-06]. https://www.lpi. usra.edu/meetings/lpsc2005/pdf/1524.pdf.
- [18] Carter J C, Angel S M, Lawrence-Snyder M, et al. Standoff detection of high explosive materials at 50 meters in ambient light conditions using a small Raman instrument[J]. Applied Spectroscopy, 2005, 59(6): 769-775.
- [19] Pettersson A, Johansson I, Wallin S, et al. Near real-time standoff detection of explosives in a realistic outdoor environment at 55 m distance[J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2009, 34(4): 297-306.
- [20] Sandford M W, Misra A K, Acosta-Maeda T E, et al. Detecting minerals and organics relevant to planetary exploration using a compact portable remote Raman system at 122 meters [J]. Applied Spectroscopy, 2021, 75(3): 299-306.
- [21] Rull F, Vegas A, Sansano A, et al. Analysis of arctic ices by remote Raman spectroscopy[J]. Spectrochimica Acta Part A, 2011, 80(1): 148-155.
- [22] Acosta-Maeda T E, Misra A K, Muzangwa L G, et al. Remote Raman measurements of minerals, organics, and inorganics at 430 m range[J]. Applied Optics, 2016, 55(36): 10283-10289.
- [23] Misra A K, Acosta-Maeda T E, Porter J N, et al. Remote Raman detection of chemicals from 1752 m during afternoon daylight[J]. Applied Spectroscopy, 2020, 74(2): 233-240.

第 43 卷 第 8 期/2023 年 4 月/光学学报

- [24] Hufziger K T, Bykov S V, Asher S A. Ultraviolet Raman widefield hyperspectral imaging spectrometer for standoff trace explosive detection[J]. Applied Spectroscopy, 2017, 71(2): 173-185.
- [25] Retherford K D, Moore T Z, Raut U, et al. Lunar integration cavity Raman ultaviolet spectrograph (Lunar ICARIS) concept [C]. 50th Lunar and Planetary Science Conference, 2019, 2132: 3141.
- [26] Rull F, Maurice S, Hutchinson I, et al. The Raman laser spectrometer for the ExoMars rover mission to Mars[J]. Astrobiology, 2017, 17(6/7): 627-654.
- [27] Belenguer T, Fernandez-Rodriguez M, Colombo M, et al. A very demanding spectrometer optical design for ExoMars Mission[J]. Proceedings of SPIE, 2017, 10565: 105651E.
- [28] Veneranda M, Lopez-Reyes G, Saiz J, et al. ExoFiT trial at the Atacama Desert (Chile): Raman detection of biomarkers by representative prototypes of the ExoMars/Raman Laser Spectrometer[J]. Scientific Reports, 2021, 11: 1461.
- [29] Ramos G, Sanz-Palomino M, Moral A G, et al. RLS iOH: ExoMars Raman laser spectrometer optical head bread board to flight model design and performance evolutions[J]. Journal of Raman Spectroscopy, 2020, 51(9):1761-1770.
- [30] 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[J]. Earth, Planets and Space, 2021, 73(1): 232.
- [31] Valette R, Michel P, Ulamec S, et al. The MMX rover: performing *in situ* surface investigations on Phobos[J]. Earth Planets and Space, 2022, 74:2.
- [32] Razzell Hollis J, Abbey W, Beegle L W, et al. A deepultraviolet Raman and fluorescence spectral library of 62 minerals for the SHERLOC instrument onboard Mars 2020[J]. Planetary and Space Science, 2021, 209: 105356.
- [33] Wiens R C, Maurice S, Rull P F. The SuperCam remote sensing instrument suite for the Mars 2020 rover mission: a preview[EB/OL]. (2017-11-17)[2022-10-09]. https://www.osti. gov/pages/servlets/purl/1409785.
- [34] Reess J M, Bonafous M, Lapauw L, et al. The SuperCam infrared instrument on the NASA MARS2020 mission: performance and qualification results[J]. Proceedings of SPIE, 2018, 11180: 1118037.
- [35] Maurice S, Wiens R C, Bernardi P, et al. The SuperCam instrument suite on the Mars 2020 rover: science objectives and mast-unit description[J]. Space Science Reviews, 2021, 217: 1-108.
- [36] Berlanga G, Acosta-Maeda T E, Sharma S K, et al. Remote Raman spectroscopy of natural rocks[J]. Applied Optics, 2019, 58(32): 8971-8980.
- [37] Czamara K, Majzner K, Pacia M Z, et al. Raman spectroscopy of lipids: a review[J]. Journal of Raman spectroscopy, 2015, 46 (1): 4-20.
- [38] Vítek P, Jehlička J, Edwards H G M, et al. The miniaturized Raman system and detection of traces of life in halite from the Atacama Desert: some considerations for the search for life signatures on Mars[J]. Astrobiology, 2012, 12(12): 1095-1099.
- [39] Harris L V, Hutchinson I B, Ingley R, et al. Selection of portable spectrometers for planetary exploration: a comparison of 532 nm and 785 nm Raman spectroscopy of reduced carbon in Archean cherts[J]. Astrobiology, 2015, 15(6): 420-429.
- [40] 李晓峰,何雁彬,常乐,等.超二代与三代像增强器性能的比较研究[J].红外技术,2022,44(8):764-777.
 Li X F, He Y B, Chang L, et al. Performance comparison between super second generation and third generation image intensifiers[J]. Infrared Technology, 2022, 44(8):764-777.

Research Progress of Raman Spectroscopy Technology for Deep Space Exploration

Zhao Yiyi^{1,2}, Xue Bin^{1,2}, Huang Shuaidong^{1,2}, Xie Xinmei^{1,2}, Yang Jianfeng^{1,2*}

¹Xi'an Institute of Optics and Precision Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Xi'an 710119, Shaanxi, China; ²University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract

Significance The detection of material composition on the surface of celestial bodies has always been an important content in lunar and deep space exploration. At present, the main detection means of material composition on the surface of celestial bodies is visible-near-infrared spectroscopy. Given the wide variety of material components on the surface of celestial bodies, attention should be paid to their chemical properties and content. The current single payload is difficult to meet these requirements, and it is necessary to develop new scientific payload technologies. Over the past two decades, the potential of Raman spectroscopy as a tool for lunar and deep space exploration has been intensively explored. Raman spectroscopy has the advantages of no need to prepare samples, fast and non-destructive analysis, and clear identification of molecular information. Thus, it is very suitable for the in situ detection of celestial bodies. Compared with visible and near-infrared spectroscopy, Raman spectroscopy has unique advantages in the detection of celestial surface materials. 1) The Raman spectrum peaks are clear and sharp without overlapping, which is conducive to the identification of minerals, especially for the composition and content measurement of mixed minerals. 2) It is not only easy to identify feldspar minerals, but also can detect other iron-free minerals. 3) It can detect inorganic substances, hydrous minerals, and organic substances at the same time. Therefore, Raman spectroscopy is a method with important application value and potential for the detection of material composition on the surface of celestial bodies, which complements the advantages of traditional visible light and near-infrared spectroscopy.

Progress Since the first commercial laser Raman spectrometer came out in 1987, Raman spectroscopy, as a powerful spectral analysis technique, has been widely applied in various material analysis fields. In 1995, Wang et al. first proposed the application of Raman spectroscopy on the lunar surface to detect its surface material composition. Subsequently, scientists successively proposed to apply Raman spectroscopy technology to the detection of extraterrestrial celestial bodies such as the moon and Mars and put forward optical probe type short-range detection Raman, long-range Raman, and time-resolved Raman. Raman spectrometers served as a potential payload in the Mars Exploration Rover mission of American and Tianwen-1 mission of China but ultimately were not adopted due to low technology maturity. With the development of lasers, charge-coupled devices, and other instrument components, the application of Raman spectroscopy technology to deep space exploration has become a reality.

After years of verification of principle devices, various countries have added or plan to add Raman spectrometers to the payload queue for deep space exploration. The Perseverance Mars rover launched by NASA in 2020 is equipped with two Raman spectrometers SHERLOC and SuperCam. SHERLOC mounted on the robotic arm is a close-working deep-UV Raman and fluorescence spectrometer. The SuperCam is mounted on the mast and includes an image intensifier-based long-range time-resolved Raman spectrometer with a working distance of 7–12 m. ESA's Mars rover ExoMars is preparing to carry a Raman spectrometer RLS. RLS mounted inside the cabin is a close-range Raman spectrometer with an excitation wavelength of 532 nm. Japan's Phobos mission MMX is also preparing to carry the Raman spectrometer RAX. RAX mounted at the bottom of the rover is a close-range Raman spectrometer. The Chang'e-7 Raman spectrometer is a long-range time-resolved Raman spectrometer based on an image intensifier, with an excitation wavelength of 532 nm and a working distance of 1. 2–3. 0 m. Table 1 lists the parameter comparison of the above five Raman spectrometer payloads.

This paper analyzes and discusses the key issues of Raman spectroscopy for deep space exploration. Due to the laser ablation limit of the material, there is a contradiction between the signal intensity of Raman spectroscopy and its spatial resolution. Long-range Raman spectrometers should focus more on signal strength, while close-range Raman spectrometers should focus more on spatial resolution. In terms of excitation wavelength selection, each excitation wavelength has its advantages and disadvantages. The most important thing in the selection of excitation wavelength is to

consider the priorities of various scientific mission objectives. Fluorescence suppression is still one of the main problems faced by Raman spectroscopy. Infrared/ultraviolet excitation, time gating, frequency-shift excitation, and photobleaching are effective methods for suppressing fluorescence in deep-space Raman spectrometers. Raman spectroscopy technology for deep space exploration requires the support of many key components, and key components such as intensifiers and gratings still need to be developed.

Conclusions and Prospects Raman spectroscopy is a very powerful tool for detecting the composition of astronomical matters and is being applied by increasingly more deep space exploration missions. At present, the development trend of Raman spectroscopy technology for deep space exploration is modularization and miniaturization, multi-technology joint detection, long-range and short-range joint detection, and diversified detection fields.

Key words optical design; spectral measurement; Raman spectroscopy; lunar and deep space exploration; laser spectrum; grating spectrometer