

行星物质成分的远程、原位激光光谱探测技术及应用—LIBS、拉曼与荧光光谱

刘向锋^{1,2}、徐卫明^{1,2*}、李鲁宁^{1,2}、舒嵘^{1,2}

1(中国科学院上海技术物理研究所 中国科学院空间主动光电技术重点实验室, 上海 200083)

2(国科大杭州高等研究院 物理与光电工程学院, 杭州 310024)

摘要: 随着激光器、光谱仪及全息光学器件等关键技术的进步, 以激光诱导击穿光谱、拉曼光谱、荧光光谱为代表的激光光谱技术, 凭借其激发强度高、免样品制备、光谱与时间分辨率优异、特征峰独立且尖锐等突出特点, 已成为行星地质样品无机/有机成分原位探测的有效手段; 且多种光谱技术的联合应用, 可实现对物质组成、分子结构及物相信息的综合表征。本文基于三种激光光谱技术的探测原理, 系统对比分析其技术优势与局限性, 梳理其单独及联用探测的关键参数; 结合国际行星探测有效载荷配置及实验室研究进展, 探讨了激光光谱远程探测方法在行星物质成分分析中的发展趋势与面临挑战, 旨在为行星物质成分远程激光光谱探测系统的设计与应用提供参考。

关键词: 激光光谱技术, 行星物质成分, 原位探测, 时间门控, 联合探测

* 国家自然科学基金 (62575298, 62475273) 与上海自然科学基金 (23ZR1473200) 资助

Remote and in-situ laser spectroscopy detection and application for planetary material composition — LIBS, Raman and fluorescence spectroscopy

Xiangfeng Liu^{1,2}, Weiming Xu^{1,2,*}, Luning, Li^{1,2}, Rong Shu^{1,2}

1(Key Laboratory of Space Active Opto-Electronics Technology, Shanghai Institute of Technical Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, China)

2(School of Physics and Optoelectronic Engineering, Hangzhou Institute for Advanced Study, University of Chinese Academy of Sciences, Hangzhou 310024, China)

Abstract: With advances in laser, spectrometer, and holographic optical device technologies, laser spectroscopy techniques such as Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS), Laser Raman Spectroscopy (LRS), and Laser-Induced Fluorescence Spectroscopy (LIF) have emerged as powerful tools for the in-situ detection of inorganic and organic constituents in planetary geological samples.

Benefiting from prominent merits such as high excitation efficiency, minimal or no sample pretreatment, superior spectral and temporal resolution, as well as well-resolved, sharp characteristic spectral peaks, these techniques have been extensively implemented in planetary explorations, exemplified by ChemCam onboard Curiosity rover, SuperCam and SHERLOC onboard Perseverance rover, and the MarSCoDe instrument deployed on China's Zhurong rover. LIBS enables comprehensive elemental identification covering major, minor and trace constituents via atomic emission spectra of target materials. LRS features outstanding molecular specificity for diversified organic and inorganic species despite its relatively limited detection sensitivity, which can be effectively improved via spectral integration to acquire robust analytical datasets. LIF exhibits strong complementarity with LRS and outperforms LIBS in the quantification of certain trace elements. Owing to inherent similarities in working principle, detection configuration and operative spectral coverage, LIBS, LRS and LIF all rely on high-power laser ablation of target specimens followed by spectral acquisition of emitted signals with comparable spectral resolution and overlapping wavelength ranges. Such technical compatibility facilitates their synergistic integration, which allows simultaneous determination of elemental compositions and molecular structures and achieves comprehensive, mutually complementary characterization of elemental distribution, molecular configuration and crystalline phase information. Based on the principles of LIBS, LRS, and LIF, this paper systematically compares their advantages and disadvantages, and summarizes the key parameters for individual and combined applications. Combined with the configuration of international planetary exploration payloads and state-of-the-art laboratory progress, the development trends and challenges faced by laser spectroscopic remote detection methods and their applications in planetary material composition analysis are discussed, which provides a reference for the design and application of remote laser spectroscopic detection systems for planetary material composition.

Keywords: laser spectroscopy, planetary material composition, in-situ detection, time gating, combined detection

69 激光光谱技术基于激光与物质相互作用的散射、发射、吸收及电离等物理
70 效应，可获取物质的光谱信息及相关物理参数，在微观粒子结构研究中展现出
71 显著优势。其中，激光诱导击穿光谱（Laser-induced Breakdown Spectroscopy,
72 LIBS）、激光拉曼光谱（Laser Raman Spectroscopy, LRS）及激光诱导荧光光谱
73 （Laser-induced Fluorescence Spectroscopy, LIF）凭借激发强度高、免样品制备、
74 光谱与时间分辨率优异、特征峰独立且尖锐等突出特点，已成为行星地质与生
75 命相关物质原位探测的核心技术手段，在国内外行星探测任务中得到广泛应用：
76 NASA 好奇号 ChemCam 与毅力号 SuperCam 均采用 LIBS 开展火星地质化学探
77 测，其中 SuperCam 新增远程拉曼与荧光光谱技术，用于探寻火星表面潜在的
78 生命痕迹；此外，毅力号 SHERLOC 通过紫外拉曼与荧光光谱技术，实现火星
79 表面微区成分及有机分子的精准探测。ESA ExoMars 计划搭载微区拉曼光谱仪，
80 用于检测火星钻取样品的成分特征。我国祝融号 MarSCoDe 整合 LIBS、短波红
81 外光谱及显微成像等技术，对火星乌托邦平原开展高精度原位探测；嫦娥七号
82 巡视器搭载远程拉曼光谱仪，重点探测月球南极的矿物组成、水冰及挥发分。

83 LIBS、LRS 和 LIF 三种技术在探测原理、探测方式及探测谱段上存在诸多
84 共性，均通过高强度激光照射样品，光谱仪采集近似光谱分辨率、重叠光谱范
85 围的辐射信号。由此，三者能更便捷地联合应用，且能够对物质原子组成和分
86 子结构同时测量，实现元素组成（LIBS）与分子振动信息（LRS）的高效互补。
87 荧光信号是拉曼光谱的副产物，通常需从拉曼光谱中滤除，严重时还能淹没关
88 键的拉曼信号；但 LIF 对痕量元素及有机标志物，具有极高的检测灵敏度（可
89 检测 ppb 量级的稀土离子）^[1]。总之，LIBS 能够从原子辐射光谱中获取物质详
90 尽的元素组成信息，包括所有主量元素、多种微量及痕量元素；LRS 则可检测
91 更为广泛多样的有机与无机物，具有较高的特异性，尽管灵敏度相对较低（通
92 过光谱积分可采集可靠的数据），不仅能够提供矿物及其多态性相关信息，还
93 能从振动光谱中识别有机分子；LIF 与拉曼光谱形成高度互补，且对部分痕量
94 元素的检测能力优于 LIBS。这三种技术的协同应用，能够实现对矿物学、生物
95 以及元素信息的综合测量^[2]。现有研究已证实三者协同应用的可行性，如小型
96 化集成仪器研制、多技术联合检测等，其协同应用已成为该领域的重要发展趋
97 势^[3-7]。Wiens 等深入探讨了将远程拉曼光谱与 LIBS 集成于同一仪器的优势^[3]，
98 这有助于更全面地分析样品的矿物学特征与元素组成。Sharma 等将拉曼光谱与
99 时间分辨 LIF 光谱相结合，用于检测矿物中微量过渡金属离子和稀土离子，同
100 时还能区分生物材料与非生物材料^[4]。Osticioli 等研制出一款小型激光光谱仪，
101 仅用单脉冲激光即可实现 LIBS、LRS 和 LIF 三种光谱分析，并用于文化遗产领

域的研究^[5]。Lin 等系统剖析了 LIBS 与 LRS 相结合的发展趋势^[6]。Dhanada 等对 LIBS、拉曼与荧光的联合应用进行了全面综述^[7]。然而，当前三者联合探测面临的核心难题是信号干扰：LIBS 为强信号，LRS 与 LIF 为弱信号（LRS 信号尤为弱），联合探测时如何兼顾信号分离与各技术性能的稳定，成为制约其应用的关键瓶颈。

行星探测中激光光谱的远程探测通常采用脉冲激光与配备门控探测器的光谱仪，借助望远镜和指向机构，对巡视区域内任意目标开展原位探测。结合当前深空探测的工程约束与科学需求，尤其是设备小型化、探测手段多元化及性能可靠性等方面的迫切要求，如何合理选取技术手段，需要从多维度进行审慎考量。本文结合国际上月球及行星探测任务中的载荷配置情况、实验室设备的应用状况；基于 LIBS、LRS 和 LIF 的探测原理，对比分析三者的优劣特征，结合国内外探测任务载荷部署实例及实验室研制进展，综述远程激光光谱测量方法及核心参数，深入剖析其发展趋势与现存挑战。

1 空间探测中激光光谱技术

激光与物质相互作用的核心能量传输机制为吸收和散射，激光光谱技术使用光学系统将激光激发样品产生散射、吸收发光、诱导等离子体等物理效应，同时使用光谱仪采集目标的光谱特征，并通过光谱分析方法获得样品的物质信息。

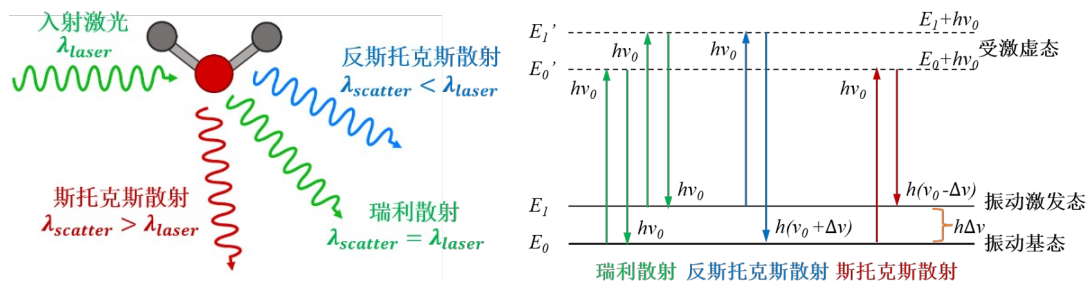
1.1 激光光谱的探测原理

1.1.1 激光与物质相互作用机理

激光光谱依据激光与物质作用过程中产生的各类物理效应。当激光照射目标表面时，入射光子首先是部分能量被反射或散射，其次是部分能量被吸收和传递，该过程中光能以电子和原子的振动激发形式被吸收，从而发生能量的转移与传递，最终引起多种物理、化学及生物等效应。

（1）**瑞利散射和拉曼散射**均源于光子与分子的相互作用：如图 1（a）所示，入射光子使分子电子云极化形成虚态，随后分子再辐射光子；瑞利散射为弹性散射，散射光子能量与入射光子相同，信号强度较高，约为入射辐射源的 $10^{-3} \sim 10^{-4}$ ；拉曼散射为非弹性散射，发生概率极低（约 10^7 个光子中出现 1 个），

分子与光子间产生能量交换，形成斯托克斯散射（分子获能、散射光子波长红移）与反斯托克斯散射（分子失能、散射光子波长蓝移）。受玻尔兹曼分布影响，多数分子处于基态，实际检测中以斯托克斯散射为主。从能级角度，如图 1（b）所示，能量 $h\nu$ 的入射光子将基态（ E_0 ）分子激发至虚态，返回基态并释放 $h\nu$ 光子为瑞利散射；落至振动态（ $E_0+h\Delta\nu$ ）并释放 $h\nu\pm h\Delta\nu$ 光子为拉曼散射（ $h\nu-h\Delta\nu$ 为斯托克斯散射， $h\nu+h\Delta\nu$ 为反斯托克斯散射）。



(a) 三种散射过程

(b) 能级跃迁图

图 1 光与分子作用中的瑞利散射、斯托克斯和反斯托克斯散射机制

Fig.1 Rayleigh, Stokes and anti-Stokes scattering mechanisms during light-molecule interaction

拉曼光谱基于拉曼散射效应实现物质检测，由 Raman 和 Krishnan 于 1928 年首次证实^[8]，通过测量非弹性散射的频率位移获取物质理化信息，不同分子的结构、键长及基团振动特征存在差异，使其光谱具有独特的“指纹”谱图，可区分生物组分。拉曼谱峰对应特定分子键、官能团及晶格振动模式，峰强与分子浓度相关，兼具无损检测、无需标记等优势，适用于各物态的有机/无机材料分析，可远程识别矿物成因。拉曼光谱的突出优点是矿物特征峰尖锐、混合物检测准确度高，能提供物质化学结构、结晶度等关键信息；其局限在于实测谱图复杂，未知物判别需结合拉曼光谱数据库进行谱图匹配。

(2) 荧光效应源于粒子由高能级向低能级的自发跃迁并伴随光子发射。激光照射时，若光子能量与分子电子能级差匹配，分子会从基态跃迁至激发态，经振动弛豫（内转换）后达到稳定激发态，随后自发弛豫返回基态并释放光子（荧光）。该过程包含光吸收（Absorption）与荧光发射（Fluorescence），且发射光子能量低于入射光子。

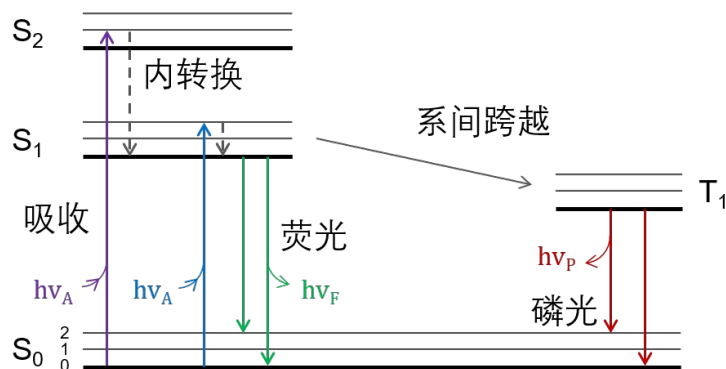


图2 荧光现象的原理示意图

Fig. 2 Schematic illustration of fluorescence mechanism

LIF 利用激光高辐照度与高聚焦性，促使大量粒子快速跃迁至激发态，显著增强荧光辐射信号；其信号能量与粒子能级差成正比，电子态跃迁对应紫外—可见光区发射，基态内跃迁对应红外谱段发射。LIF 可分为激发光谱与发射光谱，前者反映不同波长激发光效率，后者表征荧光强度随波长的分布。另外，时间分辨激光诱导荧光光谱（Time-resolved laser-induced fluorescence spectroscopy, TR-LIF）可依据荧光衰减特性实现选择性测定，有效消除瑞利和拉曼散射干扰，时间分辨可达 10^{-15} 秒。LIF 灵敏度高，检测限达亚 ppm 级，可检测 ppb 级 Ce—Yb 稀土离子、痕量过渡金属离子，确定其价态及矿物中位置对称性，还能高效检测聚芳烃与生物分子^[1, 4, 9-11]。在地质样品中，稀土元素荧光表现为特征尖峰，生物有机物则呈现高强度连续背景，这一差异使 LIF 成为火星表面有机物与矿物原位探测的关键技术^[12]。

（3）激光诱导等离子体（Laser-induced plasma, LIP）：如图 3 所示，高能量激光脉冲聚焦于样品表面，使样品吸热依次发生熔融、汽化，部分汽化产物凝结为微颗粒并持续吸光；随激光能量进一步累积，颗粒被击穿电离，产生大量自由电子与阳离子，形成等离子体并伴随电磁辐射，非真空环境下还会产生冲击波；随后等离子体逐渐冷却，形成多原子凝结体与团簇，直至消失^[13]。基于 LIP 的能级跃迁与辐射机制，如图 4 所示，LIBS 光谱主要分为：①韧致辐射，由自由电子与其它粒子碰撞损失能量产生，为连续宽频谱；②复合辐射，由自由电子与碰撞离子复合、释放光子产生，同样为连续谱；③原子特征辐射，由激发态电子向低能级跃迁产生，呈现特征分立谱线。

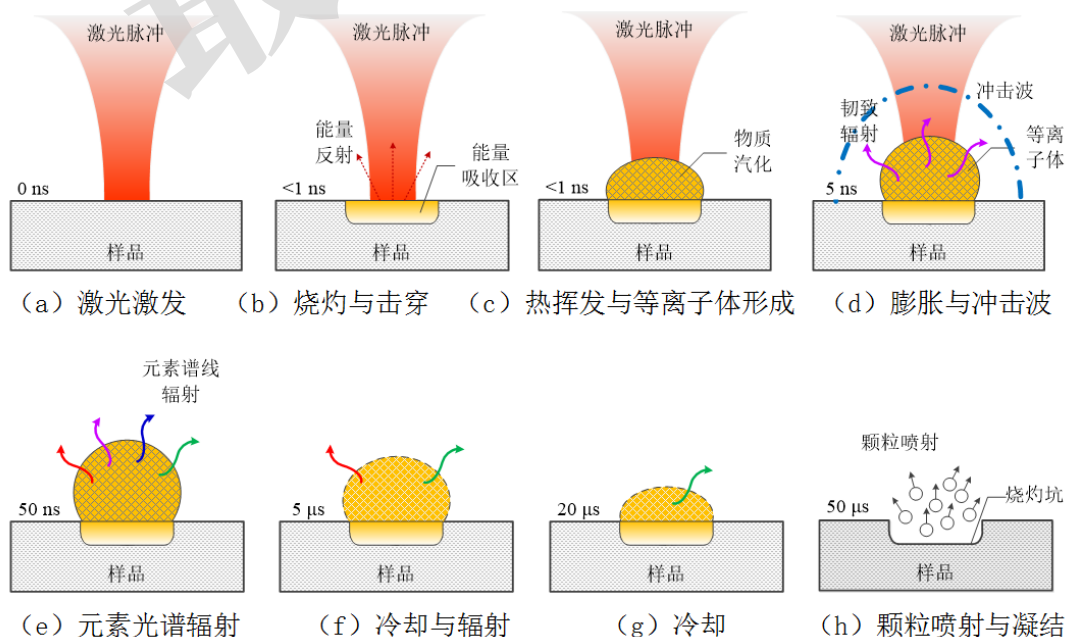


图 3 激光诱导等离子体的演化生命周期示意图（以纳秒激光为例，修改自[13]）

Fig. 3 Schematic of LIP lifetime evolution (nanosecond laser, modified from [13])

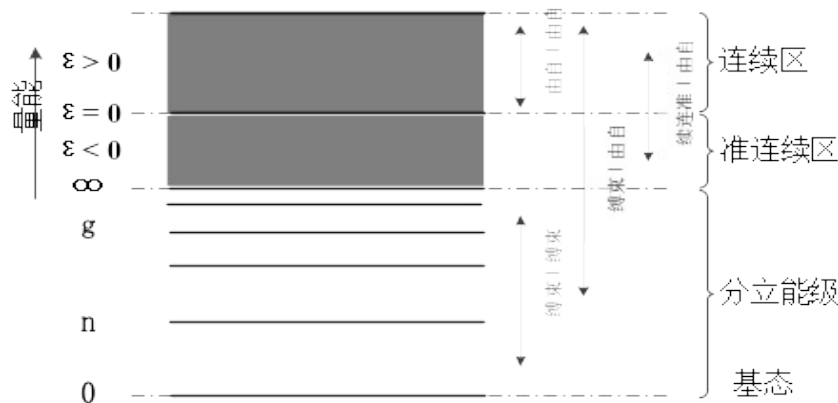


图 4 等离子体的跃迁能级与等离子体辐射机制

Fig. 4 Energy level transitions and radiation mechanisms of laser-induced plasma

LIBS 利用高能激光脉冲烧蚀样品产生等离子体，通过光谱仪采集原子/离子特征谱线——谱线波长对应元素类型、峰强反映元素含量，结合参考数据与校准模型，可实现样品物质的定性与定量分析。该技术兼具非接触、远程/原位探测、同时检测几乎所有元素、快速在线分析、无需样品预处理、可剥离样品表面涂层/灰尘/风化物、适应极端环境等优势，是深空探测的核心化学分析手段。

LIBS、LRS 和 LIF 的技术特性对比如表 1 所示。LIBS 对金属元素及阳离子的检测灵敏度优于非金属与阴离子^[6]；LRS 具有突出的分子特异性和结构辨识能力，可通过晶格振动模式识别晶体及其阴离子基团^[14]，矿物特征谱线尖锐，但对晶格中痕量金属离子不敏感，可有效弥补 LIBS 的不足；LIF 与 LRS 高度互补，既能检测矿物中微量阳离子提供了补充信息，对痕量元素的检测能力也优于 LIBS。三者联用可全面获取样品的元素组成、分子类型与结构信息。

表 1 LIBS、拉曼与荧光光谱技术的比较

Table 1 Comparison of LIBS, Raman and fluorescence spectroscopy

技术手段	探测原理	时间门控	优势	挑战
LIBS	高能激光脉冲烧蚀产生等离子体，辐射原子/离子特征光谱，解析确定所含元素类型及含量	用于等离子体形成后特定时间内收集光谱信号，避免强光背景干扰，提高信噪比	能剥离涂层、同时几乎所有元素、适应复杂基体与环境、在线检测与分析等	受基体效应影响显著，微量元素谱线弱
拉曼	激光与分子振动产生非弹性散射，这些频率变化反映了分子化学键和官能团	用于在激光脉冲后散射时间内，避免环境光照与长寿命荧光背景，提高信噪比	无损检测、谱线独立，鉴别矿物相与有机分子	荧光背景干扰、信号强度弱（需长积分时间）
荧光	激光是物质能级跃迁并返回基态而发射荧光，这些光谱特征反映物质及有机物/生物标记物	用于选择性地检测特定时刻荧光信号，有助于区分不同荧光寿命的物质进而识别特	高灵敏度（ppb 级稀土及有机物检测），适用于过渡金属离子、生命迹	受环境光/温度干扰大，难以区分和量化具有相似荧光特性的物质

1.1.2 激光光谱时间测量与干扰分离

相比于拉曼与荧光光谱，LIBS 为强信号（通常为 $10^3 \sim 10^6$ 光子量级），测量中可基本忽略拉曼与荧光信号的干扰，若能精准捕获 LIP 局部热平衡时的跃迁辐射，可降低背景光及其他辐射对基线的影响，提升定量分析的准确度与稳定性。拉曼散射为极弱信号（约 10^7 个光子中仅 1 个发生拉曼散射），需通过适当提高激光功率、优化探测器积分时间、精确聚焦等方式提升信噪比，且激光功率需控制在中等水平避免损坏样品（如烧蚀、激发等离子体等），积分时间也不宜过长以防信号饱和失真。分子荧光的横截面比正常拉曼散射高约 9 个数量级^[15]，荧光强度通常比拉曼散射信号高数倍至数个量级，在生物样品中差异更明显。荧光与拉曼散射往往同时发生，红移的斯托克斯拉曼峰易与荧光光谱重叠，而蓝移的反斯托克斯拉曼峰则可在光谱上自然分离；荧光背景常会掩盖微弱拉曼信号、抬高噪声水平，增加拉曼光谱采集难度与时长。研究者开发了多种软硬方法抑制荧光背景。例如，采用近红外激光可降低荧光激发，但由于二者波长高度重叠，无法仅依靠滤光片进行分离。Wei 等系统对比了时域、频域、波长域及计算方法等多种荧光抑制与弱拉曼信号增强技术^[16]。

时间门控探测可在极短时间尺度上获取物质光谱特性的动态变化，揭示物质结构、动力学特征及相互作用规律，其核心聚焦于散射及发射信号随时间的演变，该过程与粒子能级跃迁相关，时间尺度跨度从皮秒至毫秒。如图 5 所示，拉曼信号在激光照射瞬间（ $< \text{ps}$ ）产生并随着激光停止快速消失，荧光寿命以纳秒量级，LIP 生命周期介于两者之间，而太阳及其他背景光在整个探测周期内近乎均匀分布^[17]。利用时间分辨测量，可精确捕捉三类瞬态信号，有效抑制背景及串扰干扰。

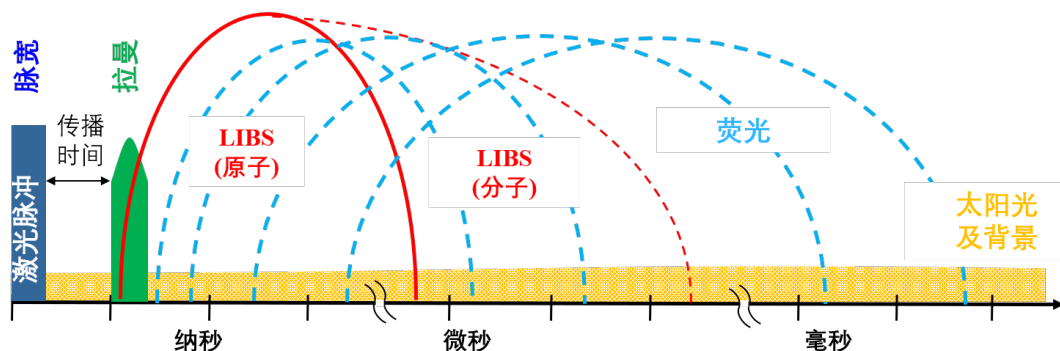


图 5 远程激光光谱探测中激光激发的拉曼散射、LIP 演变和荧光的时序示意图（修改自[17]）

Fig. 5 Timing schematic of laser-excited Raman scattering, LIP evolution and fluorescence in remote laser spectroscopic detection (modified from [17])

220

221
222
223
224
225
226
227
228
229
230
231
232
233



235

236

237

238
239
240
241
242
243
244

有限，一般仅适用于抵近检测。在实验室环境中，低功率连续激光器常被用作荧光激发源，用于生物样品及化学分析物检测；但受限于输出光功率较低，往往需借助光电倍增管放大信号^[20, 21]。脉冲激光器可实现高峰值功率输出，主要适用于对激发功率需求较高的 LIBS，常见类型有 Nd:YAG、红宝石、钕玻璃等固体激光器，以及氮分子、准分子等气体激光器。脉冲激光的产生方式主要有调 Q、锁模、脉冲泵浦等：调 Q 方式可实现能量瞬间释放，产生高峰值功率；锁模方式能产生几十皮秒至<10 飞秒的超短脉冲，具备宽频谱扩展特性；脉冲泵浦方式通过调制泵浦功率产生纳秒至百皮秒量级脉冲，可实现重频和脉宽可调。将脉冲激光与时间门控技术相结合，可有效解决远程光谱测量中的背景干扰问题，是远程光谱检测的重要技术途径。

在激光器选型过程中，除需综合考虑成本、寿命、功耗、重量及体积等工程指标外，还应结合探测目标与应用场景，重点关注激光能量、脉宽、重复频率及波长等关键参数，实现检测性能与实际需求的最优契合。具体分析如下：

（1）**激光能量**：激光能量集中，可有效提升待测物质的激发量子效率，进而提高光谱检测灵敏度。例如，荧光光谱检测中，采用氮分子激光泵浦的可调染料激光器对荧光素钠的单脉冲检测限可达 10^{-10} mol/L，相比普通光源灵敏度提升一个数量级，适用于超低浓度样品分析。不同光谱技术对激光能量的需求差异较大，LIBS 需高能量激光实现等离子体激发，功率密度通常需 $>1 \text{ GW/cm}^2$ ^[6, 13]，常用高能量脉冲 Nd:YAG 激光器；拉曼与荧光信号强度较弱，需避免高能激光造成样品光降解，其中拉曼探测需激光辐照度 $\leq 10 \text{ MW/cm}^2$ ，以保证合分子特性的准确识别；荧光通常是拉曼光谱的附带信号，需适中激光能量防止烧蚀样品中荧光材料或光漂白。

（2）**激光脉宽**：脉冲激光脉宽直接影响能量集中度与时间同步精度，脉宽越小，能量聚集程度越高，时间分辨同步信号越精细。LIBS 中，窄脉宽激光可增强物质烧蚀效应；相关研究表明，与 35 ns 短脉冲激光相比，180 ns 长脉冲激光能产生更强的特征谱线与更长的等离子体寿命^[22]。而拉曼与荧光光谱中，较宽的激光脉宽更有利于延长分子激发态持续时间，提升信号采集效率。

（3）**激光频率**：激光重复频率需结合脉冲能量、光斑尺寸、目标特性及应用场景综合调整，LIBS 中激光脉冲持续几纳秒，等离子体发射可持续数微秒，允许重复频率为几 Hz；拉曼与荧光光谱的频率选择直接影响信号采集效率、样品热效应及损伤度等，高重复频率可提高采集效率，但会增加样品热负荷导致损伤；低重复频率适用于热敏感样品，但会延长采集时间。拉曼光谱常采用高重复频率累积以获得高信噪比信号；荧光光谱重复频率需低于荧光寿命（一般为纳秒至毫秒量级），避免信号叠加，长寿命荧光（如磷光）检测需进一步降低重复频率规避残留信号干扰。

(4) **激光波长**: 激光波长需与探测目标及光谱机制相匹配, 不同技术对波长的依赖特性不同。LIBS 中 LIP 产生源于多光子效应等非线性吸收过程, 而非共振吸收, 对波长的依赖性较弱; 但考虑到 LIBS 特征谱线主要分布在 200~900 nm 谱段, 系统常选用热效应显著的 1064nm 红外激光, 也可倍频至 532 nm 或 355 nm 使用^[23, 24]。拉曼光谱已广泛采用紫外至近红外波段的多种激光器^[25], 尽管拉曼频移谱峰与激发波长无直接关联, 但波长选择直接影响系统优化效果: 拉曼散射信号微弱 (光子作用概率仅百万分之一), 且散射强度与激光波长四次方成反比, 波长越长散射越弱; 可见光波段内荧光背景干扰较强, 短波激发易产生荧光并可能淹没拉曼信号; 紫外激光则可实现拉曼与荧光的光谱维分离。激光荧光属于共振激发过程, 波长需与物质能级匹配, 多数材料在紫外与可见光激发下会产生强荧光信号, 而近红外激光因光子能量较低, 可显著抑制分子荧光发射。

1.2.2 激光传输和光谱采集光学系统

LIBS、LRS 和 LIF 均需借助光学系统将激光束聚焦于目标上, 常用的激光束传递与聚焦方式有光学透镜、光纤和扩束器等, 需根据探测场景的差异进行针对性探索与优化应用。

在近距离探测中, 光学透镜或凹面反射镜是常用的激光束聚焦元件^[26], 可便捷实现单个或多个激光脉冲的精确聚焦, 但局限性明显: 当测量距离变化时, 需调整光学元件焦距或移动系统, 严重限制了系统的应用灵活性。Marquardt 等将两种不同类型的光纤集成于光纤微探针中, 借助光纤末端的聚焦透镜实现激光对样品的高效聚焦, 有效简化系统结构、提升紧凑性^[27]。基于光纤的 LIBS 与拉曼联合系统, 为偏远地区及恶劣环境下的同步光谱分析提供了可行性方案, 但在光纤混合系统中, 为避免光纤表面发生击穿效应, LIBS 激光的频率不易过高^[27], 而较低的频率会降低分析效率。

在远程探测中, 扩束器是实现激光束扩展并聚焦于远程目标的核心器件^[19]。Moros 等采用 10×扩束器, 将激光聚焦于 20 m 处的目标^[19, 28]。Sharma 等采用相同规格的 10×光束扩展器, 将 532 nm 脉冲激光聚焦于 9 m 外的目标, 光斑直径为 530 μm^[29]。此外, Sharma 等还使用 5×扩束器聚焦 1064 nm 与 532 nm 激光束^[2], 但扩束器存在色差, 导致 532 nm 激光束聚焦于 1064nm 光束前的同心圆上, 使 1064nm 激光束在样品上的聚焦光斑大于 532 nm 激光^[2], 这种差异可能影响测量结果的准确性。

LIBS、拉曼与荧光测量的灵敏度, 分别与等离子体发射光、非弹性散射光及荧光的有效收集效率直接相关, 基于三种光谱技术的自身特征差异, 其联合探测系统中的信号收集方式存在针对性设计, 以最大化提升各技术的检测性能。

在开放光路探测中，等离子体光常沿激光束 45° 角方向收集，以获得最佳的信号强度^[18]；而拉曼散射光则普遍采用背散射模式收集^[30]，同时需额外配置超陷波滤波器，用于抑制激光散射、滤除弹性散射光，最大限度降低背景干扰，确保拉曼信号的精准采集。

在远程探测中，LIBS、拉曼与荧光光谱可通过不同的光纤分别收集，借助样品附近的聚焦透镜捕获目标产生的发射光、散射光及荧光信号。Marquardt 等将所有收集光纤集成于小型光纤探头，并配置在线滤波器^[27]，这对抑制干扰拉曼测量的二氧化硅拉曼信号至关重要。此外，扩束器可兼作返回光捕获器件，将收集到的光谱信号通过光纤传至光谱仪及探测器^[3]。在远距离目标及深空探测场景中，望远镜是不可或缺的信号收集器件。常用的望远镜类型包括 240mm 卡塞格伦望远镜（长 167cm）^[28]、108mm 牛顿反射望远镜、203mm 反射望远镜^[29]及 125mm 反射天文望远镜^[5]，可在远离物镜的位置高效收集 LIBS 与拉曼信号。在实际应用中，也可采用多望远镜组合方案，如 Sharma 等将 Maksutov-Cassegrain 反射望远镜与牛顿反射望远镜集成，分别收集 8.6m 距离处含硫矿物的 LIBS 和拉曼^[2]。Sharma 系统综述了远程拉曼光谱仪中望远镜的发展情况^[31]。

光学发射与接收系统的构型主要有同轴与离轴两种，由于离轴结构在对不同距离目标的对准与聚焦中难度较大，当前远程激光探测系统普遍采用共孔径的同轴方式^[31, 32]。实际应用中，常结合反射式与透射式望远镜，既实现激光光斑在样品表面的精准聚焦，又确保光谱信号充满接收视场。其中，反射式望远镜无色差，适用于宽光谱系统，如牛顿、卡塞格林式望远镜；透射式望远镜在大焦距需求下，口径与结构尺寸较大，且对透射材料及镀膜工艺要求较高。Sharma 专门分析了地球与行星科学中望远镜在远程激光光谱探测（LIBS）中的发展趋势^[31]。

1.2.3 光谱仪和探测器

在光谱信号的分光与采集环节，不同光谱技术对光谱范围和分辨率的需求存在明显差异，具体如表 2 所示：LIBS 的主要元素发射谱线分布于 200~900 nm 区间，需覆盖紫外至近红外的宽光谱范围，且为有效区分数千条原子与离子发射谱线，需具备不低于 1/10000 波长的分辨率；拉曼光谱以检测微弱振动光谱为主，聚焦于较窄的光谱范围，分辨率通常为 2cm^{-1} ，起始谱段与激发波长相关；荧光光谱多呈现 250~600 nm 范围内的较宽谱峰，对分辨率的要求相对较低。

由于联合探测系统中各光谱技术的性能需求差异，通常需配置两台独立光谱仪，如 Czerny-Turner 光谱仪、全息光栅光谱仪均被用于 LIBS 与拉曼的采集^[28]。其中，全息光栅光谱仪凭借优异的分光性能，已成功应用于远程 LIBS 与拉

曼光谱采集^[2]。此外，中阶梯光谱仪无需光栅、棱镜等移动部件^[33]，在缩短测量时间、提升系统鲁棒性方面具有明显优势，适用于 LIBS 检测；但因其通量较低、杂散光排斥率较差，极少用于拉曼光谱检测。新一代中阶梯光谱仪通过配备高灵敏度 CCD 并结合陷波滤波器，有效解决了上述问题^[5]。Hoehse 等曾采用双臂中阶梯光谱仪开展 LIBS-Raman 联用实验^[24]，但受 LIBS 与拉曼光谱信号响应时间差异的影响，难以同步获取两种光谱数据。

时间特性对瞬时光谱检测至关重要，拉曼光谱的分子散射具有瞬时效应，要求光谱仪具备快速检测能力；而 LIBS 的原子发射信号需在一定时间延迟后才可有效观测^[28]。以纳秒脉冲激发为例，拉曼信号与激光脉冲同步产生，LIBS 信号则需在微秒级延迟后才能被有效检测。LIBS 系统中，获取不同时间点的信号信息可有效去除电子-离子重组过程产生的噪声；脉冲拉曼信号检测则能消除环境散射光及样品荧光、磷光等干扰信号。

综上，LIBS 需适配高分辨率宽谱光谱仪，拉曼需高分辨率窄谱光谱仪，荧光则需中分辨率适当宽谱光谱仪；当前光谱仪正朝着轻小型、高通量、低杂散光的方向发展，以满足各类复杂探测场景（尤其是行星探测）的应用需求。

表 2 激光光谱中光谱仪的需求与比较

Table 2 Requirements and comparison of spectrometers in laser spectroscopy

光谱类型	LIBS	拉曼	荧光
光谱范围	紫外到近红外的宽谱	相对较窄的范围（起始谱段与激光波长相关）	相对较窄的范围（起止谱段与物质特性相关）
光谱分辨率	高分辨率（至少 1/10000 th 波长）区分密集原子谱线	中等分辨率（约 2cm ⁻¹ ）检测微弱拉曼谱峰	中等分辨率检测荧光光谱
光谱仪要求	高分辨率	弱信号需要较高光通量、低杂散光	弱信号需要较高光通量、低杂散光
光谱仪类型	Czerny-Turner 反射光栅、阶梯光谱仪、透射全息光栅、等	Czerny-Turner 反射光栅、透射全息光栅、AOTF、等	

表 3 激光光谱中时间门控探测器的需求与比较

Table 3 Requirements and comparison of time-gated detectors for laser spectroscopy

探测器类型	光电倍增管 PMT	克尔门控 CCD	ICCD	ICMOS	条纹相机	SPAD
复杂性	高	低	高	低	高	低
尺寸	大	大	中/小	中/小	大	中/小
灵敏性	光子级	中	好	好	好	单光子级
门控范围	皮秒	毫秒-飞秒	纳秒-皮秒	纳秒-皮秒	百飞秒	皮秒
时间分辨率	数十皮秒	毫秒-200 飞秒	亚纳秒	十纳秒-皮秒	皮秒-飞秒	亚纳秒
制冷需求	冷却时效果好	需要	需要	无	需要	无

费用	一般	一般	高	高	昂贵	中等
备注	需要多通道阵列	光学门控需要空间与精确控制	使用最多	性能接近 ICCD	实现强度、频率和时间的三维绘图	阵列大小限制光谱范围与分辨率

时间分辨激光光谱测量中，精确时间控制是核心技术要求，通常采用门控探测器与脉冲激光同步工作的方式实现。为获取最优时间分辨，脉冲持续时间需尽可能短，但根据 Heisenberg 不确定度原理，超短（飞秒）脉冲会引发显著的频谱展宽，需在两者间实现平衡。Kögler 和 Heilala 以激光拉曼光谱为例，系统综述了当前主流的时间门控技术^[34]。

时间门控检测可通过多种技术途径实现，包括激光驱动的克尔快门 CCD^[35]、条纹相机^[36]、单光子雪崩二极管（SPAD）^[20, 37]、CMOS-SPAD^[38, 39]、ICCD^[40, 41]等，如表 3 所示。其中，光电倍增管（Photo multiplier tube, PMT）作为真空电子器件，可将微弱光信号转换为电信号，具备极高灵敏度与超快时间响应，适配紫外、可见及近红外区光谱区；其光敏性与量子效率虽不及光电二极管，但灵敏度可达单光子级。光学克尔门控+CCD 通过光谱仪入口狭缝前设置光学门控触发 CCD，对安装空间有特定要求，限制了系统的轻小型与便携性。ICCD 则在普通 CCD 前耦合像增强器（Image intensifier），将灵敏度提升至单光子级，光谱范围扩展至紫外区，门控时间可达纳秒级，能有效区分拉曼信号与背景噪声、荧光信号，实现纳米至微秒级延迟、纳秒级门控时间的时间分辨光谱采集。像增强器+CCD 条纹相机，通过像增强器将光信号传输到 CCD，利用电子束（条纹）从负阳极向正阳极的运动实现扫描检测，可完成信号强度、频率与时间的三维绘图，适用于瞬态光谱时间演变表征。电子倍增 CCD（EMCCD）则在读出寄存器与输出放大器间增设增益寄存器，采用微弱信号增强探测技术，可在噪声介入前将信号增至目标强度，降低放大器读出噪声对信号质量的影响，提升微弱信号检测可靠性。程碑彤等综述了单光子探测器的核心优势及发展现状^[42]。Kögler 和 Heilala，刘玉龙等，黄帅东等均对拉曼光谱仪中各类时间门控探测器的性能、应用场景进行了详细介绍与对比分析^[34, 43, 44]。综上，时间分辨激光光谱测量中，ICCD 与 ICMOS 是当前的主流探测器，SPAD 阵列是未来的发展趋势，条纹相机虽能精准描述瞬态光谱的时间演变，但受限于较高的成本与较大的空间需求，仅适用于实验室场景下的检测。

1.3 激光光谱的分析方法

通过对激光光谱的频率、强度、线形及其他状态特征的分析，可获得物质种类与内部结构信息，进而服务于岩石类型、矿物模式、元素组成、分子结构等物质检测与识别。不同光谱技术的数据特征及分析逻辑各有侧重，LIBS 数据包含数千条元素原子/离子特征谱线，这些“指纹”谱线的波长表示元素类型，峰强反映元素含量，结合参考数据及校准模型的分类与回归分析，可完成样品

400 物质的定性与定量检测；拉曼光谱数据通过分子振动特征峰（峰位、峰强、峰
401 形）反映物质成分、结构、浓度及所处环境变化，特定波长处的特征峰（对应
402 分子键振动模式）具有独特的指纹识别特性；荧光光谱则借助物质受激后发射
403 的特征荧光峰（波长、强度、寿命）表征物质成分、浓度、分子结构及动态过
404 程，灵敏度高但易受猝灭效应与背景干扰。如图 7 所示，激光光谱数据通常经
405 过降噪、去基线、归一化等预处理，再经过化学计量、机器学习、深度学习等
406 分类与回归方法分析，最终解译出对应物质的类型、元素组成、矿物模式、分
407 子结构等信息。LIBS 与 XRF 同属于原子光谱，处理方法可相互借鉴，El
408 Haddad 等和 Fu 等综述了 LIBS 的数据处理与分析方法^[45, 46]。拉曼光谱与红外光
409 谱均用于研究分子、声子的振动和转动，Lee 等阐述了拉曼光谱的分析方法
410 及其在微生物学中的实际应用^[47]。



411
412 图 7 激光光谱数据分析方法与信息获取能力
413 Fig. 7 Analysis methods and information extraction performance for laser
414 spectroscopy

415 1.3.1 光谱预处理方法

416 为获取稳定可靠的光谱信息及精准的分析结果，原始光谱数据在分析前需
417 进行定标与预处理。数据定标主要包括波长定标、光谱响应定标、及光谱漂移
418 在轨定标，其中行星原位探测时，需利用在轨标样校正温度、气压等环境变化
419 引起的光谱漂移。预处理的核心内容包括宇宙射线去除、光谱降噪、背景扣除、
420 基线校正等，且不同光谱技术的预处理重点不同：LIBS 定量分析前需扣除暗背
421 景、校正韧致辐射与复合辐射产生的连续背景；拉曼光谱分析因高灵敏度 ICCD
422 易受宇宙射线干扰，需先去除伪影。

423 受物质成分复杂性及光子与物质作用机制的影响，实测光谱往往存在复杂
424 噪声与基线漂移，预处理对检测结果的准确性至关重要；但传统方法多需要人
425 工干预。近年来，学者们尝试将降噪和去基线滤波器融入深度学习及卷积神经
426 网络模型，省去传统预处理步骤，直接从原始光谱中识别特征并完成物质分类。

1.3.2 光谱定性及定量

光谱定性及定量分析需通过分类和回归模型，建立特征光谱与物质类型、含量间的关联关系，常用方法有：单元线性回归、多元线性回归、主成分分析、偏最小二乘分析、神经网络及各类机器学习、深度学习算法。其中，单变量法直观、易计算，但当谱峰数量多、谱峰重叠或存在干扰时适应性差；多变量法通过多个变量协同获取定量信息，不受重叠峰干扰，可捕捉微弱光谱变化，还能同步分析多种成分，常用方法有经典最小二乘分析（classical least squares analysis, CLSA）、多元线性回归（multiple linear regression, MLR）、主成分回归（principle component regression, PCR）、偏最小二乘回归（partial least squares regression, PLSR）、局部加权回归（local weighted regression, LWR）等，其中 PCR 与 PLSR 为传统经典方法。近年来，支持向量机（SVM）、人工神经网络（ANN）（如反向传播神经网络 BPNN、径向基函数神经网络 RBFNN 和卷积神经网络 CNN）等智能算法，为解决基质效应、自吸收和实验参数波动等引起的复杂、不定性和高非线性定量问题提供了有效途径；神经网络与深度学习还可深层挖掘光谱特性信息、精准描述信息与物质物理特性的非线性关系。

另外，校准模型的优劣还要通过将物质含量与相应的光谱信息进行关联，并采用留一法（Leave-one-out）或 k 折交叉验证法（K-fold cross-validation）检验光谱模型对参考值的拟合准确性，确保模型具备良好的稳定性与泛化能力。

2 行星科学应用

2.1 典型激光光谱载荷

激光光谱技术凭借其独特的优势，已在行星表面成分的原位探测中得到广泛的应用。Saeidfirozeh 等系统综述了深空探测中当前以及计划采用 LIBS 技术的载荷情况^[48]，如目前成功使用的有好奇号 ChemCam、毅力号 SuperCam、祝融号 MarSCoDe、月船 3 号，计划使用的有 LUVMI-X 的 VOILA、Czech SLAVIA 的 LILA、ISRA、DLR 的 LRU2。刘平等综述了采用 Raman 技术的载荷情况^[49]，如目前成功使用的有毅力号 SuperCam 在 LIBS 技术上扩展的远程拉曼与荧光光谱，SHERLOC 采用的抵近式深紫外拉曼与荧光光谱，计划使用的有欧空局 ExoMars 的 RLS、日本火星卫星探测计划（Martian Moons Exploration, MMX）的拉曼光谱仪（Raman spectrometer for MMX, RAX）、中国嫦娥七号拉曼光谱仪。此外，激光荧光光谱通常作为拉曼光谱的副产品，如 SuperCam 和 SHERLOC。Taylor 和 Lai 综述了 2010 年以来用于生物、催化、化学、环境、酶、

458 放射学和毒理学的荧光光谱技术的发展^[50]。

459 **好奇号 ChemCam:** 作为 NASA 好奇号火星车搭载的核心载荷, ChemCam
460 首次将 LIBS 技术用于火星岩石、矿物、土壤等物质成分的原子光谱探测与分析,
461 确定火星是否有水及适合生命存在的物质环境^[51, 52]。该载荷采用主动调 Q 的
462 Nd:KGW 晶体 1064nm 激光器 (频率 10Hz、能量 25mJ); 配备光谱仪分别覆盖
463 240.1-342.2nm 深紫外波段、382.1-469.3nm 紫光波段、474.0-906.5nm 可见光及
464 近红外波段, 对应光谱分辨率分别是 0.15nm、0.20nm 和 0.61nm。

465 **毅力号 SuperCam 和 SHERLOC:** 两者均为 NASA 毅力号火星车搭载的核
466 心载荷, 分别实现火星地质样品的远程和抵近式光谱探测。其中, SuperCam 集
467 成 LIBS、时间分辨拉曼和荧光光谱 (time-resolved Raman and Luminescence,
468 TRR and TRL)、可见和短波红外光谱 (visible and near-infrared spectroscopy,
469 VISIR)、高分辨率彩色图像 (high-resolution color imaging, RMI)、麦克风录
470 音多项 (sound recording with a microphone, MIC) 技术, 可在原子、分子或晶体
471 尺度上对火星表面矿物学和化学元素进行远程微观表征, 探寻潜在有机物及生
472 命遗迹, 为火星地球化学和天体生物学研究奠定基础。其核心优势在于, 通过
473 TRR 和 VISIR 能直接测定岩石的矿物组成, LIBS 同时测量主量元素, TRL 检
474 测微量元素, RMI 联合 Mastcam-Z 导航相机图像可辅助分析岩石类型 (如沉积
475 岩与火成岩) 及其纹理、粒度分布^[17, 53]。SHERLOC 则集成深紫外激光共振拉曼
476 和自发光荧光光谱设备, 结合自聚焦和扫描成像, 搭载于火星车机械臂, 实现
477 对火星表面有机物和矿物的高空间分辨率、高灵敏度的光谱表征及表面纹理、
478 形态探测。该载荷由于采用 248.6 nm (<250 nm) 深紫外脉冲激光 (频率 10-
479 160Hz、脉宽 20-40 μ s、能量>14 μ J、峰值功率 200mW), 使拉曼和荧光光谱在
480 光谱维度上自然分离, 无需时间门控或其他干扰抑制机制, 即可同步采集~48
481 mm 处目标的拉曼区 (800-4000 cm^{-1} , 即 254-274 nm、分辨率 0.269nm) 和荧光
482 区 (275-354 nm、分辨率 0.269 nm) 光谱信号^[54]。

483 **ExoMars 拉曼光谱仪:** 欧洲航天局 ExoMars 任务中, Rosalind Franklin 火
484 星车搭载的拉曼光谱仪 (Raman Laser Spectrometer, RLS), 配合 MicrOmega 设
485 备, 对巡视器钻探系统收集的地表及地下 (~2 m) 样品进行分析, 可获取远离
486 紫外线辐射和外部环境风化过程的地质样本, 增加发现样品中潜在保存完好的
487 有机质或生物特征的可能性。其工作流程为: 钻头提取样品核心后, 通过火星
488 多光谱成像仪 (Mars Multispectral Imager for Subsurface Studies, Ma_Miss)、钻
489 头处的红外光谱仪 (infrared spectrometer, IRS)、特写成像仪 (Close-Up
490 Imager, CLUPI)、小型近距相机 (miniaturized short-range camera system) 等设
491 备完成样品初步描述; 样品制备和分配系统 (Sample Preparation and
492 Distribution System, SPDS) 将样品压碎成粉末并送入 Analytical Laboratory
493 Drawer (分析实验室), 由 MicrOmega 和红外光谱仪通过照亮具有不同波长光

源来分析样品的表面，RLS 获得沿样品表面的几个点的光谱，火星有机分子分析仪（Mars Organic Molecule Analyzer, MOMA）利用激光解吸质谱仪（MOMA-LDMS）用激光拍摄样品中解吸的材料，还可以使用气相色谱质谱仪（Gas Chromatography Mass Spectrometer, MOMA-GCMS）对放置在探测器转盘上专用烤箱内样品进行详细的解吸分析。RLS 主要由 SPU（Spectrometer Unit），IOH（Internal Optical Head），ICEU（Instrument Control and Excitation Unit）及软件控制等模块组成；核心参数为光谱范围 70-4200 cm^{-1} 、激光波长 532 nm、样品表面激光功率 7 mW、分析点尺寸 $\approx 50\mu\text{m}$ 、光谱分辨率 6-10 cm^{-1} [55]。

祝融号火星表面成分探测器：我国天问一号任务中祝融号携带的火星表面成分探测器（Mars Surface Composition Detector, MarSCoDe），集成 LIBS、短波红外光谱和显微成像技术[56]，对火星表面物质的元素成分分析、矿物分类、岩石识别等进行精确的就位探测。其中 LIBS 采用 1064nm 主动调 Q 激光器（频率为 1-3 Hz、脉宽为 4-4.5 ns、光束直径约 4.8 mm、激光能量 $> 21\text{ mJ}$ ），采用发射与接收共光路的卡塞格伦望远镜并使用配有 CCD 的 Czerny-Turner 光谱仪，采集覆盖 240-340 nm, 340-540 nm 和 540-850 nm 波长范围的 LIBS 光谱数据。

MMX 显微拉曼光谱仪：JAXA 计划在火星卫星探测任务（MMX）中携带微型共焦拉曼光谱仪（RAX），采用 532nm 激光，通过光纤传输到二向色分束器，再由自动对焦物镜会聚于待测样品，系统工作距离为 80 mm，收集 535-680 nm 谱段范围内的拉曼散射光，经过同一组透镜准直后，再通过二向色分束器被反射到光谱仪光路，经滤波片滤除瑞利散射后，由狭缝输入物镜组，再经光栅分光、透镜组聚焦投射到探测器完成光谱信号采集[57]。

嫦娥七号拉曼光谱仪：我国计划于 2026 年发射的嫦娥七号任务中，将搭载小型拉曼光谱仪，采用 532nm 被动调 Q 脉冲激光器，通过时间门控技术的 ICCD，探测 300-6000 cm^{-1} 范围内的拉曼光谱，光谱分辨率为 $\leq 16\text{ cm}^{-1}@300-4200\text{ cm}^{-1}$ 和 $\leq 10\text{ cm}^{-1}@4200-6000\text{ cm}^{-1}$ ，主要用于月面典型矿物的远程探测。

此外，我国计划于 2028 年发射的天问三号任务中，将搭载紫外激光拉曼与荧光光谱仪，对采样区域进行精准检测、遴选出高价值样品，为火星取样返回及后续分析提供支撑。

2.2 行星探测的主要成果

行星探测的核心任务之一是通过通过对太阳系中矿物质的特征描述，从已识别的矿物组合、成分、结构等方面深入剖析行星的形成和演化过程。激光光谱技术结合精确指向与远程探测，可实现巡视区内样品从全岩到颗粒、从分子到原

子的精准探测；同时借助多源、多模数据分析与信息挖掘，为行星探测中大气环境、水及相关物、行星地质、宜居性、生命痕迹等关键科学问题的探索提供有力支撑。凌宗成等综述了 LIBS 对火星表面土壤、岩石、矿物及微量元素探测中的应用^[58]。刘平等综述了拉曼光谱对月球和火星主要矿物研究中的应用及光谱特征^[49]。Cloutis 等详细阐述了拉曼对月球的探测目标及主要应用场景^[59]。

2.2.1 行星地质成分

对土壤、岩石、矿物等地质样品的物质成分检测，能够揭示天体的地质形成过程及演化历史，不仅为太阳系演化理论提供实证基础，还在生命起源探索、资源开发、地球环境保护等领域产生辐射效应，具有重要的科学与实际价值。

LIBS 可捕获地质样品的数千条元素特征谱线，获得样品所含元素的种类和丰度信息（如 O、Si、Ti、Al、Fe、Mg、Ca、Na、K 等主量元素 P、Mn、Cl、Cu、Pb、As、S、H、Li、Cr、Rb、Sr、Ba 等微量元素），为理解行星岩石成因和地质演化历史提供基础数据支撑。NASA 利用好奇号 ChemCam 和毅力号 SuperCam 中的 LIBS 已经对火星巡视区内样品的元素检测，对火星表面的岩石（如火成岩、沉积岩和变质岩）、矿物（如硅酸盐、硫酸盐、碳酸盐等）、土壤、沙丘等目标开展了详细调查与定量反演^[58]。如利用 ChemCam 对 Gale 撞击坑的土壤类型进行详细分析与分类^[60-62]；并发现大量化学成分复杂的火成浮岩和岩石露头，对其类型和地质作用进行深入分析^[63-67]；还探测到大量含 Fe、富 K、Si 质沉积物^[68-74]；以及硫酸钙、硅酸盐等矿物^[75-77]。

拉曼光谱凭借其尖锐、不重叠的特征谱峰，可清晰、明确地识别矿物特性，尤其是混合物的地质样品，能够获取矿物、岩石碎片、土壤和玻璃等物质（斜长石、辉石和橄榄石）的表面、活性矿物信息，重点识别特定硅酸盐和其他氧阴离子基团矿物（碳酸盐、磷酸盐、硫酸盐）。Wang 等首次提出将拉曼光谱应用于对月球矿物检测，在实验室对月面分布较多的斜长岩、辉石、橄榄石等硅酸盐类矿物的拉曼光谱进行了测定，通过与数据库比对，得到这几种矿物的拉曼光谱，验证了拉曼对月面典型矿物类型的识别能力^[78]。Wang 等利用微型 532nm 激光拉曼光谱仪（MMRS），测定了火星表面常见矿物中橄榄石、辉石、石英等物质的拉曼特征峰^[79]，并与实验室级拉曼光谱仪的检测结果对比，发现检测不同矿物时，离焦量与拉曼特征峰强度之间存在非线性关系。Stopar 等在 10 米处对大量矿物样品进行研究，确定了每个样品的拉曼散射强度^[80]。Cloutis 等研究了拉曼光谱识别蛇纹石的存在和区分多态性及铁氧化态^[81]。Lopez-Reyes 等利用 SuperCam 拉曼光谱对 Jezero 陨石坑内多个目标中检测到硫酸钙，包括 Reids Gap（sol 466）、Dovel Mountain（sol 512）、Mill Prong（sol 517）、Lands Run（sol 533）、Uganik Island（sol 619）、Kupreanof Strait（sol

620) 等^[82]。在毅力号的前 1000 火星日中, SuperCam 分析了 60 个地质目标上的约 500 个点, 提供了关键的矿物信息^[83], 如在 Jezero 陨石坑底部和三角洲地区发现了橄榄岩和碳酸盐岩, 支撑了关于过去的水环境和潜在的可居住性的假设; 在磨蚀的岩石表面和自然地层上都有发现了硫酸盐和高氯酸盐, 表明了历史上的水活动并为过去的气候条件提供线索; 检测到高浓度硬石膏, 特别是 Reids Gap 区域显示出异常强的拉曼信号。

荧光作为拉曼的副产物, 虽然给拉曼光谱带来负作用, 但是其光谱特征不仅可用于物质检测而且还能定量分析, 甚至对部分微量元素也十分敏感。Gaft 等表明荧光对地质样品中的稀土元素具有显著的灵敏性^[1]。Wang 等就利用荧光光谱对模拟的外星地质样品进行了量化^[12]。Razzell Hollis 等针对 SHERLOC 测试并建立了 62 种矿物的深紫外拉曼和荧光光谱库^[84]。

2.2.2 生物化学及生命遗迹

生物分析物或生物标记物对发现其他行星生命或过去的生命存在形式至关重要。行星科学、天体生物学和火星研究界都把寻找火星上过去或现在存在的生命列为优先研究事项。目标行星的环境使人们相信极端生物很可能是被发现的生物标记。这些物质主要包括蓝藻细菌和它们的色素, 以及其他重要的色素, 如胡萝卜素和叶绿素。色素也有望成为重要的生物标志物。紫素是蓝藻在压力或极端条件下产生的一种紫外线色素。预计它将在发现嗜极蓝藻细菌的地区被发现, 特别表明火星上的生命。另外, 氨基酸也是重要的生物标志物。

原位、微区紫外拉曼和 LIF 技术, 已成为火星及其他行星表面有机生物特征检测的理想方法^[85-88]。紫外激光很适合蛋白质、DNA 和 RNA 等生物分子的共振拉曼光谱分析。然而, 仅用拉曼光谱法无法确定任何有机化合物的生物成因^[89, 90]。类胡萝卜素, 如 β -胡萝卜素, 可表明藻类或细菌的存在, 而拉曼已被证明能够区分不同类型的类胡萝卜素。Sharma 等的研究表明, 时间分辨远程探测系统能够对番茄和一品红叶进行拉曼测量, 从而显示了不同基质中的类胡萝卜素的检测能力^[31]。由于有机荧光与拉曼散射同时在紫外区产生, 紫外荧光光谱技术被认为是辅助有机生物特征检测的强大工具^[91]。将拉曼光谱与 LIF 结合在同一目标上, 可以提高潜在生物特征检测的置信度^[91]。并且许多有机物, 尤其是那些含有芳香环的有机物, 在紫外光激发下会发出强烈的荧光, 可以检测到 ppm-ppb 浓度的有机物^[85, 88, 92, 93]。值得注意的是, 无机物的荧光寿命较长 (μs - ms), 通常来自稀土元素发光激活剂, 而来自有机荧光团的荧光寿命较短 ($\leq 100 \text{ ns}$), 通常来自芳香分子^[94-97]。通过荧光光谱获取荧光信号衰减寿命的额外数据集, 可进一步增强潜在生物特征的识别可信度^[91, 98]。另外, 拉曼光谱有能力确定形成的温度和压力, 并区分活的有机物质和非活遗骸, 如化石。

紫外荧光光谱已被证实是测定火星模拟材料中有机成分的有效方法^[99]，并被选为毅力号 SHERLOC 工具。Eshelman 等使用门控紫外荧光及其寿命周期参数检测芳香化合物^[88]。Lymer 等测试了紫外 LIF 作为飞行或实验室仪器，分析碳质球粒陨石中的有机物成分^[100]。Shkolyar 等报告了如何在行星表面使用紫外时间分辨荧光和拉曼，时间分辨 τ 值以及 UV 拉曼数据集来测量的有机生物特征，模拟样品包括 Octacosane, Stearic acid, β -Carotene, Thymine, Cystine, Cystine, Serine, L-Alanine, Tyr, Phe, Trp, Averaged AAAs 等有机物^[101]。Razzell Hollis 等针对 SHERLOC 测试并建立了 51 种有机化合物（包括 5 种羧酸、10 种多环芳烃、24 种氨基酸、6 种核碱基、6 种大分子碳）的深紫外拉曼和荧光光谱库^[102]。

2.2.3 水冰及水合物

水/冰是行星探测中的重要地质样本，其可以固体、液体或气体形式存在于行星大气及土壤中，保存关键的生物标志物。与水相关的水合物，不仅是行星水资源的重要载体，还通过物理化学性质的改变深刻塑造行星内部结构、热力学过程及表层环境，对类地行星和冰质天体的演化具有不可替代的作用。

LIBS 通过探测 H 元素及水化矿物中的特定元素，实现对行星表面水体及水合物空间分布及含量的反演分析。Sobron 等通过 LIBS 对 H 元素定量作为火星含水矿物最优定量指标，直接表征矿物结晶水^[103]。ChemCam 通过对 Gale 撞击坑内多处目标的 H 信号检测，证实该区域存在不同水化程度的矿物组分^[60, 104, 105]，并显示岩石 H 信号强度随探测深度增加逐渐衰减至消失，且该变化规律不受昼夜温度波动影响，由此排除表面吸附水是火星岩石表面粉尘 H 信号的主导来源；另外研究表明，无定型矿物是火星细粒土壤中 H 的主要赋存载体^[105]。在定量水文矿物方面，Rapin 等将硫酸钙岩脉 LIBS 光谱的 H 发射峰面积与 C 峰面积归一化处理，定量分析了岩脉中 H 含量^[106, 107]；结果表明该类硫酸钙岩脉主要为半水石膏（ $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ ），其形成机制可追溯到流体活动或区域沉积作用后的地质改造过程^[62]，为火星表面曾发生弱酸性水文活动事件提供证据^[108]。此外，Zhao 等通过对 H 元素定量，揭示了祝融号巡视区域的古水环境演化特征^[109]。

相较于对分子偶极矩变化敏感、仅适用于极性键探测的红外光谱，拉曼光谱对分子极化率改变引发的振动散射信号更加敏感，可有效识别非极性键，在水溶液及含水矿物检测中具备独特优势。Ling 等通过对 8 种含水与无水硫酸亚铁样品的拉曼光谱特征分析，表明拉曼光谱可有效区分不同赋水状态，深化对该类矿物火星赋存规律的认知^[110]。Wang 等人使用拉曼精准识别硫酸盐矿物中水化程度^[111]。闻道远天等利用 532 nm 显微拉曼对模拟月岩/月壤中吸附水、结晶水、结构水、冰等形态水进行检测及半定量^[112]。在远程探测应用层面

Garcia 等搭建了 532nm 脉冲激光与 ICCD 光谱仪的远程拉曼光谱探测系统，验证了对 5.6m 探测距离内精确识别水、冰及多种典型含水矿物的拉曼特征峰，涉及七水绿矾（ $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ）、七水硫酸镁（ $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ）、六水氯化镁（ $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ）、二水石膏（ $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）等，同时展示该系统可在强光照背景下对水冰的有效识别^[113]。Cloutis 等研究了火星上水合硅酸盐的拉曼光谱与反射光谱的互补特征，为水合硅酸盐矿物的精准、高效识别提供重要技术依据^[81]。

3 发展趋势及挑战

3.1 行星探测中激光光谱的发展趋势

激光光谱技术凭借其激发强度高、信号易检测、免样品制备、光谱和时间分辨率高、特征谱线独立且尖锐等优势，成为行星地质及生命相关物质成分最直接有效的原位探测手段，为行星科学探索提供新的见解；并随着行星探测任务的发展，呈现出多方面的发展趋势。

（1）轻小、紧凑型设备需求：随着深空探测的目标越来越远，特别是那些远离太阳的天体，其行星表面太阳光照弱，导致反射光谱信号强度不足，难以实现被动光谱的快速、准确测量，该情况下激光光谱在光谱信号强度、光谱分辨率、探测灵敏度等方面的优势愈发凸显，成为这类天体探测的优选手段。同时，深空探测环境复杂、目标不确定性增加、数传能力受限，探测器资源严重受限，这就要求其搭载的科学载荷的重量与体积必然受限而性能方面不降。由此，发展轻小型、高性能的光谱探测设备，无疑倍受重视。

（2）多技术联合检测与分析：对于宝贵的行星探测机会，丰富、可靠的原位光谱，更有助于科学问题的探索，这就需要集成更多的探测手段和更好的探测性能。如毅力号结合 SuperCam 的远程 LIBS、拉曼/荧光光谱、以及光谱成像技术和 SHERLOC 的微区紫外拉曼和荧光光谱技术，实现火星地质样品由远程到抵近、全岩到颗粒、分子到原子的准确、综合探测。其中，LIBS 关注样品内化学元素的组分识别，主量及部分微量元素的含量检测；LRS 侧重样品的化学结构、物相形态、结晶度以及分子相互作用的详细信息；LIF 擅长微量元素的检测及定量，同时拉曼和荧光还可以协同实现有机物的检测。由此，发展综合性、互补性的多光谱联合检测手段，能提供更全面的、准确的物质信息，支撑更深入的科学研究。

(3) 精确的微量元素和同位素的检测：目前科学载荷主要关注行星表面的岩石和矿物的类型识别，及其化学成分中主量元素的检测。如 ChemCam/SuperCam 团队对“好奇号”和“毅力号”巡视区内复杂多样的岩石（如火成岩、沉积岩和变质岩）、矿物（如硅酸盐、硫酸盐、碳酸盐等）、土壤、沙丘等目标进行了详细调查与定量反演，获得丰硕成果与新发现，并识别出所有主量元素（Si、Mg、Al、Ca、K、Na、Fe、Ti 和 O）、一些微量元素（如 H、S、Cl、P、B、C、N、Mn 等）、以及少量痕量元素（Li、Ba、Sr、Rb、Cr、Ni、Cu、Zn、As、Cd、Pb 等），LIBS 原位探测中，除了对 Li、Ba、Sr 和 Rb 等碱性微量元素的定量外，对其他典型微量元素的定量还鲜有报道。而拉曼光谱通常被作为定性识别手段，即使近年来出现半定量或相对定量的应用。荧光光谱虽然具有微量元素定量的潜质，但在行星原位探测的作用尚不明确。微量元素在地质的成岩、成矿，天体的形成、演化，及人类生产环境变化等研究中发挥着重要作用，被广泛用于探讨和指示天体的地质作用、地化过程，被作为地球化学的“指示剂”或“示踪剂”。由此，开展微量元素和同位素的检测是目前发展趋势。

(4) 智能的、准确的在线分析：随着人工智能、大数据、深度学习等技术的迅速发展，利用多源、多模数据分析与信息挖掘，推动激光光谱多模态数据大模型的构建，发展物理机理与数据驱动协同的深度学习新方法，服务于行星探测科学目标。未来的激光光谱将会更加自主化和智能化，能够自动分析和处理大量的光谱数据，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中自动巡检和高价值样品遴选等任务。

3.2 行星探测中激光光谱面临的挑战

激光光谱技术在实验室设备中得到迅速的发展，并广泛应用于各领域，同时在行星探测中也出现典型的应用案例。随着多样的探测任务和多个科学目标的需求，激光光谱技术在行星探测中仍然面临诸多挑战。

(1) 轻小型设备与高性能探测需求间的矛盾，为应对资源约束和复杂环境探测需求，激光光谱设备需要采用轻小型和紧凑性设计，以适配探测器的载荷限制。但与此同时，探测任务要求设备具备实验室级的探测性能，确保原位探测光谱数据的科学性与应用价值。这种“轻小型设计”与“高性能需求”之间的矛盾，必然给设备的整体设计、核心器件的选择与集成带来极大的挑战。

(2) 复杂环境下原位探测与高价值数据需求的矛盾，行星原位探测过程中面临诸多复杂环境因素的影响，实验室中单独的 LIBS、LRS 和 LIF 所呈现的理想光谱模式，在现实场景中往往会变得复杂，因为样品的复杂性，不同成分之

间的相互作用，以及非理想实验条件。要确保原位探测光谱数据的准确解译，势必要精确区分原位探测与实验室测量间的差异，总结归纳主要影响因素的作用规律并进行针对性补偿；同时建立实验室测量与原位探测间的标准传递与迁移学习。

（3）面向行星探测的参考数据与知识体系不完善，光谱数据的准确解译与反演，高度依赖丰富、准确的参考数据和专业的专家知识，面对复杂的行星原位探测场景，科研人员需要充分认识原位探测与实验室测量存在差异的内在影响机制，并利用高仿真的模拟环境构建更全面、精准的参考光谱数据库；同时，还需开展小样品模型的迁移学习与数据增强机制，弥补原位探测样品数量有限、数据多样性不足的短板，为光谱数据的准确解译提供支撑。目前，面向行星探测的参考数据积累不足、知识体系不完善，已成为制约激光光谱技术发挥更大作用的重要因素。

4 总结

以 LIBS、LRS、LIF 为代表的激光光谱探测技术，凭借信号易检测、免样品制备、特征谱线独立且尖锐等独特的优势，已成为行星地质及生命相关物质成分最直接、有效的远程与原位探测手段。同时，这些激光光谱技术在探测方式、探测谱段等方面有着许多共同点，将这些技术联合探测可以对物质元素组成和分子结构同时测量，实现探测信息的有效互补，显著提升行星探测的综合效能。随着深空探测目标越来越远，特别是那些远离太阳时被动光谱检测难的天体，探测环境复杂、目标不确定增加、数传能力受限，探测器资源严重受限，而科学探索需要更多探测手段和更好探测性能，急需发展轻小型、高性能的激光光谱联合探测设备。

研制最佳的行星探测科学载荷，选取哪种方式、采用什么技术，存在多方面的考量。本文基于 NASA 和 ESA 火星探测及我国行星探测中激光光谱设备的技术特点，根据 LIBS、LRS、LIF 的探测原理，对比分析了三种探测技术自身的优缺点；厘清单独技术及联合技术使用时，需考虑的关键因素及指标参数；结合国际上月球及行星探测任务中的载荷情况、以及实验室设备研制情况，综述了基于脉冲激光的时间分辨测量方法，及其在行星地质、水冰及水相关矿物、生物化学及生命痕迹等方面的引用；最后深入分析了这些技术的发展趋势和面临的挑战，为后续行星探测激光光谱载荷的研制与应用提供参考。

参考文献

[1] GAFT M, PANCZER G, REISFELD R, *et al.* Laser-induced time-resolved luminescence as a

- tool for rare-earth element identification in minerals[J]. *Physics and Chemistry of Minerals*, 2001, **28**(5): 347-363
- [2] SHARMA S K, MISRA A K, LUCEY P G, *et al.* Combined remote LIBS and Raman spectroscopy at 8.6m of sulfur-containing minerals, and Minerals coated with hematite or covered with basaltic dust[J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2007, **68**(4): 1036-1045
- [3] WIENS R C, SHARMA S K, THOMPSON J, *et al.* Joint analyses by laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) and Raman spectroscopy at stand-off distances[J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2005, **61**(10): 2324-2334
- [4] SHARMA S K, ISMAIL S, ANGEL S M, *et al.* Remote Raman and Laser-induced Fluorescence (RLIF) emission instrument for detection of mineral, organic, and biogenic materials on mars to 100 meters radial distance[C]//Proceedings Volume 5660, Instruments, Science, and Methods for Geospace and Planetary Remote Sensing. Honolulu: SPIE, 2004.
- [5] OSTICOLI I, MENDES N F C, NEVIN A, *et al.* A new compact instrument for Raman, laser-induced breakdown, and laser-induced fluorescence spectroscopy of works of art and their constituent materials[J]. *Review of Scientific Instruments*, 2009, **80**(7): 076109
- [6] LIN Q Y, NIU G H, WANG Q H, *et al.* Combined laser-induced breakdown with Raman spectroscopy: historical technology development and recent applications[J]. *Applied Spectroscopy Reviews*, 2013, **48**(6): 487-508
- [7] DHANADA V S, SAJAN D G, KARTHA V B, *et al.* Hybrid LIBS-Raman-LIF systems for multi-modal spectroscopic applications: a topical review[J]. *Applied Spectroscopy Reviews*, 2021, **56**(6): 463-491
- [8] RAMAN C, KRISHNAN K. A new type of secondary radiation[J]. *Nature*, 1928, **121**: 501–502
- [9] MARFUNIN A S S. Spectroscopy, Luminescence and Radiation Centers in Minerals[M]. Berlin: Springer, 1979
- [10] WAYCHUNAS G A. Luminescence, X-ray emission and new spectroscopies[M]//FRANK C. Spectroscopic Methods in Mineralogy and Geology. Berlin, Boston: De Gruyter, 1988: 639-700
- [11] SMITH H D, MCKAY C P, DUNCAN A G, *et al.* An instrument design for non-contact detection of biomolecules and minerals on Mars using fluorescence[J]. *Journal of Biological Engineering*, 2014, **8**: 16
- [12] WANG A L, WEI J, KOROTEV R L. Quantification of fluorescence emission from extraterrestrial materials and its significance for planetary Raman spectroscopy[J]. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2020, **51**(9): 1636-1651
- [13] REINHARD N. Laser-induced Breakdown Spectroscopy: Fundamentals, and Applications[M]. Berlin: Springer-Verlag, 2012.
- [14] MITTERDORFER C, BERNARD J, KLAUSER F, *et al.* Local structural order in carbonic acid polymorphs: Raman and FT-IR spectroscopy[J]. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2012, **43**(1): 108-115
- [15] MEASURES R M. Laser Remote Sensing: Fundamentals and Applications[M]. Malabar: Krieger Publishing Company, 1992
- [16] WEI D, CHEN S, LIU Q. Review of fluorescence suppression techniques in Raman spectroscopy[J]. *Applied Spectroscopy Reviews*, 2015, **50**(5): 387-406
- [17] 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**(3): 47
- [18] MARTIN M Z, WULLSCHLEGER S D, GARTEN JR C T, *et al.* Elemental analysis of environmental and biological samples using laser-induced breakdown spectroscopy and pulsed Raman spectroscopy[J]. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 2004, **25**(5): 687-694
- [19] MOROS J, LORENZO J A, LUCENA P, *et al.* Simultaneous Raman spectroscopy-laser-induced breakdown spectroscopy for instant standoff analysis of explosives using a mobile integrated sensor platform[J]. *Analytical Chemistry*, 2010, **82**(4): 1389-1400
- [20] TYNDALL D, RAE B R, LI D D U, *et al.* A high-throughput time-resolved mini-silicon photomultiplier with embedded fluorescence lifetime estimation in 0.13 μm CMOS[J]. *IEEE Transactions on Biomedical Circuits and Systems*, 2012, **6**(6): 562-570

- [21] DOROSZ P, BASZCZYK M, KUCEWICZ W. The study of single cells in a system based on silicon photomultipliers[C]//2018 IEEE Nuclear Science Symposium and Medical Imaging Conference Proceedings (NSS/MIC). Sydney: IEEE, 2018: 1-2
- [22] LI N, TANABE K, NISHI N, *et al.* Simultaneous detection of a submerged Cu target and bulk water by long-pulse laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2021, **36**(9): 1960-1968
- [23] BURGIO L, CLARK R J H, STRATOUDAKI T, *et al.* Pigment identification in painted artworks: a dual analytical approach employing laser-induced breakdown spectroscopy and Raman microscopy[J]. *Applied Spectroscopy*, 2000, **54**(4): 463-469
- [24] HOEHSE M, MORY D, FLOREK S, *et al.* A combined laser-induced breakdown and Raman spectroscopy Echelle system for elemental and molecular microanalysis[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2009, **64**(11/12): 1219-1227
- [25] WANG Jiahao, HU Ling, ZHANG Xiaohua, *et al.* Effect of laser wavelength in Raman spectrum detection of geological components[J]. *Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*, 2024, **14**(6): 795-800 (王嘉豪, 胡凌, 张晓华, 等. 激光波长对拉曼光谱检测地质成分的影响[J]. *中国无机分析化学*, 2024, **14**(6): 795-800)
- [26] ANCILLOTTI L, CASTELLUCCI E, BECUCCI M. A combined Raman-LIBS spectrometer: toward a mobile atomic and molecular analytical tool for in situ applications[J]. *Proceedings of the SPIE*, 2005, **5850**: 182-189
- [27] MARQUARDT B J, STRATIS D N, CREMERS D A, *et al.* Novel probe for laser-induced breakdown spectroscopy and Raman measurements using an imaging optical fiber[J]. *Applied Spectroscopy*, 1998, **52**(9): 1148-1153
- [28] MOROS J, LORENZO J A, LASERNA J J. Standoff detection of explosives: critical comparison for ensuing options on Raman spectroscopy-LIBS sensor fusion[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2011, **400**(10): 3353-3365
- [29] SHARMA S K, MISRA A K, LUCEY P G, *et al.* A combined remote Raman and LIBS instrument for characterizing minerals with 532 nm laser excitation[J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2009, **73**(3): 468-476
- [30] DREYER C B, MUNGAS G S, THANH P, *et al.* Study of sub-mJ-excited laser-induced plasma combined with Raman spectroscopy under Mars atmosphere-simulated conditions[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2007, **62**(12): 1448-1459
- [31] SHARMA S K. New trends in telescopic remote Raman spectroscopic instrumentation[J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2007, **68**(4): 1008-1022
- [32] 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
- [33] FICHET P, TABARANT M, SALLE B, *et al.* Comparisons between LIBS and ICP/OES[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2006, **385**(2): 338-344
- [34] KÖGLER M, HEILALA B. Time-gated Raman spectroscopy-a review[J]. *Measurement Science and Technology*, 2020, **32**(1): 012002
- [35] MATOUSEK P, TOWRIE M, STANLEY A, *et al.* Efficient rejection of fluorescence from Raman spectra using picosecond Kerr gating[J]. *Applied Spectroscopy*, 1999, **53**(12): 1485-1489
- [36] TAHARA T, HAMAGUCHI H O. Picosecond Raman spectroscopy using a streak camera[J]. *Applied Spectroscopy*, 1993, **47**(4): 391-398
- [37] KRSTAJIĆ N, LEVITT J, POLAND S, *et al.* 256×2 SPAD line sensor for time resolved fluorescence spectroscopy[J]. *Optics Express*, 2015, **23**(5): 5653
- [38] ROCCA F M D, NEDBAL J, TYNDALL D, *et al.* Real-time fluorescence lifetime actuation for cell sorting using a CMOS SPAD silicon photomultiplier[J]. *Optics Letters*, 2016, **41**(4): 673-676
- [39] ROJALIN T, KURKI L, LAAKSONEN T *et al.* Fluorescence-suppressed time-resolved Raman spectroscopy of pharmaceuticals using complementary metal-oxide semiconductor (CMOS) single-photon avalanche diode (SPAD) detector[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2016, **408**(3): 761-774
- [40] MARTYSHKIN D V, AHUJA R C, KUDRIAVTSEV A, *et al.* Effective suppression of

- fluorescence light in Raman measurements using ultrafast time gated charge coupled device camera[J]. *Review of Scientific Instruments*, 2004, **75**(3): 630-635
- [41] EFREMOV E V, BUIJS J B, GOOIJER C, *et al.* Fluorescence rejection in resonance Raman spectroscopy using a picosecond-gated intensified charge-coupled device camera[J]. *Applied Spectroscopy*, 2007, **61**(6): 571-578
- [42] CHENG Beitong, DAI Qian, XIE Xiumin, *et al.* Research progress of single-photon detectors[J]. *Laser Technology*, 2022, **46**(5): 601-609 (程碑彤, 代千, 谢修敏, 等. 单光子探测器的研究进展[J]. 激光技术, 2022, **46**(5): 601-609)
- [43] LIU Yulong, GUO Yanping, CHANG Ruixue, *et al.* Principles and technological development history of time-gated Raman spectrometers and their applications[J]. *The Journal of Light Scattering*, 2024, **36**(3): 220-248 (刘玉龙, 郭艳平, 常瑞学, 等. 时间门控拉曼光谱仪的原理与技术发展历史及其应用[J]. 光散射学报, 2024, **36**(3): 220-248)
- [44] HUANG Shuaidong, XUE Bin, ZHAO Yiyi, *et al.* Research progress in time-gated Raman spectroscopy[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2025, **62**(5): 13-35 (黄帅东, 薛彬, 赵意意, 等. 时间门控拉曼光谱技术研究进展[J]. 激光与光电子学进展, 2025, **62**(5): 13-35)
- [45] EL HADDAD J, CANIONI L, BOUSQUET B. Good practices in LIBS analysis: review and advices[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2014, **101**: 171-182
- [46] FU H B, JIA J W, WANG H D, *et al.* Calibration methods of laser-induced breakdown spectroscopy[M]//STAUFFER M T. Calibration and Validation of Analytical Methods-A Sampling of Current Approaches. IntechOpen, 2018: 85-107
- [47] LEE K S, LANDRY Z, PEREIRA F C, *et al.* Raman microspectroscopy for microbiology[J]. *Nature Reviews Methods Primers*, 2021, **1**(1): 80
- [48] SAEIDFIROZEH H, KUBELÍK P, LAITL V, *et al.* Laser-induced breakdown spectroscopy in space applications: review and prospects[J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2024, **181**: 117991
- [49] LIU Ping, QI Xiaobin, LIU Yiheng, *et al.* Applications of Raman spectroscopy technology in deep space exploration: a review[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2023, **68**(27): 3634-3653 (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[J]. 科学通报, 2023, **68**(27): 3634-3653)
- [50] TAYLOR A T, LAI E P C. Current state of laser-induced fluorescence spectroscopy for designing biochemical sensors[J]. *Chemosensors*, 2021, **9**(10): 275
- [51] MAURICE S, WIENS R C, SACCOCCIO M, *et al.* The ChemCam Instrument Suite on the Mars Science Laboratory (MSL) Rover: Science Objectives and Mast Unit Description[J]. *Space Science Reviews*, 2012, **170**(1): 95-166
- [52] WIENS R C, MAURICE S, BARRACLOUGH B., *et al.* The ChemCam Instrument Suite on the Mars Science Laboratory (MSL) Rover: Body Unit and Combined System Tests[J]. *Space Science Reviews*, 2012, **170**(1): 167-227
- [53] 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
- [54] 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
- [55] RULL F, MAURICE C, HUTCHINSON I, *et al.* The Raman Laser Spectrometer for the ExoMars Rover Mission to Mars[J]. *Astrobiology*, 2017, **17**(6-7): 627-654
- [56] XU W M, LIU X F, YAN Z X, *et al.* The MarSCoDe Instrument Suite on the Mars Rover of China's Tianwen-1 Mission[J]. *Space Science Reviews*, 2021, **217**(5): 64
- [57] 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
- [58] LING Zongcheng, LIU Changqing, BAI Hongchun, *et al.* Recent advances on the LIBS studies of Martian surface materials[J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 2022, **41**(1): 92-112 (凌宗成, 刘长卿, 柏红春, 等. 基于激光诱导击穿光谱技术的火星表面物质成分探测研究进展[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2022, **41**(1): 92-112)

- [59] CLOUTIS E A, CAUDILL C, LALLA E A, *et al.* LunaR: overview of a versatile Raman spectrometer for lunar exploration[J]. *Frontiers in Astronomy and Space Sciences*, 2022, **9**: 1016359
- [60] MESLIN P Y, GASNAULT O, FORNI O, *et al.* Soil diversity and hydration as observed by ChemCam at Gale Crater, Mars[J]. *Science*, 2013, **341**(6153): 1238670
- [61] COUSIN A, MESLIN P Y, WIENS R C, *et al.* Compositions of coarse and fine particles in Martian soils at gale: a window into the production of soils[J]. *Icarus*, 2015, **249**: 22-42
- [62] MAURICE S, CLEGG S M, WIENS R C, *et al.* ChemCam activities and discoveries during the nominal mission of the Mars Science Laboratory in Gale crater, Mars[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2016, **31**(4): 863-889
- [63] STOLPER E M, BAKER M B, NEWCOMBE M E, *et al.* The petrochemistry of Jake_M: A Martian mugearite[J]. *Science*, 2013, **341**(6153): 1239463
- [64] SAUTTER V, TOPLIS M J, WIENS R C, *et al.* *In situ* evidence for continental crust on Early Mars[J]. *Nature Geoscience*, 2015, **8**(8): 605-609
- [65] MORRIS R V, VANIMAN D T, BLAKE D F, *et al.* Silicic volcanism on Mars evidenced by tridymite in high-SiO₂ sedimentary rock at Gale crater[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2016, **113**(26): 7071-7076
- [66] SCHRÖDER S, WIENS R C, GASNAULT O, *et al.* Overview of recent ChemCam findings after 2000 sols at Gale Crater, Mars[C]//European Planetary Science Congress. Berlin: EPSC, 2018: 260
- [67] COUSIN A, SAUTTER V, PAYRÉ V, *et al.* Classification of igneous rocks analyzed by ChemCam at Gale crater, Mars[J]. *Icarus*, 2017, **288**: 265-283
- [68] BLANEY D L, WIENS R C, MAURICE S, *et al.* Chemistry and texture of the rocks at Rocknest, Gale Crater: evidence for sedimentary origin and diagenetic alteration[J]. *Journal of Geophysical Research: Planets*, 2014, **119**(9): 2109-2131
- [69] DAVID G, COUSIN A, FORNI O, *et al.* Analyses of high-iron sedimentary bedrock and diagenetic features observed with ChemCam at Vera Rubin ridge, Gale Crater, Mars: calibration and characterization[J]. *Journal of Geophysical Research: Planets*, 2020, **125**(10): e2019JE006314
- [70] ANDERSON R, BRIDGES J C, WILLIAMS A, *et al.* ChemCam results from the Shaler outcrop in Gale crater, Mars[J]. *Icarus*, 2015, **249**: 2-21
- [71] LE DEIT L, MANGOLD N, FORNI O, *et al.* The potassic sedimentary rocks in Gale Crater, Mars, as seen by ChemCam on board Curiosity[J]. *Journal of Geophysical Research: Planets*, 2016, **121**(5): 784-804
- [72] COUSIN A, DESJARDINS M, DEHOUC E, *et al.* K-rich rubbly bedrock at Glen Torridon, Gale Crater, Mars: investigating the possible presence of illite[C]//52nd Lunar and Planetary Science Conference. Houston: Lunar and Planetary Institute, 2021: 2127
- [73] FRYDENVANG J, GASDA P J, HUROWITZ J A, *et al.* Diagenetic silica enrichment and Late-stage groundwater activity in Gale crater, Mars[J]. *Geophysical Research Letters*, 2017, **44**(10): 4716-4724
- [74] RAPIN W, CHAUVIRÉ B, GABRIEL T S J, *et al.* *In situ* analysis of opal in Gale Crater, Mars[J]. *Journal of Geophysical Research: Planets*, 2018, **123**(8): 1955-1972
- [75] MCLENNAN S M, ANDERSON R B, BELL III J F, *et al.* Elemental geochemistry of sedimentary rocks at Yellowknife bay, Gale Crater, Mars[J]. *Science*, 2014, **343**(6169): 1244734
- [76] MANGOLD N, FORNI O, DROMART G, *et al.* Chemical variations in Yellowknife Bay Formation sedimentary rocks analyzed by ChemCam on board the Curiosity rover on Mars[J]. *Journal of Geophysical Research: Planets*, 2015, **120**(3): 452-482
- [77] HUROWITZ J A, GROTZINGER J P, FISCHER W W, *et al.* Redox stratification of an ancient lake in Gale crater, Mars[J]. *Science*, 2017, **356**(6341): eaah6849
- [78] Wang, A., Jolliff B L, Haskin L A. Raman spectroscopy as a method for mineral identification on lunar robotic exploration missions[J]. *Journal of Geophysical Research: Planets*, 1995, **100**(E10): 21189-21199
- [79] WANG A, HASKIN L A, LANE A L, *et al.* Development of the Mars microbeam Raman spectrometer (MMRS)[J]. *Journal of Geophysical Research: Planets*, 2003, **108**(E1): 5005
- [80] STOPAR J D, LUCEY P G, SHARMA S V, *et al.* Raman efficiencies of natural rocks and

- minerals: Performance of a remote Raman system for planetary exploration at a distance of 10 meters[J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2005, **61**(10): 2315-2323
- [81] CLOUTIS E A, DAVID H, APPLIN D M, *et al.* Raman and reflectance spectroscopy of serpentinites and related hydrated silicates: effects of physical properties and observational parameters, and implications for detection and characterization on Mars[J]. *Planetary and Space Science*, 2018, **159**: 66-83
- [82] LOPEZ-REYES L, NACHON M, VENERANDA M, *et al.* Anhydrite detections by Raman spectroscopy with SuperCam at the Jezero delta, Mars[C]//54th Lunar and Planetary Science Conference. The Woodlands: LPSC, 2023
- [83] LOPEZ-REYES G, MANRIQUE J, CLAVE E, *et al.* Supercam Raman activities at Jezero Crater, Mars: observational strategies, data processing, and mineral detections during the first 1000 Sols[J]. *Journal of Geophysical Research: Planets*, 2025, **130**(11): e2025JE008943
- [84] RAZZELL HOLLIS J, ABBEY W, BEEGLE L W, *et al.* A deep-ultraviolet Raman and Fluorescence spectral library of 62 minerals for the SHERLOC instrument onboard Mars 2020[J]. *Planetary and Space Science*, 2021, **209**: 105356
- [85] BHARTIA R, HUG W F, SALAS E C, *et al.* Classification of organic and biological materials with deep ultraviolet excitation[J]. *Applied Spectroscopy*, 2008, **62**(10): 1070-1077
- [86] SHARMA S K, MISRA A K, ACOSTA T E, *et al.* Time-resolved remote Raman and fluorescence spectrometers for planetary exploration[C]. *Proceedings of the SPIE*, 2012, **8379**: 83790J
- [87] BEEGLE L, BHARTIA R, WHITE M, *et al.* SHERLOC: scanning habitable environments with Raman & luminescence for organics & chemicals[C]//2015 IEEE Aerospace Conference. Big Sky: IEEE, 2015
- [88] ESHELMAN E, DALY M G, SLATER G, *et al.* Time-resolved detection of aromatic compounds on planetary surfaces by ultraviolet laser induced fluorescence and Raman spectroscopy[J]. *Planetary and Space Science*, 2015, **119**: 200-207
- [89] PASTERIS J D, WOPENKA B. Necessary, but not sufficient: Raman identification of disordered carbon as a signature of ancient life[J]. *Astrobiology*, 2003, **3**(4), 727-738
- [90] MARSHALL C P, EDWARDS H G, JEHLICKA J. Understanding the application of Raman spectroscopy to the detection of traces of life[J]. *Astrobiology*, 2010, **10**(2), 229-243
- [91] SHKOLYAR S, ESHELMAN E J, FARMER J D, *et al.* Detecting Kerogen as a biosignature using colocated UV time-gated Raman and fluorescence spectroscopy[J]. *Astrobiology*, 2018, **18**(4): 431-453
- [92] STORRIE-LOMBARDI M C, HUG W F, MCDONALD G D, *et al.* Hollow cathode ion lasers for deep ultraviolet Raman spectroscopy and fluorescence imaging[J]. *Review of Scientific Instruments*, 2001, **72**(12): 4452-4459
- [93] ABBEY W J, BHARTIA R, BEEGLE L W, *et al.* Deep UV Raman spectroscopy for planetary exploration: the search for in situ organics[J]. *Icarus*, 2017, **290**: 201-214
- [94] BRODY S S, RABINOWITCH E I. Excitation lifetime of photosynthetic pigments *in vitro* and *in vivo*[J]. *Science*, 1957, **125**(3247): 555
- [95] BOZLEE B J, MISRA A K, SHARMA S K, *et al.* Remote Raman and fluorescence studies of mineral samples[J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2005, **61**(10), 2342-2348
- [96] GAFT M, PANCZER G. Laser-induced time-resolved luminescence spectroscopy of minerals: a powerful tool for studying the nature of emission centres[J]. *Mineralogy and Petrology*, 2013, **107**(3): 363-372
- [97] MISRA A K, ACOSTA-MAEDA T E, SHARMA S K, *et al.* “Standoff Biofinder” for fast, noncontact, nondestructive, large-area detection of biological materials for planetary exploration[J]. *Astrobiology*, 2016, **16**(9): 715-729
- [98] ESHELMAN E, DALY M G, SLATER G, *et al.* An ultraviolet Raman wavelength for the in-situ analysis of organic compounds relevant to astrobiology[J]. *Planetary and Space Science*, 2014, **93-94**: 65-70
- [99] ESHELMAN E, DALY M G, SLATER G, *et al.* Detecting aromatic compounds on planetary surfaces using ultraviolet time-resolved fluorescence spectroscopy[J]. *Planetary and Space*

- Science*, 2018, **151**: 1-10
- [100] LYMER E A, DALY M G, TAIT K T, *et al.* UV laser-induced fluorescence spectroscopy as a non-destructive technique for mineral and organic detection in carbonaceous chondrites[J]. *Meteoritics & Planetary Science*, 2020, **55**(10): 2287-2300
- [101] SHKOLYAR S, LALLA E, KONSTANTINDIS M, *et al.* Detecting Ce³⁺ as a biosignature mimicker using UV time-resolved laser-induced fluorescence and Raman spectroscopy: Implications for planetary missions[J]. *Icarus*, 2021, **354**: 114093
- [102] RAZZELL HOLLIS J, 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[J]. *Astrobiology*, 2023, **23**(1): 1-23
- [103] Sobron P, Wang A, Sobron F. Extraction of compositional and hydration information of sulfates from laser-induced plasma spectra recorded under Mars atmospheric conditions — Implications for ChemCam investigations on Curiosity rover[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2012, 68: 1-16
- [104] WIENS R C, MAURICE S, MSL Science Team. ChemCam: Chemostratigraphy by the first Mars microprobe[J]. *Elements*, 2015, **11**(1): 33-38
- [105] SCHRÖDER S, MESLIN P -Y, GASNAULT O, *et al.* Hydrogen detection with ChemCam at Gale crater[J]. *Icarus*, 2015, **249**: 43-61
- [106] RAPIN W, BOUSQUET B, LASUEET J, *et al.* Roughness effects on the hydrogen signal in laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2017, **137**: 13-22
- [107] RAPIN W, MESLIN P -Y, MAURICE S, *et al.* Quantification of water content by laser induced breakdown spectroscopy on Mars[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2017, **130**: 82-100
- [108] NACHON M, CLEGG S M, MANGOLD N, *et al.* Calcium sulfate veins characterized by ChemCam/ Curiosity at Gale crater, Mars[J]. *Journal of Geophysical Research: Planets*, 2014, **119** (9): 1991-2016
- [109] ZHAO Y Y S, YU J, WEI G F, *et al.* In situ analysis of surface composition and meteorology at the Zhurong landing site on Mars[J]. *National Science Review*, 2023, **10**(6): nwad056
- [110] LING Z C, WANG A L. A systematic spectroscopic study of eight hydrous ferric sulfates relevant to Mars[J]. *Icarus*, 2010, **209**(2): 422-433
- [111] WANG A L, FREEMAN J J, JOLLIFF B L, *et al.* Sulfates on Mars: A systematic Raman spectroscopic study of hydration states of magnesium sulfates[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2006, **70**(24): 6118-6135
- [112] WEN D Y T, ZHAO H T, LIU X F, *et al.* Quantitative Detection of water / ice in typical lunar minerals using Raman spectroscopy[J]. *Journal of Infrared and Millimeter Waves*, 2025, **44**(2): 178-188 (闻道远天, 赵海艇, 刘向锋, 等. 拉曼光谱对月面典型矿物中水冰的定量检测[J]. *红外与毫米波学报*, 2025, **44**(2): 178-188)
- [113] GARCIA C S, ABEDIN M N, SHARMA S K, *et al.* Remote pulsed laser Raman spectroscopy system for detecting water, ice, and hydrous minerals[C]. *SPIE Optics + Photonics*, 2006, **6302**: 630215

1041



第一作者：刘向锋 男，1983 年 1 月出生于河南省安阳市，现为中国科学院上海技术物理研究所副研究员，硕士生导师，主要研究方向为主被动遥感探测及定量反演等。
E-mail: liuxiangfeng@mail.sitp.ac.cn



通讯作者：徐卫明 男，1977 年 11 月出生于湖北省武汉市，现为中国科学院上海技术物理研究所研究员，博士生导师，主要研究方向为主动光电探测技术等。
E-mail: xuwm@mail.sitp.ac.cn

1042

最新录用