

拉曼光谱对月面典型矿物中水冰的定量检测

闻道远^{1,4}, 赵海艇², 刘向锋^{2*}, 徐卫明^{1,2*}, 许学森¹, 雷欣瑞³, 舒嵘^{1,2}

(1. 国科大杭州高等研究院 物理与光电工程学院, 浙江 杭州 310024;

2. 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;

3. 上海理工大学 光电信息与计算机工程学院, 上海 200093;

4. 中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

摘要: 月面物质中的水可以促进月球地质和环境的演变, 并为月球资源利用提供所需的条件。由于月球遥感探测手段存在分辨率低的缺点, 使获得水冰的直接证据或确定水冰的赋存形态存在困难。激光拉曼光谱具有无需光照、无需样品预处理且无损地获得月岩和矿物以及水体的指纹信息的优势, 能为月面物质的类型、分布范围甚至含量提供直接有利的信息。本文利用拉曼光谱法对典型月岩/矿物以及吸附水、冰、结晶水和羟基结构水等形态的含水特征进行检测, 并对水体含量进行定量分析。首先, 利用 532 nm 激光显微拉曼对月面典型矿物和模拟月壤中多种形态的水进行含水信号识别与特征分析。其次, 检验并分析了模拟月壤中吸附水、结晶水和羟基结构水的检测限, 及其含量与信号强度间存在的规律。然后, 利用岭回归、偏最小二乘回归、线性回归对模拟月壤中三种形态水的不同含量进行定量分析。实验结果表明, 能明确识别月壤模拟物中四种形态水的特征谱峰, 其中模拟月壤组分和水体的峰位分布区域分别位于 100~1 700 cm^{-1} 和 2 600~3 900 cm^{-1} , 且水体的特征谱峰体现为不同比例的氢键 OH 的宽包络峰和无氢键 OH 伸缩振动尖峰的组合; 模拟月壤中吸附水、结晶水 ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)、羟基水 ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) 检测下限分别为 1.3 wt%, 0.8 wt% 和 0.3 wt%; 模拟月壤中含水谱峰强度与含水量之间呈线性关系, 利用线性回归、岭回归和偏最小二乘回归定量分析的均方根误差分别为 1.75 wt%、1.16 wt% 和 1.19 wt%。

关键词: 拉曼光谱; 物质成分; 月球南极; 水冰探测; 定量分析

中图分类号: O433; O657.37

文献标识码: A

Quantitative Detection of water / ice in typical lunar minerals using Raman spectroscopy

WEN Dao-Yuan-Tian^{1,4}, ZHAO Hai-Ting², LIU Xiang-Feng^{2*}, XU Wei-Ming^{1,2*}, XU Xue-Sen¹,
LEI Xin-Rui³, SHU Rong^{1,2}

(1. School of Physics and Optoelectronic Engineering, Hangzhou Institute for Advanced Study, University of Chinese Academy of Sciences, Hangzhou 310024, China;

2. Key Laboratory of Space Active Opto-Electronics Technology, Shanghai Institute of Technical Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, China;

3. School of Optical-Electrical and Computer Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China;

4. Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

Abstract: The presence of water in lunar materials can significantly impact the evolution of lunar geology and environment, as well as provide necessary conditions for the utilization of lunar resources. However, due to the limitations of

收稿日期: 2024-07-17, 修回日期: 2024-09-04

Received date: 2024-07-17, revised date: 2024-09-04

基金项目: 国家重大专项 (CEY101-7-X); 上海自然科学基金 (23ZR1473200); 中国科学院空间主动光电技术重点实验室基金 (CXJJ-22S019); 浙江省自然科学基金白马湖实验室区域创新发展联合基金资助项目 (LBMHZ24F050003); 国科大杭州高等研究院专项资金资助

Foundation items: Supported by the National Key Special Project (CEY101-7-X), the Natural Science Foundation of Shanghai Municipality (23ZR1473200) and the Key Laboratory of Space Active Opto-electronics Technology, Chinese Academy of Sciences (CXJJ-22S019), the Baima Lake Laboratory Joint Funds of the Zhejiang Provincial Natural Science Foundation of China under Grant (LBMHZ24F050003), the Research Funds of Hangzhou Institute for Advanced Study, UCAS

作者简介 (Biography): 闻道远 (1998-), 男, 辽宁沈阳人, 硕士研究生, 主要研究领域为拉曼光谱探测与应用。E-mail: 16171045@buaa.edu.cn

*通讯作者 (Corresponding authors): E-mail: xiangfeng_liu@163.com, xuwm@mail.sitp.ac.cn

lunar remote sensing methods, it is challenging to obtain direct evidence of water or determine its form of occurrence. Laser Raman spectroscopy, on the other hand, can provide valuable information on the type, distribution, and content of water in lunar materials without the need for illumination, sample pretreatment, or destructive measures. In this study, we utilized Raman spectroscopy to detect and quantify the water-containing characteristics of typical lunar rocks and minerals, including adsorbed water, ice, crystalline water, and hydroxyl-structured water. First, we used a 532 nm laser micro-Raman spectroscopy to identify and analyze the water-containing signals of various forms of water in lunar soil simulants. We then examined and analyzed the detection limits of adsorbed water, crystalline water, and hydroxyl-structured water in these simulants, as well as the relationship between their content and signal intensity. Finally, we employed linear regression (LR), ridge regression (RR), and partial least squares regression (PLSR) to quantitatively analyze the contents of these three forms of water in the lunar soil simulants. Our results demonstrate that the characteristic spectral peaks of the four forms of water in the lunar soil simulants can be clearly identified, with peak distribution regions located at 100-1 700 cm^{-1} and 2 600-3 900 cm^{-1} for the lunar soil components and water bodies, respectively. The spectral peaks of water are a combination of broad envelope peaks of hydrogen-bonded OH and sharp peaks of non-hydrogen-bonded OH stretching vibrations in varying proportions. The detection limits for adsorbed water, crystalline water ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), and hydroxyl water ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) in the lunar soil simulants are 1.3 wt%, 0.8 wt%, and 0.3 wt%, respectively. There is a linear relationship between the intensity of water-containing peaks and the water content in the lunar soil simulants, with root mean square errors of 1.75 wt%, 1.16 wt%, and 1.19 wt% obtained through LR, RR, and PLSR.

Key words: Raman spectroscopy, material composition, lunar south pole, water ice detection, quantitative analysis

引言

月球表面的物质成分探测可以帮助人们全面了解月球的化学成分、矿物组成和地质结构,推演月球及太阳系的起源和演化过程,为未来月球人类活动提供必要条件。水/冰作为溶剂^[1]、氧化剂^[2]、热传导介质^[3]、示踪剂^[4],不仅可以促进地质演变,影响地球和其他天体的形成、结构和气候变化,还是生命存在的必要条件。在月球上,大量的水可能隐藏在极地附近的月球陨石坑中^[5],被困在月球风化层中^[6],被火山玻璃包裹^[7-8],甚至潜伏在永久阴影区的冰层中^[9],无法因太阳热量而逸散。水冰的探测与发现及其存在形式与含量,有助于揭示月球热演化、月亮月幔等结构演化、火山及岩浆活动等过程^[4],有助于理解月球及太阳系内挥发分迁移的机制^[10-14]。另外,水冰将可能成为月球人类活动必要的资源,以实现月球基地建设^[15]、地月运输系统等工程设想^[16]。随着中国嫦娥探月工程的“绕、落、巡、回”等任务的顺利实施,及月球基地的规划,月面水冰的原位探测也显得尤其重要。

针对月面是否存在水冰的问题,早在1961年Watson等首次提出月球的永久阴影区可能存在水冰的假设^[9],这些区域由于没有直接阳光照射,表面温度保持约40 K,可以阻止水分子的逸出。然而,1992年Stacy等基于Arecibo天文台的雷达(Arecibo 12.6-centimeter wavelength radar system)观测,表明月球极区不存在大规模的冰沉积物^[17]。自20世纪

90年代以来,科学家们利用航天器的遥感探测手段为水冰的存在提供了新的见解,如1994年克莱门汀号(Clementine)的双基地雷达数据显示月球极区存在较高反射率的挥发性化合物^[18],这也是月球南极可能存在水冰的首次成功探测。随后的任务如1998年月球勘探者(lunar prospector)发现极区氢的浓度为0.1~0.3%^[19],表明可能存在水。更多证据来自2008年的“月船一号”(Chandrayaan-1)任务^[20],Li等利用M3载荷的光谱数据在1.3 μm 、1.5 μm 和2 μm 处识别出水分子的振动模式^[21]。2009年月球勘测轨道器(lunar reconnaissance orbiter, LRO)综合了中子探测器和微波雷达的数据,发现南极撞击坑内存在异常的雷达回波和高氢含量,暗示存在水冰^[22]。Gladstone等还利用LRO携带的拉曼阿尔法谱仪在250 m分辨率区域内估计含水冰的浓度为0.1~2 wt%^[23]。2009年月球陨坑观测与遥感卫星(lunar crater observation and sensing satellite, LCROSS)任务分析了卡贝乌斯撞击坑的撞击喷射物质,发现其近红外光谱类似于含水月壤,估计含水量在5.6%±2.9%的范围内^[24]。然而,这些发现存在一些不确定性和局限性,如LRO和Clementine等任务中数据分辨率低,而且关于它们的异常回波存在争议,雷达入射角度、坑壁坡度和岩石的存在等因素也可能造成相近结果,需要进一步研究;中子探测器只能推测目标区域含氢。

受限于航天器的遥感探测的探测方式、尺度、

分辨率等因素,很难提供低储量水冰的直接有利证据;特别是对于水冰数量和浓度较低的环境,这就需要采用质谱、红外光谱和激光光谱等原位检测技术。基于质谱-光谱检测的原位探测手段,能够对物质成分进行更精细的探测、识别和定量,获得更直接有利的证据;目前也将被用于四个探测任务,关注月球水冰的原位探测。包括 NASA 的 Artemis3^[25]、俄罗斯的 Luna25-27^[26]、印度的 Chandrayaan3^[27]。计划于 2026 年左右发射的嫦娥七号任务(CE7),将同时携带拉曼光谱仪(lunar raman spectrometer)和挥发物原位测量系统(in-situ measuring system of volatiles),实现月面物质成分和水冰及挥发分探测的主要科学目标^[28]。拉曼光谱具有分析速度快、无损、非接触等优势,可以提供分子振动频率信息和强光谱特征,对矿物具有尖锐、不重叠的特征谱峰,有利于月面混合物的矿物学分析与测定。Wang 等验证了拉曼对月面典型矿物类型的识别^[29],Sharma 等验证了远程拉曼对行星表面的有机/无机物质、矿物及冰的识别^[30],Qi 等利用显微拉曼对月面典型矿物识别与定量进行测试^[31]。拉曼光谱仪可以以亚毫米分辨率对月球南极的物质进行原位探测,但是对月面典型矿物中水冰的检测能力尚不明确。

本文旨在测试拉曼光谱对月壤、典型矿物及混合物中吸附水、结晶水、结构水和冰的光谱特征识别与检测能力。首先,利用 532 nm 激光显微拉曼光谱对含水月壤模拟物进行检测分析,获得模拟月球材料中不同质量比和不同赋存形态水的原位拉曼光谱特征及检测限,探索拉曼光谱对水冰的检测能力与检测参数的关系。然后,通过研究不同相态和元素键的羟基振动模式建立水含量的定量关系。最后,尝试建立线性、偏最小二乘、支持向量等回归模型对模拟月壤中不同含水浓度进行定量分析。

1 方法与实验

1.1 拉曼光谱探测及物质分析

拉曼光谱是利用激发光照射到样品时,分子与激发光子碰撞后产生的一种非弹性散射,散射光频率较激发光源频率发生变化,即拉曼位移。每种分子或官能团受到激发光源照射产生独特的振动、转动模式,可以通过拉曼谱峰的位置、强度、半高宽、峰形等信息来反映所探测物质的分子结构、组分、性质乃至含量等重要信息。由于拉曼光谱对分子结构敏感,被称为指纹光谱;又因其具有高灵敏度、

无损、无需样品制备等优点,成为样品的结构、成分和性质信息探测的有效手段。实际中通常使用激光与样品相互作用,产生拉曼散射,进而使用收集光路及分光器将散射出的光子分解成不同波长的光,光子探测器测量不同波长频率的光的强度,得到拉曼光谱图。根据探测距离与激发收集光路的不同,通常分为显微拉曼和远程拉曼等两种形式。显微拉曼提供了高空间分辨率,可以对样品的局部区域进行高灵敏度的拉曼光谱分析,远程拉曼技术可以实现对远距离或难以接触的样品进行拉曼光谱分析。

由于拉曼谱峰信息与物质组分及结构间存在直接的关联,对于吸附水、结晶水、羟基化合物等物质,主要的拉曼活性官能团是自由羟基以及参与分子间氢键网络的羟基的伸缩振动模式,其振动频率通常在 $2\ 900\sim 3\ 700\ \text{cm}^{-1}$ 范围内。因此主要提取 $2\ 600\sim 3\ 900\ \text{cm}^{-1}$ 的高波数区域内含水拉曼信号的峰位、峰面积、峰高、峰形特征,识别吸附水/结晶水/羟基结构水的含水状态,得到这三种水的形态下的含水量检测限;用于探究拉曼光谱对水冰探测能力与测试参数的关系,探究不同相态、不同元素键合羟基转动模式规律;对有一定先验知识的探测任务,寻找含水量定量关系。

拉曼光谱是散射光谱,峰强与拉曼散射截面强相关。拉曼散射截面是描述样品在拉曼散射过程中与入射光相互作用的强度的物理量。与溶液或气体相比,面向模拟月球物质含水固体样品的拉曼散射截面通常较小,因为固体样品中的分子受到晶格约束和相互作用的影响,使得分子的振动模式更为复杂。固体样品的拉曼散射截面受到晶体结构、粒径、晶格振动模式、晶体缺陷或杂质、晶体取向、表面光学吸收特性、表面形貌等多种因素的影响。为了降低上述因素对固体样品的拉曼光谱的干扰,提高拉曼信号的检测灵敏度和准确性,可以将含水粉末颗粒样本进行拉曼特征谱峰的解译与识别,然后控制部分变量的含水模拟月壤均匀样本压片,对吸附水、结晶水、羟基水定性识别和含水量的规律分析,具体是根据不同的分析对象分别观察峰形、提取峰面积(像元去基线数据累加值)、降噪后提取峰高等方法。最终以具有代表性的含水波段的拉曼特征峰来建立回归模型,进而对水体的含量定量反演。不同于尖锐且不重叠的矿物拉曼谱峰,水体拉曼谱峰的特征数量多且可能存在混叠,由此

常规基于最小二乘的线性回归(linear regression, LR)可能出现过拟合,而岭回归(ridge regression, RR)和偏最小二乘回归(partial least squares regression, PLSR)可以降低过拟合。其中,岭回归模型是在线性回归模型的损失函数中加入L2正则化,加入参数的范数的惩罚项,新的损失函数如式1所示。

$$J = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (f(x_i) - y_i)^2 + \lambda \|w\|_2^2, \quad (1)$$

式中, J 为岭回归模型的损失函数, n 为样本数量, $f(x_i)$ 为模型对第*i*个样本的预测值, y_i 为第*i*个样本的真实标签, λ 为正则化参数,用于控制正则化项的影响程度, w 为模型的真实权重, $\|w\|_2^2$ 为L2范数,表示权重参数的平方和。该损失函数由两部分组成:残差平方和和正则化项。残差平方和用于衡量模型的拟合程度,正则化项用于控制模型的复杂度。通过调节 λ 这个超参数,可以平衡模型的拟合效果和正则化效果,从而得到更好的模型性能。偏最小二乘回归通过在自变量和因变量之间找到最大协方差的主成分来建立模型,从而减少了特征之间的相关性,降低了模型的复杂度。这种方法可以帮助提高模型的泛化能力,降低过拟合的风险。

对定量精度的评估,可采用K折交叉验证,其原理如式(2)。对各样品测量的总数据集,将数据集分成5个20%大小的互斥子集,然后进行5次模型训练和测试,每次使用一个折作为测试集来描述模型精度与稳定性,其余折作为训练集来描述光谱与含量间的关系。

$$D_{\text{train}}^{(k)} = \bigcup_{i \neq k} D_i, \quad D_{\text{test}}^{(k)} = D_k, \quad (2)$$

式中, $D_{\text{train}}^{(k)}$ 表示第*k*次交叉验证中的训练集,由除第*k*个子集外的所有其他子集组成; $D_{\text{test}}^{(k)}$ 表示第*k*次交叉验证中的测试集,即第*k*个子集。

最后,使用预测含量和真实含量间的偏差的均方根误差(RMSE)和回归模型的决定系数(R^2)来定量评估,这里将5次验证结果取平均作为最终性能指标,如式(3)和(4)所示。

$$\text{AverageMSE} = \frac{1}{5} \sum_{i=1}^5 \left(\frac{1}{n_i} \sum_{j=1}^{n_i} (y_{ij} - \hat{y}_{ij})^2 \right), \quad (3)$$

$$\text{AverageR}^2 = \frac{1}{5} \sum_{i=1}^5 \left(1 - \frac{\sum_{j=1}^{n_i} (y_{ij} - \bar{y}_i)^2}{\sum_{j=1}^{n_i} (y_{ij} - \bar{y}_i)^2} \right), \quad (4)$$

式中, n_i 为第*i*折交叉验证中的样本数量, y_{ij} 为第*i*折中第*j*个样本的真实标签, \hat{y}_{ij} 为第*i*折中第*j*个样本的预测值, \bar{y}_i 为第*i*折中所有样本标签的均值。

1.2 样品与实验

实验中,选用斜长石、辉石、钛铁矿、橄榄石、玄武岩玻璃等五种月面的典型矿物混合作为模拟月壤,分别加入吸附水、结晶水、羟基化合物来对不同形态的水的拉曼光谱特征进行测试;然后利用不同含量的水体来对拉曼-含水量的检测能力进行测试。近年来月球遥感与原位探测结果表明,月面主要的矿物可分为硅酸盐矿物、氧化物矿物、自然金属、硫化物矿物和磷酸盐矿物^[32]。硅酸盐矿物是其中含量最丰富的组分,占月球矿物岩石体积的90%以上。硅酸盐中,斜长石、辉石、橄榄石是月亮含量最丰富的成分^[33]。斜长石(Plagioclase Feldspar)主要由硅、铝、钙、钠组成,是月球表面最常见的矿物之一。月球的大部分岩石都含有斜长石。钛铁矿(Ilmenite)在月球南极被发现,是月球表面的黑色物质之一,具有较高的反照率,南极艾肯盆地(SPA)的撞击事件中产生的撞击熔体片可能已经分化形成富含FeO和TiO₂的钛铁矿材料。辉石(Pyroxene)是一类含有镁、铁、钙、铝等元素的矿物,南极艾肯盆地作为月球最大的撞击盆地,喷洒的大量月幔物质中以辉石为主导。玄武岩玻璃(Basaltic Glass)是玄武岩熔融后迅速冷却形成的玻璃状岩石,也被发现在月球表面,通常是月球火山喷发或撞击后形成的。橄榄石(Olivine)是月球火山岩及月幔模型中存在的矿物之一。由此本实验中选用斜长石、辉石、钛铁矿、橄榄石、玄武岩玻璃等五种矿物作为月球南极的典型矿物基体。

为了模拟物的有效粒径与实际月壤粒径相近,块状样品经过粉碎和研磨,做成平均粒径50~100 μm的粉末^[34]。然后使用漩涡仪振荡均匀后,按以下比例混合^[35]:辉石33 wt%,玄武岩玻璃32 wt%,斜长石20 wt%,橄榄石11 wt%,钛铁矿4 wt%。制备吸附水样品取3 g模拟月壤,与9 g硼酸配合进行压片(240 MPa压制2 min,矿物直径34 mm,硼酸外壳直径40 mm)实验中实时注射水以控制吸附水含量变化,本研究中吸附水含水量定义为注射水质量/(含水压片质量-硼酸质量)。另外,为保证吸附水扩散的均匀性,本实验最低只能制出3 wt%吸附水样品。制备结晶水、羟基水样品则是将模拟月壤按比例分别与折算含水质量的七水硫酸镁(MgSO₄·7H₂O)以及高岭土(Al₂(OH)₄Si₂O₅)混合后充分震荡均匀,其中折算含水量为1~15 wt%七个梯度,取每份混合物3 g,重复前述压片过程。除上述含水模拟月壤样品外,

还制备有镁橄榄石、普通辉石等单一组分压片样品10片,及每种粉末样品100 g,表1给出了各个样品及含水量信息。

表1 不同含水形态和含量的含水样品

Table 1 Water containing samples with different water forms and contents

测试目的	物质	样品状态	含水形态	含水质量比 / wt%
1235	模拟月壤+吸附水	压片	吸附水,冰	注射器实时注水
1235	模拟月壤+七水硫酸镁	压片	结晶水	1/2/3/6/9/12/15
123	模拟月壤+高岭土	压片	羟基水	1/2/3/6/9/12/15
4	辉石	压片	吸附水,冰	注射器实时注水
4	橄榄石	压片	吸附水,冰	注射器实时注水
1	七水硫酸镁	粉末	结晶水	51
1	十八水硫酸铝	粉末	结晶水	48
1	七水硫酸亚铁	粉末	结晶水	45
1	二水硫酸钙	粉末	结晶水	21
1	半水硫酸钙	粉末	结晶水	6
1	高岭土	粉末	羟基水	26
1	氢氧化钙	粉末	羟基水	46
1	氢氧化铝	粉末	羟基水	65
1	羟基磷灰石	粉末	羟基水	3.4

测试目的列表明了该样品所参与的实验流程及目的,1为不同形态、结构的含水信号识别及特征分析,2为确定含水量检测限,3为探究同种含水矿物中,谱峰强度与含水量的关系,4为探究不同含水矿物中,谱峰强度与含水量的关系,5为使用RR、PLSR、LR进行含水量反演

这里使用搭载有徕卡2 700 m金相显微镜的renishaw invia显微拉曼光谱系统,样品采用后向散射几何结构的532 nm倍频Nd:YAG连续激光器进行分析,激光器输出功率0~50 mW,使用数值孔径为0.4的50倍物镜将激光聚焦到样品,光斑理论直径为1.3 μm ,实际光斑随样品粗糙度变化直径约3~10 μm ,单次测量摄谱时间为30 s,光谱分辨率1 cm^{-1} ,光谱范围100~4 000 cm^{-1} ,空间分辨率 xy -1 μm 、 z -2 μm 。拉曼信号成像在搭载的CCD30-11传感器,在水冰的拉曼特征区域对应约650 nm波段处,该传感器峰值量子效率70%~85%。对前述样品进行光谱信号采集,进而获取不同含水量、不同存水形式的模拟月壤样品的代表性拉曼光谱。由于样品中存在多种组分结构复杂,且光斑尺度小于平均粒径尺度,为了得到更符合样品全岩性质的拉曼光谱,每个样品采取面扫描10 \times 10采样点,步长200 μm ,大于50 μm 平均粒径,测得100个采样点的平均拉曼光谱来代表该样品的成分特性。测得的拉曼光

谱由100~1 700 cm^{-1} 包含了矿物岩石振动模式的谱段I和2 600~3 900 cm^{-1} 包含了水冰结晶水羟基振动模式的谱段II构成。

2 结果与讨论

2.1 含水拉曼信号的特征识别

实验首先测得模拟月壤样品中各矿物组分的拉曼特征谱峰,其中模拟月壤压片样品(含水3 wt%)的矿物特征谱峰如图1所示,由此看出拉曼光谱能明确识别出样品中所含有的橄榄石、斜长石、普通辉石和钛铁矿等典型矿物。

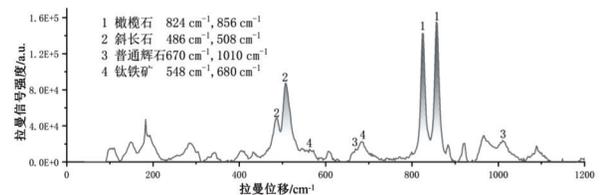


图1 模拟月壤中典型矿物的特征谱峰

Fig. 1 Raman characteristic bands of minerals in lunar soil simulants

实验测得含水模拟月壤压片样品和含水化合物粉末样品中,几种状态水的拉曼特征谱峰如图2所示,根据其峰位分布及谱峰展宽可分为宽包络谱峰、尖锐谱峰和混合谱峰等三种类型。其中,a类样品代表物质为液态水、接近熔点的冰、七水硫酸镁、七水硫酸亚铁、十八水硫酸铝,主要体现为2 800~3 700 cm^{-1} 范围内半高宽达到400 cm^{-1} 的宽包络峰;b类样品代表物质为氢氧化钙、氢氧化铝、二水硫酸钙,主要体现为2 900~3 800 cm^{-1} 范围内,半高宽小于100 cm^{-1} 的一个或多个尖峰;c类样品代表物质如高岭土、半水硫酸钙,同时体现OH和H₂O特征峰。由此看出,月面典型矿物中以上几种形态的水都具有明显的拉曼特征谱峰,且谱峰位于2 800~3 800 cm^{-1} 范围。它们是OH(Mr=17.007)或氢键网络中H₂O(Mr=18.015)的伸缩振动模式^[36]。液态吸附水的拉曼光谱特征主要在2 900~3 600 cm^{-1} 波数区域,峰面积最大的谱峰位于3 410 cm^{-1} 展宽,通常被归于OH反对称伸缩模式^[37-39]或具有单供体氢键结构的水分子^[40-42];位于3 235 cm^{-1} 展宽的谱峰,通常被归于OH对称伸缩振动模式或四面体氢键构型;以及位于3 620 cm^{-1} 少量自由羟基特征。随着温度的降低,冰中对称伸缩振动模式峰的比例增加,且谱峰略微向低波数区移动,表明拉曼光谱对水的局部结构特征敏感。气态水仅在3 624 cm^{-1} 处

表现出自由羟基伸缩振动模式峰^[43],与含有氢键的水冰的光谱特征不重叠,证明了拉曼光谱对氢键网络的敏感性。不同于水冰,结晶水和某些羟基化合物根据物质的分子结构和氢键结构表现出不同比例的水包络峰和羟基尖峰。阴离子参与形成氢键^[44],不同程度地破坏了水冰原有的四面体氢键(七水硫酸镁、七水硫酸亚铁)和单供体氢键结构(十八水硫酸铝)。羟基的氢键网络被破坏后,自由羟基尖锐谱峰占比上升(半水硫酸钙、高岭土)。部分羟基化合物中水分子甚至直接与金属离子配位,如氢氧化钙为单一的自由羟基伸缩振动模式($3\ 620\ \text{cm}^{-1}$),并未观测到氢键羟基的展宽特征。因此一般情况下,可通过氢键羟基包络峰与羟基尖锐峰的比例来初步推测月球水冰、结晶水、羟基水的赋存状态。此外,研究表明,不同氢键结构的羟基在拉曼散射截面上的差异相对较小^[45-46],这意味着当被照射的羟基分子数量相同时,其不同的赋存形态对特征峰总面积的影响较小。因此,在进行月面原位探测时,考虑到羟基化合物与结晶水合物中自由羟基的比例相对较高,它们所产生的信噪比可能强于等含量的纯水冰,从而有可能作为月球水存在的定性识别判据;同时,由于这些谱线较为尖锐,使得识别羟基和氢键羟基谱线之间的差异成为可能,进而可以根据D/H比值来判断月球水来源于太阳风、陨石还是地球同源,这一方法有望揭示月球水的来源及其演化过程^[47]。

综上所述,拉曼振动光谱对氢键网络和水体的局域结构特征敏感,用拉曼光谱探测含水样品,不仅可以判断水的有无,还能准确识别出水的结晶水、羟基水、纯水冰赋存形态。

2.2 模拟月壤及其组分矿物含水量特征分析

如图3所示,模拟月壤中不同含量的吸附水、结晶水、羟基水、冰的拉曼光谱经过降噪和去基线后,能明确识别出各个梯度含量的吸附水、结晶水、羟基水、冰的特征谱峰(图3(a)~(d))。另外,将吸附水、结晶水和羟基水三种状态水的高波数拉曼谱峰进行谱峰面积计算(如图4(a)~(c)),可以看出随着模拟月壤中水体含量的增加,含水特征峰面积随之近线性增长。对于位于 $3\ 250\ \text{cm}^{-1}$ 和 $3\ 420\ \text{cm}^{-1}$ 处吸附水的拉曼谱峰(图3(a)),能够识别出全部样品含水信号,含水量范围是3~13 wt%。受限于吸附水样品制备过程,低于3 wt%的吸附水样品难以制备,但根据吸附水峰-含水量曲线与定性识别判据的交

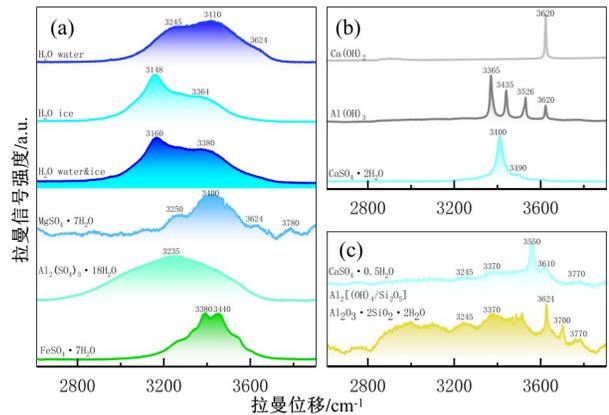


图2 高波数区域($2\ 600\text{--}3\ 900\ \text{cm}^{-1}$)内不同形态水体的拉曼光谱特征谱峰:(a)宽包络特征峰;(b)无氢键羟基特征峰;(c)混合模式

Fig. 2 Raman spectral features of water in high wavenumber region ($2\ 600\text{--}3\ 900\ \text{cm}^{-1}$) in hydrated samples: (a) broad envelope characteristic peak; (b) non-hydrogen bonded hydroxyl characteristic peak; (c) mixed mode peak

点,如图4(c)所示,由式(5)可推测出模拟月壤中吸附水检测限约为1.3 wt%:

$$10\log(S/N) = 3\text{db} \quad (5)$$

式中, S 为信号强度, N 为背景噪声强度,即信号强度达到背景噪声强度的2倍。对于含七水硫酸镁结晶水样品的拉曼谱峰(图3(b)),能够识别出全部浓度梯度含水信号。按照图3c中含水量与峰高的对应趋势,1 wt%的结晶水谱峰略高于预估值,其原因可能是结晶水合物七水硫酸镁吸湿性较好,导致标签是1 wt%的样品实际含量略大于1 wt%。但此时含水信号仍大于定性判别信噪比(3db)。图4(c)所示,根据水峰-含水量曲线与定性识别判据的交点,可推测模拟月壤中结晶水($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)检测限约为0.8 wt%。另外,对其含水特征峰提取峰高并将摄谱时间归一化,可得含七水硫酸镁样品结晶水峰与等量吸附水峰高较为接近。对于含高岭土羟基化合物水样品的拉曼谱峰(图3(c)),能够识别出全部浓度梯度含水信号,最低含水量1 wt%。但要注意的是,高岭土($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$)由于结构复杂,化学式中的羟基以自由羟基以及氢键网络羟基形态存在。折算的总含水量1 wt%时仍能观察到含水特征,此时自由羟基含量与 H_2O 含量均低于1 wt%。如图4(c)所示,根据水峰-含水量曲线与定性识别判据的交点,可推测模拟月壤中羟基化合物($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$)检测限约为0.3 wt%。结合图2中氢氧化钙的测量结果,可以得知其他种类的羟基化合物矿物,检

测限有极大差异,折算总含水量一致的情况下,非氢键羟基占比越高,谱峰半高宽越小,则检测能力可以达到更高水平。此外,对于水体的不同存在形态,检测限的定义方式不应该完全相同。造成这种差异的原因,一种可能是:相同含量的不同水体,在微米级尺度下展现为不同形态。在含不饱和吸附液态水的情况下,吸附水分子层数或水膜厚度对拉曼光谱探测能力产生影响;在冰的冰-壤胶合体的情况下,由冰晶体积比、比表面积等参数对拉曼光谱探测能力产生影响;在纯水冰情况下,水体厚度对拉曼光谱探测能力产生影响。对于羟基化合物,探测能力主要受自由羟基含量影响,如氢氧化钙在高波数区域只存在 3620 cm^{-1} 处单一伸缩振动模式,大量的拉曼信号集中轰击在 3620 cm^{-1} 附近的少量像元,导致同含量的氢氧化钙峰高比吸附水高约1~2个数量级,推测检测限可以低至0.1 wt%以下。当CE-7原位测量获得月面水冰浓度数据后,可修正月球挥发分扩散脱气模型,并对月球水冰浓度分布进行拟合^[7]。在此基础上,进而探究水在月球热演化及岩浆活动中的作用机制。

综上所述,拉曼光谱法对模拟月壤基体中的吸附水、结晶水、羟基化合物水能准确识别,且谱峰强度与含量呈线性关系,在满足采样点具有粒径、矿物基体成分等先验知识的情况下,有能力对月壤含水量进行半定量线性回归。对于吸附水、结晶水($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)和羟基化合物水($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$)的检测限分别约为1.3 wt%、0.8 wt%和0.3 wt%,对于自由羟基含量更高的物质,检测限强于0.3 wt%。

在前述结论的基础上,进一步研究不同含水量基体下,含水量与谱峰强度的关系。如图5(a)和5(b)分别是橄榄石和辉石样品中含不同质量比的吸附水的拉曼谱峰。由图4得知,同一基体上水拉曼峰面积近似与含水量呈线性,因此分别拟合橄榄石与辉石两种基体的含水量-水峰面积曲线,结果如图5(d)所示。得知在矿物含水不饱和状态下,矿物基体种类对水拉曼峰强/含水量曲线斜率有影响,如相同含水量下,含水橄榄石的水峰面积约为辉石的1.9倍。其主要原因是不饱和状态下,吸附水水膜在微米乃至亚微米级,激发光入射后必然照射到基体矿物表面,反射光继续激发出水的拉曼光子。而本实验中辉石的反射率低于橄榄石,因此含水橄榄石的水体多次散射效果强于辉石。由此使用拉曼光谱法对水体含量进行反演,需要基体矿物种类先

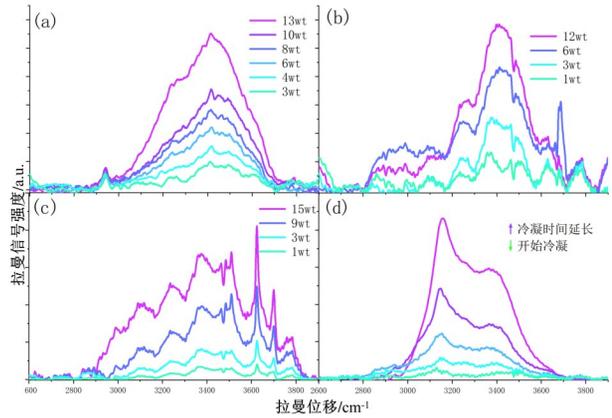


图3 模拟月壤中不同含量的吸附水、结晶水、羟基水、冰的拉曼光谱特征谱峰:(a)液态吸附水;(b)七水硫酸镁结晶水;(c)高岭土羟基化合物水;(d)冰

Fig. 3 Raman spectral features of adsorbed water, crystalline water, hydroxyl water, and ice in Lunar soil simulant: (a) liquid adsorbed water; (b) magnesium sulfate heptahydrate crystalline water; (c) Kaolinite hydroxyl water; (d) ice

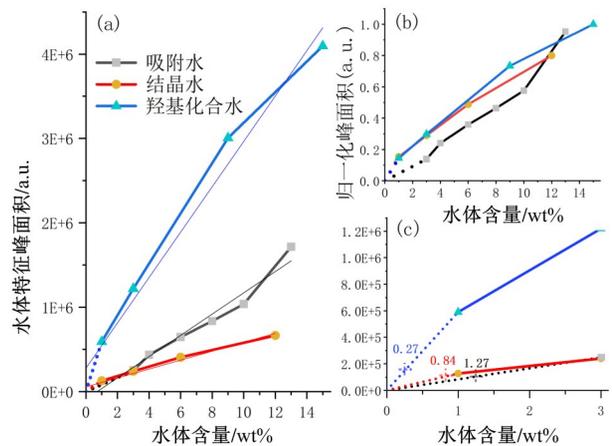


图4 模拟月壤中三种水体的特征谱峰的面积与含水量间的关系:(a)谱峰面积与水体含量的关系;(b)谱峰面积峰归一化后与水体含量的关系;(c)水体检测下限的估计

Fig. 4 Relationship between peak area and water content of three water forms in lunar soil simulants: (a) relationship between peak area and water content; (b) relationship between peak area peak normalized and water content; (c) estimation of water detection limit

验知识。

另外,对于含吸附水样品中,水体拉曼谱峰强度通常会随着含水质量比的增加而上升,水体的拉曼特征信号与荧光基线增强,达到过饱和后水体层荧光下降,如图6表示。其主要原因可能是水在不饱和状态下,水体不完整的离散晶壁大幅抬高了基线。这也与本研究中含水结晶体颗粒的拉曼特

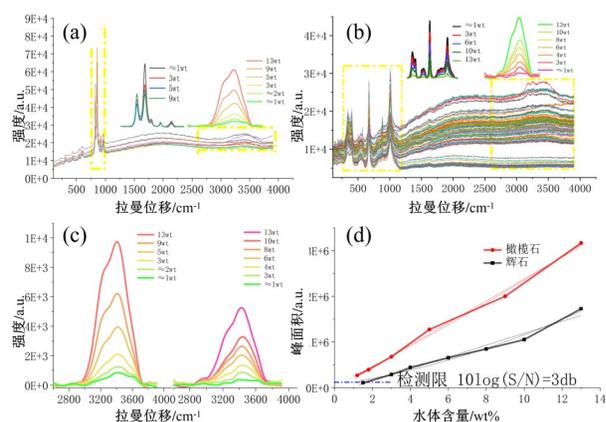


图5 不同基体(橄榄石和辉石)内水的拉曼谱峰与含水量之间的变化与比较:(a)橄榄石及液态水拉曼谱峰;(b)辉石及液态水拉曼谱峰;(c)两个基体内含水拉曼谱峰的比较;(d)谱峰强度与含水量间的关系

Fig. 5 Changes and comparison of Raman peaks with water content in different matrices (olivine and pyroxene): (a) Raman peaks of olivine and liquid water; (b) Raman peaks of pyroxene and liquid water; (c) comparison of water-containing Raman peaks in two matrices; (d) relationship between peak intensity and water content

征分析中结论一致,实验中颗粒样品粒径越小,其拉曼光谱的基线越高;与之相比,不同粒径的单个颗粒,高波数光谱中只有水特征峰高/峰面积的差异,基线没有显著差异。因此实际月壤的水冰探测中,可由基线与水峰共同判断水体的赋存状态是冰层或是冰壤胶合体。

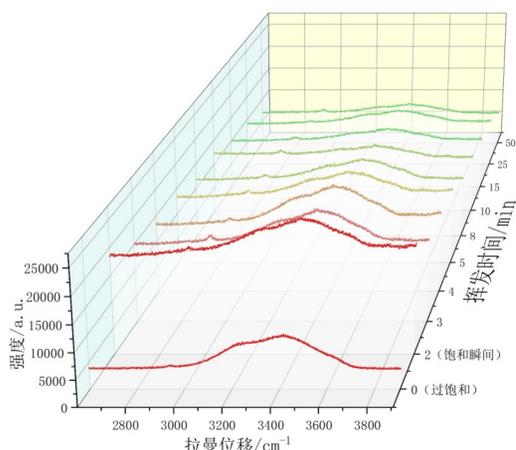


图6 辉石中吸附水的拉曼谱峰与挥发时间的变化规律
Fig. 6 Changes in Raman spectra of pyroxene with adsorbed water over evaporation time

2.3 模拟月壤含水定量反演

在实验中,根据2.2节中模拟月壤含水样品中

吸附水质量比与高波数区拉曼光谱峰面积之间的线性关系,并考虑到结晶水(七水硫酸镁)与相同浓度的吸附水峰强相近。我们将模拟月壤中含吸附水与结晶水的高波数区域数据对含水量进行了定量分析。在微米级探测尺度下,我们制备的含吸附水样品局部含水量均匀,因此在2600~3900 cm⁻¹的波数范围内,我们提取每个采样点的拉曼光谱强度数据和含水量标签(正整数,单位为wt%)作为一条数据。与吸附水相比,掺结晶水的样品微观含水量不均匀,因此对100个采样点进行平均化处理,然后再提取拉曼光谱强度数据和含水量标签(正整数,单位为wt%)作为一条数据。将总计262条光谱数据用于水体含量的定量评估,这里分别使用RR、PLSR和LR方法拟合,其定标曲线如图7(a)~(c)所示,结果表明几种方法预测含量和真实含量间存在较好的线性关系。制备样品中含水量较多分布于3~10 wt%之间,含量20 wt%的样品较少;另外可以看出在5~10 wt%之间预测浓度有较大的离散性,这可能是该含量范围的样品内水在物质颗粒内分布自身存在差异,这由于微区含量和全岩含量间存在差异,而本实验中拉曼探测也是微区检测,虽然进行多个采样点的测量与平均但还不能严格等效于全岩信息。图7(d)和7(e)分别展现了RR中寻找最优正则化参数的过程以及PLSR中寻找最优主成分个数的过程;当RR中正则化参数 $\lambda=4\times 10^8$ 和PLSR中主成分个数为5时,两个模型的五折交叉验证平均均方根以及平均决定系数达到最优。

RR、PLSR和LR对模拟月壤中梯度含量水体的定量精度如表2所示,结果表明RR、PLSR的训练集的RMSE是LR的 10^9 倍,但测试集的RMSE分别只占43.6%和45.4%,表明这两种回归模型大幅度降低了数据的过拟合风险,并提升了模型在陌生数据上的泛化能力。另外,RR模型可能更适用于本回归任务。由于我们控制了矿物基体的种类,使得水峰特征与含水量之间的线性关系较为明显。因此,在使用适当的正则化参数后($\alpha=4\times 10^8$),成功地约束了模型的复杂度,并降低了过拟合风险,最终在训练集和测试集中的表现好于其他模型。PLSR的表现稍弱于RR,但也表现出了较低的测试集均方差和较高的决定系数。我们观察到其最优主成分个数为5,同时,水特征峰由5个相互重叠的包络叠加而成。这验证了在模拟月壤含水量回归任务中,PLSR的合理性与有效性。可以推断,该模型在未来

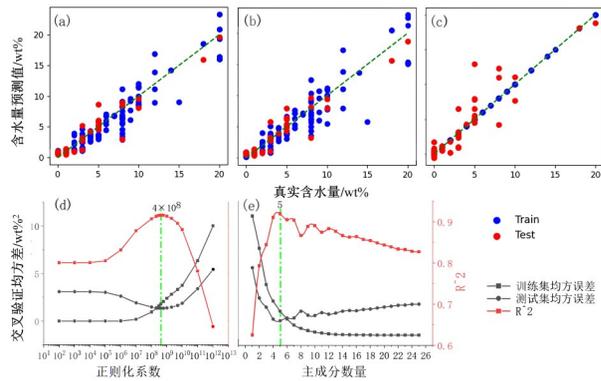


图7 RR、PLSR和LR三种回归模型对模拟月壤中含水量的反演:(a) RR; (b) PLSR; (c) LR; (d) RR中最优正则化参数确定; (e) PLSR中最优主成分个数确定

Fig. 7 Inversion of water content in lunar soil simulants by three regression models: (a) RR; (b) PLSR; (c) LR; (d) determination of optimal regularization parameter in RR; (e) determination of optimal number of principal components in PLSR

的多变量含水量回归任务中有望取得良好效果。结果表明,本实验中RR在预测准确性方面表现最佳,其次是PLSR,而LR表现最差。其中RR和PLSR有望完成具有先验知识的月壤水体定量分析,且定量反演均方根误差分别达到1.16 wt%,1.19 wt%。

表2 RR、PLSR和LR的定量精度

Table 2 Evaluation metrics for linear model, ridge regression model, and partial least squares regression model

回归模型	训练集均方差	测试集均方差	测试集相关系数
RR	1.7811	1.3505	0.92279
PLSR	2.3362	1.4059	0.91962
LR	2E-18	3.0996	0.82130

3 结论

为检验拉曼光谱对月面典型矿物中不同形态水的检测性能与探测能力,本文利用532 nm激光显微拉曼分别对模拟月壤、普通辉石、镁橄榄石中吸附水、冰、结晶水和羟基结构水的特征检测、信号识别;检验了模拟月壤中四种状态水的检测限,及其含量与信号强度间存在的规律;利用岭回归、偏最小二乘回归和线性回归对模拟月壤中不同浓度含水量进行定量分析。结果表明:(1)拉曼振动光谱对氢键网络敏感,对水体的局域结构特征敏感,除判断模拟月壤相关组分中水的有无,还识别水的结晶水、羟基水、纯水冰赋存形态。(2)显微拉曼光谱

对模拟月壤中纯水、结晶水合物($MgSO_4 \cdot 7H_2O$)和羟基水合物($Al_2Si_2O_5(OH)_4$)的检测限分别约为1.3 wt%、0.8 wt%和0.3 wt%;对含有大量氢键网络 H_2O 的物质检测限约为1 wt%,对无氢键羟基占比高、羟基伸缩振动模式单一的物质中羟基的检测限强于0.3 wt%;对过饱和以及覆盖水状态下样品,拉曼光谱能分辨出水冰层-冰壤胶合体的存在形式,并能反演出水冰的厚度。(3)模拟月壤中从干燥到近饱和含水状态(本实验压片样品为0~15 wt%)的水特征峰强与含水量近似呈现线性关系;不同矿物的水峰峰强-含水量曲线斜率有差异,橄榄石和辉石的水体相对拉曼散射效率为1.9:1;使用岭回归和偏最小二乘回归可对模拟月壤中吸附水、结晶水的含水量进行定量反演,其回归决定系数 R^2 分别为0.92279和0.91962,定量精度RMSE分别为1.16 wt%和1.19 wt%。

拉曼光谱可以对月面典型矿物及模拟月壤中含水的形态和含量进行探测,本研究结果能够丰富CE7拉曼光谱仪地面参考数据,为CE7拉曼光谱仪的物质成分及水冰探测提供支撑。

References

- [1] Peale S J, Schubert G, Lingener R E. Distribution of sinuous rilles and water on the Moon [J]. *Nature*, 1968, 220(5173): 1222-1225.
- [2] Lammer H, Lichtenegger H I M, Kolb C, et al. Loss of water from Mars: Implications for the oxidation of the soil [J]. *Icarus*, 2003, 165(1): 9-25.
- [3] Reiss P, Warren T, Sefton-Nash E, et al. Dynamics of subsurface migration of water on the Moon [J]. *Journal of Geophysical Research: Planets*, 2021, 126(5): e2020JE006742.
- [4] Lin Y, Tronche E J, Steenstra E S, et al. Evidence for an early wet Moon from experimental crystallization of the lunar magma ocean [J]. *Nature Geoscience*, 2017, 10(1): 14-18.
- [5] Starukhina L V, Shkuratov Y G. The lunar poles: Water ice or chemically trapped hydrogen? [J]. *Icarus*, 2000, 147(2): 585-587.
- [6] Mukherjee N R, Siscoe G L. Possible sources of water on the Moon [J]. *Journal of Geophysical Research*, 1973, 78(11): 1741-1752.
- [7] Saal A E, Hauri E H, Cascio M L, et al. Volatile content of lunar volcanic glasses and the presence of water in the Moon's interior [J]. *Nature*, 2008, 454(7201): 192-195.
- [8] Hauri E H, Saal A E, Rutherford M J, et al. Water in the Moon's interior: Truth and consequences [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2015, 409: 252-264.
- [9] Watson K, Murray B C, Brown H. The behavior of volatiles on the lunar surface [J]. *Journal of Geophysical Research*, 1961, 66(9): 3033-3045.

- [10] Alexander C M O D, Bowden R, Fogel M L, et al. The provenances of asteroids, and their contributions to the volatile inventories of the terrestrial planets [J]. *Science*, 2012, 337(6095): 721–723.
- [11] Andreason R, Simmons S T, Righter M, et al. Lutetium–hafnium and samarium–neodymium systematics of Apollo 17 Sample 78236: Age and the importance of thermal neutron fluence on the lutetium–hafnium system [C]. 44th Lunar and Planetary Science Conference, 2013, 2887.
- [12] Barnes J J, Franchi I A, Anand M, et al. Accurate and precise measurements of the D/H ratio and hydroxyl content in lunar apatites using NanoSIMS [J]. *Chemical Geology*, 2013, 337: 48–55.
- [13] Barnes J J, Tartèse R, Anand M, et al. Investigating the H₂O content and H isotopic composition of the primitive lunar magma ocean (LMO) cumulates [C]. European Planetary Science Congress, 2013, 105.
- [14] Bottke W F, Walker R J, Day J M D, et al. Stochastic late accretion to Earth, the Moon, and Mars [J]. *Science*, 2010, 330(6010): 1527–1530.
- [15] Biswas J, Sheridan S, Pitcher C, et al. Searching for potential ice-rich mining sites on the Moon with the Lunar Volatiles Scout [J]. *Planetary and Space Science*, 2020, 181: 104826.
- [16] Sowers G F. A cislunar transportation system fueled by lunar resources [J]. *Space Policy*, 2016, 37: 103–109.
- [17] Auer B M, Skinner J L. IR and Raman spectra of liquid water: Theory and interpretation [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2008, 128(22).
- [18] Nozette S, Lichtenberg C L, Spudis P, et al. The Clementine bistatic radar experiment [J]. *Science*, 1996, 274(5292): 1495–1498.
- [19] Feldman W C, Maurice S, Binder A B, et al. Fluxes of fast and epithermal neutrons from Lunar Prospector: Evidence for water ice at the lunar poles [J]. *Science*, 1998, 281(5382): 1496–1500.
- [20] Pieters C M, Goswami J N, Clark R N, et al. Character and spatial distribution of OH/H₂O on the surface of the Moon seen by M3 on Chandrayaan-1 [J]. *Science*, 2009, 326(5952): 568–572.
- [21] Li S, Lucey P G, Milliken R E, et al. Direct evidence of surface exposed water ice in the lunar polar regions [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2018, 115(36): 8907–8912.
- [22] Keller J W, Petro N E, Vondrak R R. The lunar reconnaissance orbiter mission – six years of science and exploration at the moon [J]. *Icarus*, 2016, 273: 2–24.
- [23] Gladstone G R, Hurley D M, Retherford K D, et al. LRO–LAMP observations of the LCROSS impact plume [J]. *Science*, 2010, 330(6003): 472–476.
- [24] Colaprete A, Schultz P, Heldmann J, et al. Detection of water in the LCROSS ejecta plume [J]. *Science*, 2010, 330(6003): 463–468.
- [25] Creech S, Guidi J, Elburn D. Artemis: an overview of NASA's activities to return humans to the Moon [C]. 2022 IEEE Aerospace Conference (aero), 2022: 1–7.
- [26] Djachkova M V, Mitrofanov I G, Sanin A B, et al. Selecting a landing site for the luna 27 spacecraft [J]. *Solar System Research*, 2022, 56(3): 145–154.
- [27] Kanu N J, Gupta E, Verma G C. An insight into India's moon mission – Chandrayan-3: The first nation to land on the southernmost polar region of the Moon [J]. *Planetary and Space Science*, 2024: 105864.
- [28] Wang C, Jia Y, Xue C, et al. Scientific objectives and payload configuration of the Chang'E-7 mission [J]. *National Science Review*, 2024, 11(2): nwad329.
- [29] 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.
- [30] Sharma S K, Angel S M, Ghosh M, et al. Remote pulsed laser Raman spectroscopy system for mineral analysis on planetary surfaces to 66 meters [J]. *Applied Spectroscopy*, 2002, 56(6): 699–705.
- [31] Qi X, Ling Z, Liu P, et al. Quantitative mineralogy of planetary silicate ternary mixtures using Raman spectroscopy [J]. *Earth and Space Science*, 2023, 10(5): e2023EA002825.
- [32] Huang Z. Lunar mineral distribution [J]. *Encyclopedia of Lunar Science*, 2017: 1–4.
- [33] Tompkins S, Pieters C M. Mineralogy of the lunar crust: Results from Clementine [J]. *Meteoritics & Planetary Science*, 1999, 34(1): 25–41.
- [34] Slyuta E N. Physical and mechanical properties of the lunar soil (a review) [J]. *Solar System Research*, 2014, 48: 330–353.
- [35] Zhang P, Dai W, Niu R, et al. Overview of the lunar in situ resource utilization techniques for future lunar Missions [J]. *Space: Science & Technology*, 2023, 3: 0037.
- [36] Sun Q. The Raman OH stretching bands of liquid water [J]. *Vibrational Spectroscopy*, 2009, 51(2): 213–217.
- [37] Kawamoto T, Ochiai S, Kagi H. Changes in the structure of water deduced from the pressure dependence of the Raman OH frequency [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2004, 120(13): 5867–5870.
- [38] Okada T, Komatsu K, Kawamoto T, et al. Pressure response of Raman spectra of water and its implication to the change in hydrogen bond interaction [J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2005, 61(10): 2423–2427.
- [39] Ponterio R C, Pochylski M, Aliotta F, et al. Raman scattering measurements on a floating water bridge [J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2010, 43(17): 175405.
- [40] Suzuki H, Matsuzaki Y, Muraoka A, et al. Raman spectroscopy of optically levitated supercooled water droplet [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2012, 136(23).
- [41] Sun Q. The Raman OH stretching bands of liquid water [J]. *Vibrational Spectroscopy*, 2009, 51(2): 213–217.
- [42] Sun Q. The single donator–single acceptor hydrogen bonding structure in water probed by Raman spectroscopy [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2010, 132(5).
- [43] Sivakumar T C, Schuh D, Sceats M G, et al. The 2500 – 4000 cm⁻¹ Raman and infrared spectra of low density amorphous solid water and of polycrystalline ice I [J]. *Chemical Physics Letters*, 1977, 48(2): 212–218.
- [44] Li R H, Jiang Z P. Effects of anions on OH stretching Raman spectra of water [J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*,

- 2007, 23(1): 103–106.
- [45] Larouche P, Max J J, Chapados C. Isotope effects in liquid water by infrared spectroscopy. II. Factor analysis of the temperature effect on H₂O and D₂O [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2008, 129(6).
- [46] Lin K, Zhou X, Liu S, et al. Identification of free OH and its implication on structural changes of liquid water [J]. *Chinese Journal of Chemical Physics*, 2013, 26(2): 121–127.
- [47] Anand M, Tartèse R, Barnes J J. Understanding the origin and evolution of water in the Moon through lunar sample studies [J]. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 2014, 372(2024): 20130254.