文章编号：1001-9014(2025)05-0692-11
DOI：10. 11972/j. issn. 1001-9014. 2025. 05. 007

基于时间拉伸的相干拉曼光谱技术研究进展

刘 军[1]，满志豪[1]，李景程[1]，杨康文[1,2*]
（1. 上海理工大学 光电信息与计算机工程学院，上海 200093；
2. 香港大学 电气与电子工程系，香港 999077）

摘要：相干拉曼光谱及成像技术作为一种新型的无标记检测技术，凭借其高特异性、非侵入性等优势，已在生物医学、材料学等领域得到广泛应用。近年来，时间拉伸技术与相干拉曼光谱技术的结合，有效突破了传统光谱仪在采样速率和光谱范围方面的限制，为高速、宽带拉曼光谱及成像提供了新思路。本文首先阐述时间拉伸的基本原理及其理论，概述该技术在其他领域的应用成果，随后系统梳理基于时间拉伸的相干拉曼光谱技术的研究进展。最后对基于时间拉伸的相干拉曼光谱技术的未来发展进行了展望。

关 键 词：时间拉伸；相干拉曼光谱；受激拉曼散射；相干反斯托克斯拉曼散射
中图分类号：O437　　**文献标识码**：A

Advances in time-stretching based coherent Raman spectroscopy techniques

LIU Jun[1]，MAN Zhi-Hao[1]，LI Jing-Cheng[1]，YANG Kang-Wen[1,2*]
（1. School of Optical-Electrical and Computer Engineering，University of Shanghai for Science and Technology，Shanghai 200093，China；
2. Department of Electrical and Electronic Engineering，The University of Hong Kong，Hong Kong 999077，China）

Abstract：Coherent Raman spectroscopy and imaging technology，as a new type of label-free detection technology，has been widely used in biomedicine，material science，and other fields owing to its high specificity and noninvasive advantages. In recent years，the combination of time stretching and coherent Raman spectroscopy has effectively overcome the limitations of traditional spectrometers in terms of sampling rate and spectral range and provides a new idea for high-speed and broadband Raman spectroscopy and imaging. This paper first describes the basic principle of time stretching and its theory，summarizes the results of the application of this technology in other fields，and then systematically combs through the research progress of coherent Raman spectroscopy based on time stretching. Finally，it looks forward to the future development of coherent Raman spectroscopy based on time-stretching.

Key words：time stretching，coherent Raman spectroscopy，stimulated Raman scattering，coherent anti-Stokes Raman scattering

引言

光学显微镜作为人类探索微观世界的关键工具，历经从第一代显微镜到现代显微镜的持续演进，每一次技术突破都极大地拓展了对微观领域的认知边界。传统显微镜一般采用白光照射样品，能够直观呈现样品的自然色彩和形态特征，无需复杂的图像解析，并且具备结构简易、操作便捷等优势。然而，白光成像仅能反映样品的表面信息，难以凸显特定结构或化学成分，尤其对于透明样品的成像效果不佳，限制了其在化学分析及功能研究中的应用。荧光显微镜的问世有效弥补了上述不足。它借助荧光标记物对目标分子进行标记，随后利用特

收稿日期：2025-03-28，**修回日期**：2025-04-27　　**Received date**：2025-03-28，**revised date**：2025-04-27
基金项目：国家自然科学基金面上项目（12374402）；上海浦江人才计划资助
Foundation items：Sponsored by the National Natural Science Foundation of China（12374402）；the Shanghai Pujiang Program
作者简介（Biography）：刘军（2001-），男，湖南长沙人，硕士研究生，主要研究方向：非线性光学，相干拉曼散射成像。E-mail：232200399@st. usst. edu. cn
* **通讯作者**（Corresponding author）：E-mail：kangwenyang@usst. edu. cn

定波长的激发光照射样品,样品中的荧光分子在激光的激发下,发射出波长更长的荧光。最后,通过滤波片选择性地收集荧光信号并成像,使得荧光显微镜能够对样品中荧光标记的特定分子进行高特异性观察。荧光显微镜具有高灵敏度和高特异性的特点,能够精准定位并检测微量的分子,甚至可用于追踪活体细胞内的动态过程。不过,荧光显微镜也存在一些弊端:首先,荧光标记过程可能对样本的正常生理状态产生干扰;其次,光漂白和光毒性效应制约了长时间观测;最后,荧光标记物的种类有限,难以满足更广泛的研究需求。

为克服上述局限性,拉曼成像技术应运而生。与荧光显微镜等技术不同,它通过入射激光激发分子的振转能级,产生代表样品"指纹"谱的拉曼信号,实现无标记、高特异性的分子检测,有效避免了标记过程及标记物对样品的潜在损害。然而,自发拉曼散射信号极为微弱。例如,当一个包含数亿个光子的激光脉冲照射样品时,可能仅有几千个光子参与拉曼散射过程。此外,样品中还存在其他散射机制(如瑞利散射),其散射强度远高于拉曼散射信号,这在很大程度上会掩盖拉曼信号,导致拉曼信号的探测通常需要极长的采集时间。即便采用高性能液冷探测器,单个像素全谱的积分时间也需5至30 s[1]。为提高拉曼信号的强度,研究人员提出了基于相干拉曼散射(Coherent Raman Scattering,CRS)的光谱及成像技术,克服了自发拉曼信号弱的难题,实现了对生物样品的快速成像,因而在无标记生物医学成像领域得到广泛研究。高光谱CRS成像技术的出现,填补了CRS光谱及成像技术中光谱信息缺失的空白,能够为每个图像像素提供更丰富的拉曼光谱信息。高光谱CRS成像技术已通过波长扫描、光谱聚焦和复合带宽激光等方法得以实现。

波长扫描是采用两束窄谱带皮秒激光,针对每个拉曼峰,采集一次图像,然后再通过连续调谐其中一束激光的波长,实现其他拉曼峰对应的图像采集;光谱聚焦是采用两束宽谱带飞秒激光,通过色散介质对脉冲进行啁啾处理,调节两束光的延时,就能对应特定的拉曼峰;复合带宽激光则是通过一束窄谱带泵浦光和一束宽谱带斯托克斯光来同时激发出宽谱带的相干拉曼信号,再通过光谱仪实现信号采集[2]。其中,波长扫描和光谱聚焦的采集速度受到调谐器件的限制,即使采用高速振镜,目前也难以突破兆赫兹量级,并且面临着采集速度与光谱范围不能兼容的矛盾,即可以在较小的拉曼光谱检测范围内实现快速调谐,但一旦追求宽带检测,速度就会受到限制。复合带宽激光方法,一定程度提升了拉曼信号的积分时间,但仍需采用传统光谱仪实现信号采集,积分时间限制在毫秒量级。

CRS光谱及成像技术在生物医学研究中应用较为广泛[3-5]。例如在2013年,复旦大学的季敏标课题组提出了一种基于受激拉曼散射(Stimulated Raman Scattering,SRS)显微镜的无标记组织病理检测技术,通过检测组织中的蛋白质和脂质的分子振动信号,实现了脑肿瘤与正常组织的区分。研究采用双色SRS成像技术,通过分析脂质和蛋白质比率的分布差异,成功在离体冰冻切片、新鲜组织及活体小鼠模型中识别肿瘤边界,其分类结果与苏木精-伊红染色的一致性高达Cohen's Kappa系数0.98[6]。2023年,北京航空航天大学的王璞课题组开发了一种结合三色SRS成像与单细胞表型算法的分子细胞学技术,用于胃癌腹膜转移的快速检测。通过检测单细胞的脂质、蛋白质和DNA振动信号,提取包括细胞面积、脂滴数量和脂质/蛋白质比等19个形态与成分特征,并利用混合K-means聚类与主成分分析算法筛选出12个关键差异特征,构建机器学习分类模型[7]。同年,深圳大学的屈军乐课题组提出了一种结合深度学习与二维相干反斯托克斯拉曼散射(Coherent Anti-Stokes Raman Scattering,CARS)图像的新方法,用于阿尔茨海默病小鼠模型中无标记识别淀粉样β(Aβ)斑块。研究团队通过两种方法(光谱递归图和光谱格拉姆角场)将一维CARS光谱转换为二维图像,以提供更丰富的特征信息,并设计了一种跨阶段注意力网络。该网络融合了残差网络和通道注意力机制,通过多阶段特征融合与梯度优化提升分类性能[8]。随着该技术在生物医学领域研究中不断深入,期望能够对生物样品进行更快速、更全面的化学物质成分分析,这就要求高光谱CRS成像技术具备更快的检测速度和更宽的光谱覆盖范围。但是传统的探测手段,如CCD、光谱仪等,其积分时间长,读取速度慢,难以直接探测和处理高速光学信号。时间拉伸是一种将超短脉冲的光谱信息映射到时域,再结合高速光电探测器,实现高速瞬态光谱检测的技术。将时间拉伸应用到相干拉曼光谱领域,能极大提升宽带光谱检测速率。

本文将简述时间拉伸技术的基本原理、时间分

辨率、光谱分辨率等方面内容，同时详细总结时间拉伸技术在CRS光谱技术中的研究进展，并对其在CRS光谱技术中的发展趋势进行展望。

1 时间拉伸技术

1.1 时间拉伸技术的基本原理

时间拉伸技术，也称为色散傅里叶变换，其基本原理如图1所示。该技术主要由具有较大群速度色散（Group Velocity Dispersion，GVD）的色散元件和光电探测器组成。当脉冲光通过色散介质时，由于色散的作用，不同波长的光会产生不同的时间延迟。随着时间延迟的累积，最终在时域上会形成一个包含多个峰值的拉伸脉冲。也就是说，原本在频域上分布的不同波长成分，经过色散介质后，被映射到时域上，不同波长对应着不同的到达时间。基于这一特性，时间拉伸技术能够将光信号的光谱信息映射到时域，并且能实现单个脉冲的光谱检测，无需长时间积分，最高的扫描速率等于激光的脉冲重复频率，显著提升光谱检测的速度[9, 10]。

1.2 时间拉伸的相关理论

时间拉伸技术的核心在于将光信号从频域映射到时域。光脉冲在具有色散的介质中传播时，其频率相位会随频率变化。在强色散条件下，通过鞍点近似可以找到相位为零的频率点，从而建立频率与时间之间的一对一线性关系，即：

$$T(\omega) = \beta_2 z(\omega - \omega_0), \tag{1}$$

公式（1）中，T是在以群速度传播的脉冲参考系中的时间（单位为ns），β_2是二阶色散系数（单位为ps^2/m），z是传播距离（单位为km），$\omega_0/2\pi$是中心频率（单位为Hz）。这种色散作用使得时域脉冲的强度分布能够直接反映频率光谱信息。若考虑高阶色散的影响，频率与时间的映射关系将变为非线性，此时需通过高阶项进行修正，最终得到频率到时间的转换关系为：

$$T(\omega) = \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\beta_m z}{(m+1)!}(\omega - \omega_0)^m, \tag{2}$$

公式（2）中，β_m为高阶色散系数[10]。

时间拉伸的基本参数，如速度、光谱分辨率、时间分辨率、可通过以下方式确定。首先，速度的理论上限是脉冲激光的重复频率，其次，光谱分辨率为：

$$\Delta\Omega = 2\sqrt{\frac{\pi}{\beta_2 z}}, \tag{3}$$

公式（3）中，$\Delta\Omega$为光谱分辨率（单位为Hz），此处未考虑高阶色散（三阶及以上的色散）。最后，时间分辨率为：

$$\Delta T = 2\sqrt{\pi\beta_2 z}, \tag{4}$$

公式（4）中，ΔT为时间分辨率（单位为ns），同样未考虑高阶色散（三阶及以上的色散）[11]。

1.3 时间拉伸技术的应用拓展

时间拉伸技术的出现，推动了众多学科，如生物学和医学等领域的研究进展。2019年，香港大学的Kevin Tsia课题组将时间拉伸技术利用在生物医学领域，并结合超快定量相位成像技术的标记成像流式细胞仪，实现能够在大规模（通量超过每秒10 000个细胞）条件下，以高准确率对多种人类白血病细胞进行分类[12]。2023年，宁波大学的Kuen等人总结了时间拉伸技术在锁模光纤激光器动力学中的应用，时间拉伸技术已经能够探测在不同色散机制下脉冲的诞生、演化和消亡过程，包括孤子、耗散孤子[13]、拉伸脉冲和类孤子，以及不同类型激光器中的复杂运动动力学[14]。2024年，华东师范大学的曾和平课题组将时间拉伸技术应用于中红外光

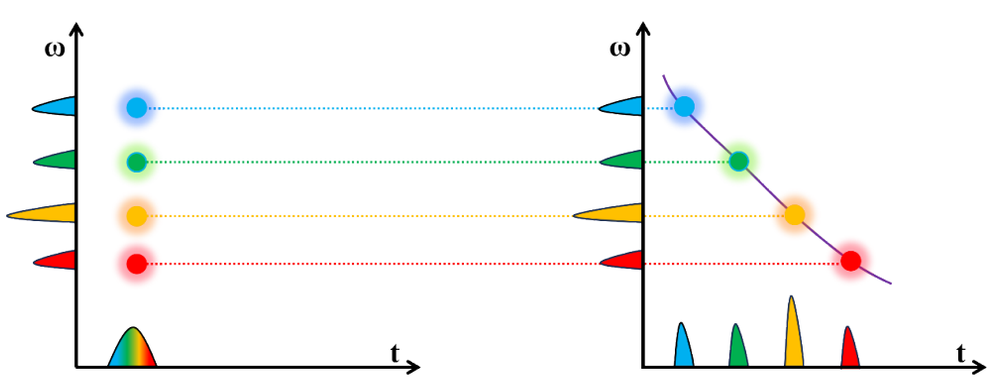

图1 时间拉伸高速测量原理

Fig. 1 Principle of time stretching high-speed measurement

谱技术中,在时域中实现了中红外单光子光谱仪。该红外光谱仪克服了精确光谱测量中对高分辨率阵列探测器的严格要求,并基于单光子探测器实现了宽光谱覆盖范围内的亚波数分辨率和单光子灵敏度[15]。

2　时间拉伸技术在相干拉曼光谱技术中的研究进展

CRS 主要分为 CARS 和 SRS 两种形式。CARS 是一种三阶非线性光学过程。如图 2(a)上方和图 2(b)所示,在这个过程中通过泵浦光(ω_p)和斯托克斯光(ω_s)共同聚焦于样品的同一位置,与样品发生相互作用;当斯托克斯光与泵浦光的频率差 $\Delta\omega = \omega_p - \omega_s$ 与分子振动频率 Ω 匹配时,将激发态分子与另一束泵浦光 ω_p 相互作用产生频率为 $\omega_{as} = 2\omega_p - \omega_s$ 的反斯托克斯光。如图 2(a)下方和图 2(b)所示,SRS 同样需要用两束满足共振条件的激光在同一时间同一位置对样品进行激发,当泵浦光和斯托克斯光的频率差 $\Delta\omega$ 匹配样品分子的振动频率时会发生受激拉曼增益(stimulated Raman gain,SRG)和受激拉曼损耗效应(stimulated Raman loss,SRL),通过检测泵浦光或斯托克斯光的强度变化即可获得样品的拉曼光谱信息[2]。CRS 光谱及成像技术历经数十年的发展,通过系统调控光场的时域、频域、相位及偏振等参数,逐步解决了该技术在光谱分析与成像应用中的实际问题[16, 17],然而,其与时间拉伸技术的融合研究直到近十年才逐步展开。这一延迟主要是因为超快激光技术虽然持续进步,但传统激光光谱测量工具只能获取长时间平均化的数据,无法满足 CRS 光谱及成像技术对于快速检测的严苛要求。而时间拉伸技术的引入,为解决这一难题提供了有效途径。

2007 年,美国加州大学的 Solli 等人首次将放大波长-时间变换技术应用于 SRS 光谱检测,成功突破了传统色散傅里叶变换技术在实时光谱学中的关键限制。他们认识到,实时波长-时间光谱学从根本上受限于色散元件的高损耗。一方面,色散量对时域的光谱分辨率起着决定性作用;另一方面,色散与损耗之间存在着权衡关系。为解决这一问题,他们采用放大波长-时间变换技术,其结构如图 3(a)所示,在色散补偿光纤(Dispersion Compensating Fiber,DCF)的前后配置波分复用器,利用放大的自发辐射泵浦光在 DCF 中产生宽带拉曼增益。当信号光进入 DCF 后,即被展宽至时域,又通过硅的高拉曼增益系数被同步放大,最终使原本难以探测到的信号提升至远高于测量噪声底的水平(如图 3(b)所示)[18]。

2016 年意大利米兰理工大学的 Francesco 团队展示了一种基于时间拉伸技术的宽带 SRS 光谱检测新方法。他们采用重复频率为 80 kHz 的飞秒激光器产生飞秒脉冲,通过 18.65 km 长的单模光纤将其展宽至 15 ns,结合高速模数转换器实现单脉冲光谱

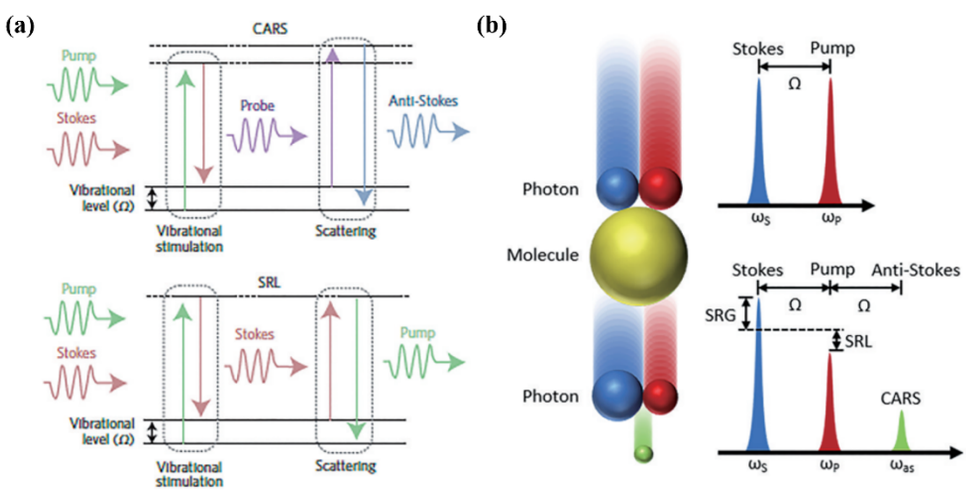

图 2　CRS 过程的能级变化图及光谱图。(a)CRS 过程中的能级变化图,上方为 CARS 过程,下方为 SRS 过程。(b)CRS 过程中的光谱变化,上方为输入光,下方为输出光。图片引用自文献[2]

Fig. 2　Plot of energy level changes and spectra of the CRS process. (a) plot of energy level changes in the CRS process, with the CARS process at the top and the SRS process at the bottom. (b) spectral variation in the CRS process, with input light at the top and output light at the bottom. The pictures are quoted from Ref. [2]

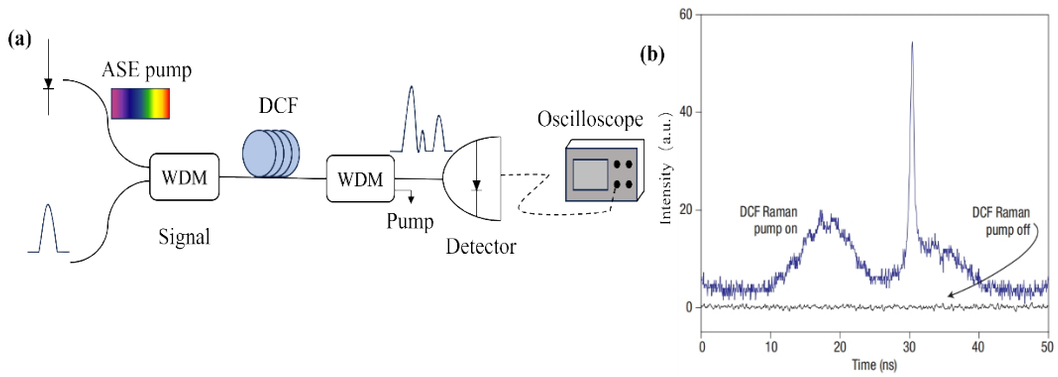

图3 光谱学中放大波长-时间变换的演示。(a)放大波长-时间变换结构示意图;(b)输出结果图。图片引用自文献[18]

Fig. 3 Demonstration of amplified wavelength-time conversion in spectroscopy. (a) schematic of the amplified wavelength-time conversion structure; (b) output-result diagram. The pictures are quoted from Ref. [18]

的实时采集。该系统可在C-H区域实现550 cm^{-1}宽带覆盖,光谱分辨率可达10 cm^{-1},灵敏度在400 μs内达到10^{-3},并且在1 s平均后进一步提升至2×10^{-5}(如图4所示)[19]。

同年,德国西法威廉姆斯大学应用物理研究所的Sven等人将飞秒受激拉曼散射与时间拉伸技术相结合,实现了相较于传统基于CCD的光谱仪更快的采集速度,且平均后的光谱产生的信噪比(Signal to Noise Ratio,SNR)与基于CCD的光谱仪的标准飞秒受激拉曼散射读数相当。在该研究中,他们使用1.75 km单模光纤对探测脉冲进行时间拉伸,将飞秒脉冲展宽至45 ns后由高速光电探测器直接记录,同时保留传统CCD光谱仪作为对比。如图5所示,图5(b)和图5(c)两种方法测得的泵浦开/关光谱高度一致,验证了时间拉伸技术的可靠性。虽然单次时间拉伸测量理论时间为1 μs(由1 MHz激光重复

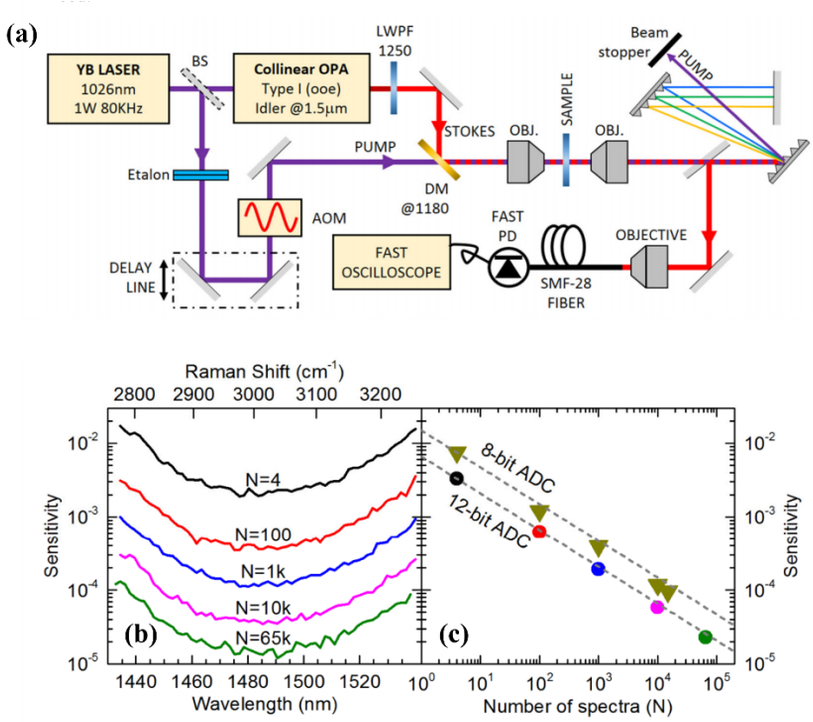

图4 (a)实验装置示意图;(b)用12位示波器测量下的不同光谱数量下SRG的波长相关均方根值和灵敏度;(c)对于8位和12位示波器,SRG的光谱数量与灵敏度函数关系。图片引用自文献[19]

Fig. 4 (a) Schematic of the experimental setup; (b) Wavelength-dependent RMS values and sensitivities of SRG at different spectral numbers measured using a 12-bit oscilloscope; (c) Spectral number of SRG as a function of sensitivity for 8-bit and 12-bit oscilloscopes. The pictures are quoted from Ref. [19]

频率决定),但由于需要泵浦开/关对比来提取完整的飞秒受激拉曼散射信号,实际有效采集时间为2 μs。经过20次平均后,时间拉伸技术的SNR(SNR=39)优于CCD光谱仪(SNR=30,需1 000次平均),而总采集时间(40 μs)比CCD光谱仪的1 s缩短了4个数量级(图5(d))[20]。

2017年,美国的Alexis等人将时间拉伸技术与CRS光谱技术相结合,提出了一种基于时间拉伸技术的CARS与相干斯托克斯散射(Coherent Stokes Raman Scattering,CSRS)光谱检测技术。如图6所示,该研究采用飞秒/皮秒混合激光系统(飞秒泵浦:800 nm/45 fs/1 kHz;皮秒探测:532 nm/90 ps/20 Hz),通过交叉双光束相位匹配光路激发N_2和H_2气体样品产生相干拉曼信号。这些信号呈现的振转光谱包含O支(ΔJ=−2)和S支(ΔJ=+2)的斯托克斯与反斯托克斯边带。光谱信号经1 km单模光纤进行波长时间映射,最终由超快光电二极管和示波器收集,使得振转光谱的检测时间缩短至20 ns[21]。

2024年,东京大学的Takuma等人展示了一种基于时间拉伸的相干斯托克斯的高速光谱技术(Co-

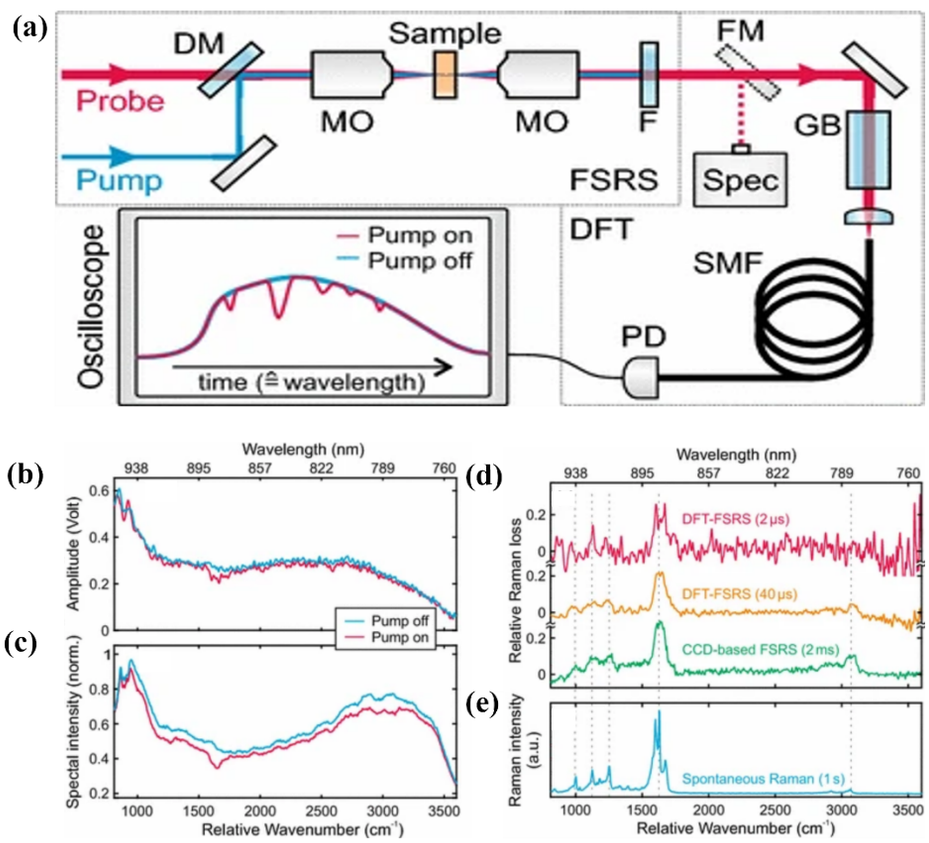

图5　(a)实验装置示意图;(b)使用时间拉伸测量得探测脉冲光谱,分别作为参考泵浦脉冲关闭时(蓝线)和泵浦脉冲开启时的光谱(红线);(c)使用CCD光谱仪测量的探测脉冲光谱,分别作为参考泵浦脉冲关闭时(蓝线)和泵浦脉冲开启时的光谱(红线);(d)时间拉伸获得的单次测量结果(红线)和20次平均测量结果(橙线),以及使用CCD光谱仪获取的结果(绿线);(e)相应的自发拉曼散射光谱。所有测量均在肉桂样品上进行,显著的拉曼峰用垂直线标记,并给出了每种方法的总采集时间。理论采集一张DFT-FSRS光谱时间为1 μs,采集一张CCD光谱时间为1 ms。图片引用自文献[20]

Fig. 5　(a) Schematic of experimental setup; (b) Spectra of the probe pulse measured using time stretching, which serve as the spectra when the reference pump pulse is off (blue line) and when the pump pulse is on (red line); (c) Spectra of the probing pulse measured using a CCD spectrometer as the spectra when the reference pump pulse is off (blue line) and when the pump pulse is on (red line); (d) Single measurement (red line) and 20 averaged measurements (orange line) obtained by time stretching and the results obtained using the CCD spectrometer (green line); (e) Corresponding spontaneous Raman scattering spectra. All measurements were performed on cinnamon samples, significant Raman peaks are marked with vertical lines, and the total acquisition time for each method is given. The theoretical acquisition time for one DFT-FSRS spectrum is 1 μs, and for one CCD spectrum is 1 ms. The pictures are quoted from Ref. [20]

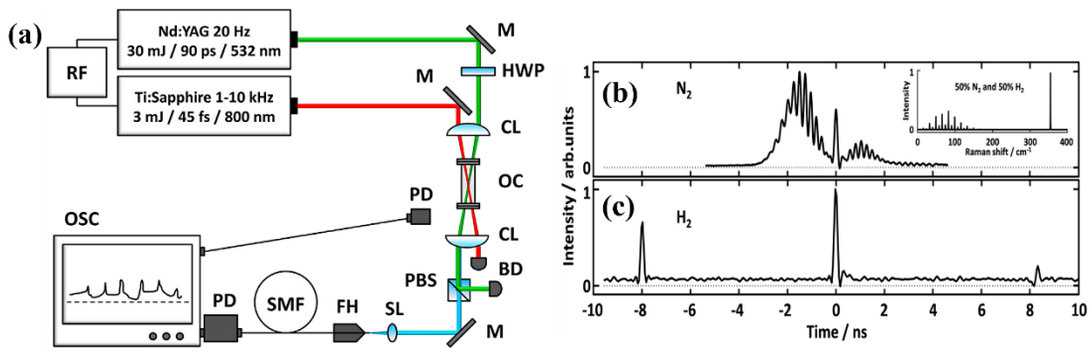

图6 （a)产生振转光谱的实验装置图。以时域波形检测到(b)N_2和(c)H_2的相干拉曼信号,图中数据为10次瞬时测量的平均值。插图中显示的是在含有50%N_2和50%H_2的混合物中使用标准化光谱检测方案记录的振转CARS光谱。图片引用自文献[21]

Fig. 6 （a) Diagram of the experimental setup for generating vibrational rotation spectra. The coherent Raman signals of (b) N_2 and (c) H_2 were detected in a time-domain waveform, and the data shown are the average of 10 instantaneous measurements. Shown in the inset are the vibrational CARS spectra recorded using a standardized spectral detection scheme in a mixture containing 50% N_2 and 50% H_2. The pictures are quoted from Ref. [21]

herent Stokes Raman Scattering based on Time Stretching, TS-CSRS), 实现了液体样品在200-1 200 cm^{-1}指纹区50 MSpectra/s的高速检测。该技术采用掺镱光纤激光器的被动同步双色系统,其中宽带飞秒激发脉冲(1 030 nm/12 fs/60 nJ)宽带激发与窄带皮秒探测脉冲(1 037.5 nm /8 ps/8.4 nJ)高效激发,通过单模光纤时间拉伸和机器学习算法去噪,成功实现了高速CSRS光谱检测(如图7所示)[22]。

2025年,香港大学与上海理工大学合作,在基于时间拉伸的宽带CARS光谱技术上取得进展。研究团队采用基于晶体的超连续谱脉冲光源,结合时间拉伸技术,展示了高速宽带CARS系统。该系统实现了液态有机化合物500~3 000 cm^{-1}宽光谱范围内1 MSpectra/s的刷新率[23]。表1系统地梳理了近

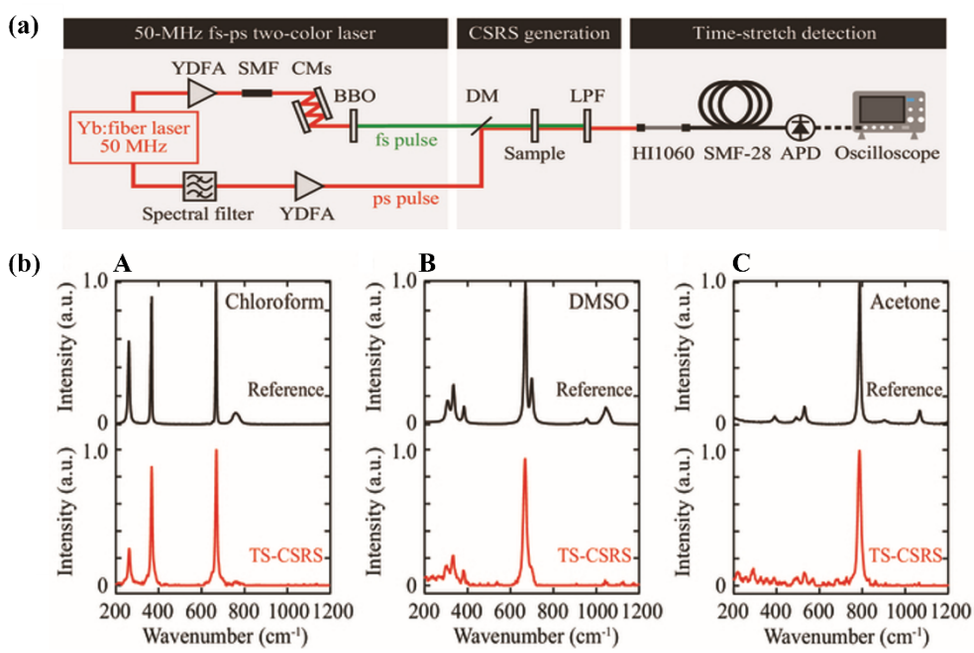

图7 （a)实验装置示意图;(b)分别为(A)氯仿、(B)二甲基亚砜和(C)丙酮的TS-CSRS光谱和自发拉曼散射光谱之间的比较。TS-CSRS光谱的平均值为10000。图片引用自文献[22]

Fig. 7 （a) Schematic of the experimental setup; (b) Comparison between TS-CSRS and spontaneous Raman scattering spectra of (A) Chloroform, (B) DMSO, and (C) Acetone. The TS-CSRS spectra are 10,000-averaged. The pictures are quoted from Ref. [22]

年来基于时间拉伸的相干拉曼光谱技术的研究进展,涵盖光谱刷新速度、光谱范围、信号的时域拉伸宽度等关键参数,并对各项研究进行简要介绍。

3　讨论

基于时间拉伸的CRS(Coherent Raman Scattering based on Time Stretching,TS-CRS)光谱技术的研究尚处于起步阶段,但其对系统性能的提升已展现出显著成效。在探测速度方面,该技术通过波长-时域映射关系:

$$\Delta\tau = |D|z\Delta\lambda \ , \tag{5}$$

公式(5)中,$\Delta\tau$是时间间隔,D是色散元件每单位长度的群色散(单位为$ps\cdot nm^{-1}\cdot km^{-1}$),$\Delta\lambda$是激光的带宽,突破了传统探测器的限制,使采集速率(R)理论上限达到激光重复频率,目前最高达到50 MSpectra/s。需要注意的是,为了避免在时间上展宽的连续脉冲之间发生重叠,$\Delta\tau$的上限就由脉冲重复频率决定,需满足$\Delta\tau<R^{-1}$。

在光谱分辨率方面,其受限于三个因素,其一,色散元件GVD量不足会导致光谱在时域上展宽不充分,造成拉曼信号峰重叠,即

$$\delta\lambda_{GVD} = \lambda\sqrt{\frac{2}{c|D|z}} \ , \tag{6}$$

公式(6)中λ为波长(单位为nm)[10];其二,复用带宽激光系统中窄带泵浦光的固有谱宽限制,使其光谱分辨率为泵浦光谱宽,即

$$\delta\lambda_{pump} = \bar{v} \ , \tag{7}$$

公式(7)中$\bar{v}$为泵浦光谱宽所对应的波数(单位为cm^{-1});其三,探测器和采集系统所决定的本征光谱分辨率,根据

$$\delta\lambda_{dig探} = \frac{1}{B|D|z} \ , \tag{8}$$

$$\delta\lambda_{dig采} = \frac{1}{f_s|D|z} \ , \tag{9}$$

$$\delta\lambda_{dig} = \max(\delta\lambda_{dig探},\delta\lambda_{dig采}) \ , \tag{10}$$

公式(8)中B为探测器带宽(单位为Hz),公式(9)中f_s为采样率(单位为Hz)[10]。综合考虑所有极限光谱分辨率因素,可得TS-CRS光谱技术的总体极限分辨率为:

$$\delta\lambda = \max(\delta\lambda_{GVD},\delta\lambda_{pump},\delta\lambda_{dig}) \ , \tag{11}$$

因此,在设计系统时,必须同时兼顾这三个限制因素,并进行合理分配。

在时间分辨率方面,TS-CRS光谱技术的时间分辨率的上限由激光重复频率决定,当重复频率达到兆赫兹量级时,时间分辨率可提升至微秒量级。尽管TS-CRS光谱技术主要优势在于提高探测速度,但其时间与光谱分辨率仍与其他技术相当。快速扫描傅里叶变换CRS光谱技术的时间分辨率受限于干涉仪的机械扫描速度(如移动镜的位移速率),通常为毫秒量级;其光谱分辨率由干涉仪的最大光程差决定,光程差越大分辨率越高。双光频梳CRS光谱技术的时间分辨率主要由光频梳的重复频率差决定,理论上可为重复频率差的倒数;光谱分

表1　时间拉伸技术在CRS光谱技术的研究进展

Table 1　Advances in time-stretching techniques for CRS spectroscopy

时间	光谱刷新速度/MHz	光谱范围(带宽)/cm^{-1}	时域拉伸宽度/ns	光谱分辨率/cm^{-1}	展宽光纤的色散系数/$ps\cdot nm^{-1}\cdot km^{-1}$	简介
2007	25	496~544(48)	/	/	1300	在时间拉伸的光纤中引入分布式拉曼放大,实现硅材料拉曼信号的高速光谱检测[18]
2016	0.08	2 700~3 250(550)	15	10	11.3	将时间拉伸技术用于受激拉曼光谱检测,实现液体样品高波数区的快速SRS光谱检测[19]
2016	0.5	700~3 600(2 900)	45	70	124.9	通过优化光源参数,提升了时间拉伸受激拉曼光谱检测的光谱刷新速度和测量范围,实现肉桂样品的全谱快速SRS检测[20]
2017	0.001	0~360(360)	20	8	496	采用毫焦量级的飞秒脉冲,极大提升了相干拉曼信号的激发强度,实现氮气等气体样品的CARS与CSRS振转光谱的同时快速检测[21]
2024	50	200~1 200(1 000)	15	8~14	11.3	通过专门设计的窄脉宽飞秒光纤激光,结合脉冲内相干拉曼高效激发,实现液体样品指纹区的高速CSRS光谱检测[22]
2025	1	500~3 000(2 500)	/	/	75.6	采用基于晶体的超连续谱脉冲高效激发液体样品,实现同时覆盖指纹区与高波数区的MHz光谱刷新速率的CARS光谱检测[23]

辨率则受限于群延迟扫描范围覆盖的频谱宽度。光谱聚焦CRS光谱技术的时间分辨率受限于机械扫描系统的转速;光谱分辨率由啁啾量和光栅衍射效率共同决定,高啁啾量可提高光谱分辨率,但需复杂的色散补偿。如图表2所示,TS-CRS在时间分辨率、光谱分辨率以及探测器性能参数方面与其他技术进行对比。

在光谱范围方面,目前所覆盖波数最宽可达2900 cm^{-1}。尽管光谱覆盖范围主要是由泵浦光和斯托克斯光决定,但现有的展宽器由光纤构成,仅在极少的特定的波长范围同时满足大色散与低损耗的要求,这在一定程度上限制了时间拉伸相干拉曼光谱的应用。在后续研究中,如果用空间型展宽器代替光纤,有望进一步拓展光谱范围[24]。

在灵敏度方面,超短激光脉冲经时间拉伸后,信号在时间轴上被拉长,信号能量被分散到更宽的时间区间内。如此一来,在进行信号检测时,可以通过在更长的时域范围内对信号进行积分或多次平均,从而提高了灵敏度。例如,在Francesco等人的工作中,TS-SRS光谱技术的灵敏度被提升至10^{-5}。不过,光纤型展宽器对CARS和SRS信号的传输存在显著衰减,导致有效拉曼信号强度降低,因而对探测器灵敏度的要求更高。针对这一问题,Solli等人提出采用放大波长-时间变换方式增强信号强度,提高SNR,从而提升灵敏度。此外,长展宽光纤和探测器的引入会带来额外噪声(如散粒噪声、热噪声等),进一步降低SNR。为此,Sebastian等人提出将测量的拉曼信号通过模拟平衡与数字平衡相结合的双平衡检测,将检测噪声降低到理论散粒噪声水平,从而显著提高灵敏度[25]。最后,探测速度与灵敏度之间的权衡关系:时间拉伸技术虽可实现兆赫兹级检测速度,但高速采样可能牺牲SNR,需要通过多次信号平均来补偿灵敏度损失。

4 总结与展望

本文介绍了时间拉伸技术的基本原理、理论框架及其在多个领域的应用潜力,重点评述了该技术在CRS光谱技术中的研究进展。文中详细分析了TS-CRS光谱技术在探测速度、光谱分辨率、光谱范围及检测灵敏度等关键性能指标上的突破与现存挑战。目前,时间拉伸的实现主要依赖于光纤型展宽器,尽管其能够有效完成光谱-时域映射,但仍存在以下固有缺陷:1. 光纤的固有吸收和散射会导致信号衰减,在可见光和中红外波段尤为显著;2. 特殊光纤(如光子晶体光纤)价格昂贵,且缺乏覆盖全光谱波段的适用材料。此外,现有研究多聚焦于时间拉伸技术与SRS光谱及成像技术相结合,其核心挑战在于SRS依赖微弱的拉曼增益/损耗信号,与时间拉伸结合时,可通过信号展宽实现快速采集,但因信号强度低,拉伸后易受噪声影响,需高垂直分辨率和高灵敏度的探测系统,且常依赖多次信号平均提升SNR,这导致检测速率受限;CARS作为相干信号,强度较高且对自发荧光的抗干扰能力更好,结合时间拉伸可实现兆赫兹级高速检测,但其产生的可见光或低波长信号在光纤中传输时易因材料色散和吸收产生显著损耗,需依赖特殊色散补偿技术或光子晶体光纤优化,且非共振背景噪声可能会使目标分子特征峰发生畸变;CSRS利用低频斯托克斯信号的相干特性,与时间拉伸结合时,因信号频率低,在常规单模光纤中色散管理简单、损耗小,便于长距离展宽和大范围光谱扫描且探测器的适配性更好,虽与前两者相比,时间分辨率最佳,但CSRS

表2 时间拉伸技术与其他技术在时间分辨率、光谱分辨率以及探测器性能的对比

Table 2 Comparison of temporal resolution, spectral resolution, and detector performance of the time-stretching technique with other techniques

	时间分辨率/Spectra/s	光谱分辨率/cm^{-1}	探测器参数
快速扫描傅里叶变换CARS[26]	50,000	4.2	光电二极管+125MHz采集卡
双光梳CARS[27]	100,000	117	400MHz带宽光电二极管+5GS/s采样率示波器
光谱聚焦SRS[28]	50,000	10	光电二极管+锁相放大+高速数据采集卡
时间拉伸CSRS[22]	50,000,000	8-14	10GHz带宽光电二极管+16GHz带宽示波器

所在波段容易与自发荧光重叠,从而受其干扰。针对上述问题,后续研究中可能采取以下技术路线,以推动TS-CRS光谱技术的进一步发展:1. 探索自由空间角度啁啾展宽器在TS-CRS光谱技术中的应用。该空间展宽器支持任意波段的光谱展宽,并可通过调节光栅刻线密度和光学路径实现超大色散量,从而显著提升光谱分辨率,同时具备在可见光和中红外波段低损耗的优势;2. 结合机器学习算法[29],对拉曼信号进行后处理以提高SNR,同时研究以较短光纤(高SNR、低分辨率)与较长光纤(低SNR、高分辨率)作为展宽器时,拉伸信号光谱的关联特性与转换机制。3. 通过智能控制激发光的光谱强度及相位,针对性提升特定拉曼峰的激发效率,抑制非共振背景噪声[30]。

上述技术的进步,有望使TS-CRS光谱技术在保持现有光谱分辨率和灵敏度的基础上,突破传统探测器对光谱检测速率的限制瓶颈,使该技术不仅实现高速宽带光谱检测,还可推广至高速高光谱相干拉曼显微成像,为活体生物的动态代谢追踪、高通量无标记成像流式细胞分析以及高通量药物筛选等前沿应用提供更强大的工具。

References

[1] Kamp M, Surmacki J, Segarra Mondejar M, et al. Raman micro-spectroscopy reveals the spatial distribution of fumarate in cells and tissues [J]. Nature Communications, 2024, 15(1): 5386.

[2] Wu Fan, Li Shang-Yu, Hong Wei-Li, et al. Hyperspectral coherent Raman scattering technique and its applications [J]. Advances in Lasers and Optoelectronics, 2022, (6): 57-76.
吴凡, 李商羽, 洪维礼, 等. 高光谱相干拉曼散射技术及其应用 [J]. 激光与光电子学进展, 2022, 59(6): 57-76.

[3] Zhang Bo-Han, Guo Li, Yao Min, et al. Stimulated Raman scattering microscopy for fast label-free pathology imaging [J]. China Laser, 2020, 47(2): 242-255.
张博涵, 郭莉, 姚洌, 等. 受激拉曼散射显微技术用于快速无标记病理成像 [J]. 中国激光, 2020, 47(2): 242-255.

[4] Li Zi-Lin, Li Shao-Wei, Zhang Si-Lu, et al. Coherent Raman scattering microscopy and its application in biomedical field [J]. China Laser, 2020, 47(2): 81-91.
李姿霖, 李少伟, 张思鹭, et al. 相干拉曼散射显微技术及其在生物医学领域的应用 [J]. 中国激光, 2020, 47(02): 81-91.

[5] Wei L, Chen Z, Shi L, et al. Super-multiplex vibrational imaging [J]. Nature, 2017, 544(7651): 465-470.

[6] Ji M, Orringer D A, Freudiger C W, et al. Rapid, label-free detection of brain tumors with stimulated raman scattering microscopy [J]. Science Translational Medicine, 2013, 5(201): 201ra119-201ra119.

[7] Chen X, Wu Z, He Y, et al. Accurate and rapid detection of peritoneal metastasis from gastric cancer by ai-assisted stimulated raman molecular cytology [J]. Advanced Science, 2023, 10(21): 2300961.

[8] Luo Z, Zhu G, Xu H, et al. Combination of deep learning and 2D CARS figures for identification of amyloid- β plaques [J]. Optics Express, 2023, 31(21): 34413-34427.

[9] Mahjoubfar A, Churkin D V, Barland S, et al. Time stretch and its applications [J]. Nature Photonics, 2017, 11(6): 341-351.

[10] Goda K, Jalali B. Dispersive Fourier transformation for fast continuous single-shot measurements [J]. Nature Photonics, 2013, 7(2): 102-112.

[11] Goda K, Solli D R, Tsia K K, et al. Theory of amplified dispersive Fourier transformation [J]. Physical Review A, 2009, 80(4): 043821.

[12] Lee K C M, Wang M, Cheah K S E, et al. Quantitative phase imaging flow cytometry for ultra-large-scale single-cell biophysical phenotyping [J]. Cytometry Part A, 2019, 95(5): 510-520.

[13] Yang K, Zhou Y, Ling Y, et al. Spectral period doubling and encoding of dissipative optical solitons via gain control [J]. PhotoniX, 2024, 5(1): 26.

[14] Lau K Y, Cui Y, Liu X, et al. Real-time investigation of ultrafast dynamics through time-stretched dispersive fourier transform in mode-locked fiber lasers [J]. Laser & Photonics Reviews, 2023, 17(9): 2200763.

[15] Sun B, Huang K, Ma H, et al. Single-photon time-stretch infrared spectroscopy [J]. Laser & Photonics Reviews, 2024, 18(6): 2301272.

[16] Li Yun-Feng, Dong Da-Shan, Shi Ke-Bin. Application of optical field modulation in coherent Raman scattering spectroscopy and imaging (Invited) [J]. Journal of Photonics, 2022, 51(1): 141-152.
李润丰, 董大山, 施可彬. 光场调控在相干拉曼散射光谱与成像中的应用(特邀) [J]. 光子学报, 2022, 51(1): 141-152.

[17] Yu Qiao-Zhi, Qi Ya-Feng, Xiong Han-Qing. An analysis of time-domain coherent Raman scattering technique (Invited) [J]. Advances in Lasers and Optoelectronics, 2024, 61(6): 145-154.
余乔智, 祁亚峰, 熊汗青. 时域相干拉曼散射技术浅析(特邀) [J]. 激光与光电子学进展, 2024, 61(6): 145-154.

[18] Solli D R, Chou J, Jalali B. Amplified wavelength – time transformation for real-time spectroscopy [J]. Nature Photonics, 2008, 2(1): 48-51.

[19] Saltarelli F, Kumar V, Viola D, et al. Broadband stimulated Raman scattering spectroscopy by a photonic time stretcher [J]. Optics Express, 2016, 24(19): 21264-21275.

[20] Dobner S, Fallnich C. Dispersive Fourier transformation femtosecond stimulated Raman scattering [J]. Applied Physics B, 2016, 122(11): 278.

[21] Bohlin A, Patterson B D, Kliewer C J. Dispersive Fourier transformation for megahertz detection of coherent stokes and anti-stokes Raman spectra [J]. Optics Communica-

tions, 2017, 402: 115-118.
[22] Nakamura T, Hashimoto K, Ideguchi T. Broadband Coherent Raman Scattering Spectroscopy at 50, 000, 000 Spectra per Second [J]. Ultrafast Science, 2024, 4: 0076.
[23] Yang K, Li G, Zhang Y, et al. MHz broadband coherent anti-Stoke Raman scattering spectroscopy using optical time stretch [C]//High-Throughput Biophotonics: Imaging, Spectroscopy, and Beyond X. SPIE, 2025: PC133300P.
[24] Wu J L, Xu Y Q, Xu J J, et al. Ultrafast laser-scanning time-stretch imaging at visible wavelengths [J]. Light: Science & Applications, 2017, 6(1): e16196-e16196.
[25] Karpf S, Eibl M, Wieser W, et al. Shot-Noise limited time-encoded raman spectroscopy[J]. Journal of Spectroscopy, 2017, 2017(1): 9253475.
[26] Tamamitsu M, Sakaki Y, Nakamura T, et al. Ultrafast broadband fourier-transform cars spectroscopy at 50, 000 spectra/s enabled by a scanning fourier-domain delay line [J]. 2017, 91: 163-169.
[27] Kameyama R, Takizawa S, Hiramatsu K, et al. Dual-comb coherent raman spectroscopy with near 100% duty cycle[J]. ACS Photonics, 2021, 8(4): 975-981.
[28] Lin H, Lee H J, Tague N, et al. Microsecond fingerprint stimulated Raman spectroscopic imaging by ultrafast tuning and spatial-spectral learning [J]. Nature Communications, 2021, 12(1): 3052.
[29] Yao B, Lin F, Luo Z, et al. Recent progress in deep learning for improving coherent anti-stokes raman scattering microscopy [J]. Laser & Photonics Reviews, 2024, 18 (11): 2400562.
[30] Sorrells J E, Yang L, Iyer R R, et al. Programmable hyperspectral coherent anti-Stokes Raman scattering microscopy via ultrafast pulse shaping[C]. Advanced Chemical Microscopy for Life Science and Translational Medicine 2025. SPIE, 2025: PC133321E.