

## 高压下 L-丝氨酸的拉曼光谱研究

戴超, 蒋卓\*, 付超, 张佳, 张钦发

华南农业大学食品学院, 广东 广州 510640

**摘要** 压力可以引起蛋白折叠与变性。作为蛋白质的基本构成单位, 氨基酸在高压下的变化近年来备受关注。在常见的 20 种氨基酸中, 学者们利用高压拉曼技术已研究了多种氨基酸在高压下的变化, 研究的最高压力达到 30 GPa。为了探究 L-丝氨酸( $C_3H_7NO_3$ )在极高压下的结构变化情况, 采用原位高压拉曼技术在常温下对 L-丝氨酸晶体进行研究, 最高压力达到 22.6 GPa。研究发现, 当压力达到 2.7 GPa 时, 在  $102\text{ cm}^{-1}$  处出现新峰, 在  $1123\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{NH}_3$  反对称摇摆振动) 处的特征峰出现劈裂; 当压力达到 5.4 GPa 时, L-丝氨酸晶体在  $574\text{ cm}^{-1}$  处出现新峰, 同时原来  $164\text{ cm}^{-1}$  处峰消失; 当压力达到 6.0 GPa 时, 位于 226, 456, 770 和  $2968\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{CH}_2$  伸缩振动) 等处出现新峰,  $877\text{ cm}^{-1}$  处的 CC 伸缩振动峰发生劈裂, 产生  $894\text{ cm}^{-1}$  新峰; 当压力达到 7.9 GPa 时, 在 145, 151 和  $2946\text{ cm}^{-1}$  等出现新峰, 同时原在  $\text{CO}_2$  摇摆振动峰的肩峰  $531\text{ cm}^{-1}$  消失; 当压力达到 11.0 GPa 时, 位于  $249\text{ cm}^{-1}$  处的振动峰开始劈叉, 在  $241\text{ cm}^{-1}$  处形成新峰, 位于  $2956\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{CH}_2$  伸缩振动) 同时原位于 391 和  $431\text{ cm}^{-1}$  处的峰消失; 当压力达到 17.5 GPa 时, 在  $200\text{ cm}^{-1}$  处出现新峰。通过进一步分析 L-丝氨酸的拉曼波数随压力的变化, 发现很多拉曼峰在 1.37, 2.2, 5.3, 7.46 和 11.0 GPa 以及 15.5 GPa 等压力点处都出现了拐点。其结果表明: L-丝氨酸在 0.1~22.6 GPa 之间共发生 7 处结构相变, 分别位于压力区间 0.1~1.37, 2.2~2.7, 5.3, 6.0, 7.46~7.9, 10.1~11.0 和 15.5~17.5 GPa 之间。而且, 在 6.0 GPa 新的相变点在此之前文献中未论述过。由于 L-丝氨酸晶体在 6.0 GPa 时 CC 伸缩振动峰发生劈裂, 这现象可能是由于压力引起 L-丝氨酸晶体分子发生重排导致的, 同时 L-丝氨酸晶体分子重排导致氢键发生重排, 使得 L-丝氨酸晶体出现新的  $\text{CH}_2$  伸缩振动峰。L-丝氨酸晶体在 10.1~11.0 GPa 之间的拉曼光谱变化主要集中在低波数段, 该波数段的拉曼振动模式主要与晶体晶格振动等低能量振动有关。同时在高波数段出现新的  $\text{CH}_2$  峰, 由此可推测在 10.1~11.0 GPa 之间, L-丝氨酸晶体的晶格振动发生变化, 产生了新的氢键, 从而导致了 L-丝氨酸晶体结构的改变。L-丝氨酸晶体在 15.5~17.5 GPa 之间, 由于没有发现直接证据证明其发生结构相变, 只是在拉曼波数随压力变化中, 发现其在 17.5 GPa 时出现拐点, 因此推测 L-丝氨酸晶体在 15.5~17.5 GPa 之间可能发生结构相变。

**关键词** L-丝氨酸; 高压; 拉曼光谱; 结构相变

**中图分类号:** O657.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2019)03-0791-06

## 引言

蛋白质的空间结构及其变化一直是生命科学的研究热点, 高压诱导产生的蛋白质折叠与变性, 近年来受到许多学者的关注。光谱技术可通过检测蛋白质的酰胺带以及外侧链氨基酸的光谱信息, 对蛋白质的  $\alpha$ -螺旋、 $\beta$ -折叠、无规则圈以及外侧构象等二级结构信息进行分析<sup>[1-3]</sup>, 也可以利用对应的光谱相对强度变化对蛋白质二级结构定量分析<sup>[4-7]</sup>。高

压拉曼是目前高压下分析物质结构变化的光谱技术之一, 有学者在高压下对胰岛素空间结构变化进行研究<sup>[6]</sup>。由于蛋白质结构复杂, 且蛋白质的拉曼信号来自构成它的氨基酸侧链, 因此对氨基酸结构变化的拉曼光谱研究有利于研究蛋白质结构变化; 而以晶体形式存在的氨基酸固体被认为是肽的生物模拟, 且可以通过氨基酸晶体结构来了解固体的多样性<sup>[7]</sup>, 因此研究压力对氨基酸晶体结构的影响吸引了研究人员的关注。

近年来, 不少学者利用高压拉曼研究在不同压力下氨基

收稿日期: 2018-01-22, 修订日期: 2018-05-19

基金项目: 国家自然科学基金项目(21606090)资助

作者简介: 戴超, 1991年生, 华南农业大学食品学院硕士研究生

\* 通讯联系人 e-mail: jiangzhuo@scau.edu.cn

e-mail: 826798162@qq.com

酸晶体结构的变化。Abagaro 等利用高压拉曼在 0~5 GPa 之间对 DL-亮氨酸结构变化进行研究。研究表明, DL-亮氨酸晶体晶胞和内模振动模式在 2.4~3.2 GPa 之间出现了异常现象, 表明了 DL-亮氨酸在 2.4~3.2 GPa 之间发生了结构性相变。通过调研, 我们发现大多数氨基酸晶体在较低的压力下主要发生由晶格振动变化引起的结构相变。Holland 等在 8.5 GPa 内利用高压拉曼技术对 D-苏氨酸结构变化进行研究。研究表明, D-苏氨酸在 2.4 GPa 时位于 50 和 95  $\text{cm}^{-1}$  处的两个振动峰消失, 在大于 5 GPa 时位于 100  $\text{cm}^{-1}$  处的振动峰消失, 因此 D-苏氨酸分别在 1.9~2.4 GPa 之间和 5.1~6.0 GPa 之间由于晶格振动的改变而发生了结构相变<sup>[9]</sup>。也有学者利用高压拉曼光谱研究了丝氨酸在高压下分子结构的变化。Zakharov 等利用拉曼光谱对 L-丝氨酸和 DL-丝氨酸在高压下分子结构的变化进行研究。研究发现, 由于氢键结构的变化, 导致丝氨酸分别在 1~2 GPa 和 2~3 GPa 内发生结构相变, 同时 DL-丝氨酸在 3~4 GPa 内由于 N—H...O—C 层内氢键的变化而发生结构相变<sup>[7]</sup>。目前人们对高压下丝氨酸结构变化的拉曼光谱研究, 最高压力仅达到 8.7 GPa<sup>[7, 10-11]</sup>, 对于 10 GPa 以上的压力还未有人涉及。但是, 目前已有多种氨基酸<sup>[12-14]</sup> 的高压拉曼光谱研究压力超过 20 GPa, 并且在 10 GPa 以上发现了新的结构相变。如 Luz-Lima 等采用高压拉曼技术在 21.5 GPa 以内对 L-谷氨酸进行原位高压拉曼研究。他们对拉曼光谱进行分析, 在 13.9~15.2 GPa 之间发现一些新峰的出现以及旧峰的消失, 同时  $\text{CO}_2$  摇摆振动峰出现分裂等现象, 由此可以推测 L-谷氨酸在 13.9~15.2 GPa 之间发生结构相变, 该结构性相变可能与分子重排有关<sup>[12]</sup>。因此, 在 10 GPa 以上研究 L-丝氨酸结构相变具有一定的实验意义。

为了探索 L-丝氨酸晶体在更高压力范围下的结构变化情况, 本文在常温下采用原位高压拉曼技术, 在 22.6 GPa 以内对 L-丝氨酸晶体进行了原位高压拉曼研究, 为后续其他氨基酸的结构相变及蛋白的高压折叠与变性研究提供参考。

## 1 实验部分

实验在四川大学原子与分子所极端条件光谱平台上完成。实验采用的 L-丝氨酸晶体购于上海伯奥生物科技有限公司, 纯度为 98%; 实验中采用的光谱平台为 532 nm 固态激光器 (RGB lasersystem NovaPro, 300 mW), 光谱检测 CCD (Andor Newton DU970P-UVB), 并配有  $1\ 800\ \text{g} \cdot \text{mm}^{-1}$  光栅的单色光谱 (Andor Shamrock SR-303i-B), 系统空间分辨率达到  $1\ \mu\text{m}$ 。实验前使用单晶硅  $520\ \text{cm}^{-1}$  拉曼峰校准系统, 光谱精确度为  $0.1\ \text{cm}^{-1}$ 。实验采用金刚石对顶砧 (DAC) 砧面为  $300\ \mu\text{m}$  的金刚石, T301 不锈钢片作为高压密封垫, 预压到  $50\ \mu\text{m}$  厚度, 在中心位置钻一个直径为  $100\ \mu\text{m}$  的孔作为样品腔。

本实验采用红宝石荧光压标测压, 实验数据采用 Lab-spec, Peakfit 以及 origin 等软件处理。

## 2 结果与讨论

表 1 为 L-丝氨酸晶体的拉曼振动峰指认表, 该表主要是在之前学者对 L-丝氨酸晶体的拉曼光谱研究的基础上进行总结的<sup>[15]</sup>。

表 1 L-丝氨酸晶体拉曼振动峰指认表

Table 1 L-serine Raman characteristic peak assignment table

基团振动类型	拉曼特征峰位置/ $\text{cm}^{-1}$
CCN 弯曲振动	260
CCC 弯曲振动	300
NCC 弯曲振动	363
$\text{CO}_2$ 摇摆振动	515
$\text{CO}_2$ 弯曲振动	611
C—C 伸缩振动	815
C—C 伸缩振动	855
C—C 伸缩振动	925
$\text{CH}_2$ 摇摆振动	970
C—N 伸缩振动	1 010
C—O 伸缩振动	1 090
$\text{NH}_3$ 反对称摇摆振动	1 133
HO 弯曲振动	1 228
$\text{CO}_2$ 对称伸缩振动	1 414
$\text{CH}_2$ 弯曲振动	1 462
$\text{NH}_3$ 反对称弯曲振动	1 599
$\text{NH}_3$ 反对称弯曲振动	1 628
$\text{CH}_2$ 对称伸缩振动	2 956
$\text{CH}_2$ 反对称伸缩振动	2 994

L-丝氨酸晶体分别在 1~2, 3~4, 5.3 以及 7.8 GPa 等压力处发生结构相变<sup>[7, 11]</sup>。通过本次实验, 我们发现, 在 2.7 GPa 时位于  $102\ \text{cm}^{-1}$  [图 1(a) 中 1 所示] 处出现新峰, 位于  $1\ 123\ \text{cm}^{-1}$  ( $\text{NH}_3$  反对称摇摆振动) 处的特征峰出现劈裂, 位于  $1\ 138\ \text{cm}^{-1}$  处出现新峰 [如图 1(b) 中 2 所示]; 同时在 0.1~2.7 GPa 之间,  $2\ 800\sim 3\ 100\ \text{cm}^{-1}$  之间的拉曼振动峰发生蓝移现象, 但是在 2.7~3.2 GPa 范围内, 随着压力的升高这些振动峰都发生了红移现象; 该波数范围对 L-丝氨酸结构变化非常敏感。当压力达到 5.4 GPa 时, L-丝氨酸晶体在  $574\ \text{cm}^{-1}$  处出现新峰 [如图 1(b) 中 3 所示], 同时原来  $164\ \text{cm}^{-1}$  处峰消失 [图 1(a)]。当压力达到 7.9 GPa 时, 在外模振动模式 [图 1(a)] 中发现, 分别在  $145$  和  $151\ \text{cm}^{-1}$  处出现新峰 [如图 2(a) 中 4 和 5 所示], 其中  $151\ \text{cm}^{-1}$  处新峰是由  $159\ \text{cm}^{-1}$  处旧峰劈裂出来的峰。在  $250\sim 1\ 300\ \text{cm}^{-1}$  光谱范围 [图 1(b)] 内, 我们发现,  $\text{CO}_2$  摇摆振动峰的肩峰  $531\ \text{cm}^{-1}$  消失。在  $2\ 800\sim 3\ 100\ \text{cm}^{-1}$  范围 [图 1(d)] 内在  $2\ 946\ \text{cm}^{-1}$  处出现新峰 [如图 1(d) 中 6 所示]。后续我们分别在 1.37, 2.2, 5.3 和 7.46 GPa 等压力点处做了补充实验, 并通过分析拉曼光谱波数随压力变化关系 (图 4) 发现, 分别在 1.37, 2.2, 5.3 以及 7.46 GPa 等压力点前后两部分拉曼波数变化明显不连续。由此推测, L-丝氨酸晶体分别在 0.1~1.37, 2.2~2.7, 5.3, 7.46~7.9 GPa 等压力区间发生结构相变, 这一实验结

果与文献[7, 11]等所提的实验结果一致。

当压力达到 6.0 GPa 时, 我们发现以下现象: (1) 在 L-丝氨酸晶体外模振动模式[图 1(a)]中, 我们发现在 66  $\text{cm}^{-1}$  处峰的宽度窄, 位于 226  $\text{cm}^{-1}$  处出现新峰[如图 1(a)中 7 所示]; (2) 在 2 800~3 100  $\text{cm}^{-1}$  波数范围[图 1(d)]内发现在 2 968  $\text{cm}^{-1}$  处发现新峰[如图 1(d)中 8 所示], 同时  $\text{CH}_2$  对称

伸缩振动峰强度急速减弱; (3) 拉曼光谱波数在 250~1 300  $\text{cm}^{-1}$  范围[图 1(b)]内, 877  $\text{cm}^{-1}$  处的 L-丝氨酸晶体的 CC 伸缩振动峰发生劈裂, 产生 894  $\text{cm}^{-1}$  新峰[如图 1(b)中 9 所示], 同时在 770  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{CO}_2$  面内弯曲振动) 和 456  $\text{cm}^{-1}$  (骨架振动) 等处出现新峰[如图 1(b)中 10 和 11 所示]。以上现象均表明 L-丝氨酸晶体在 6.0 GPa 处发生结构相变。

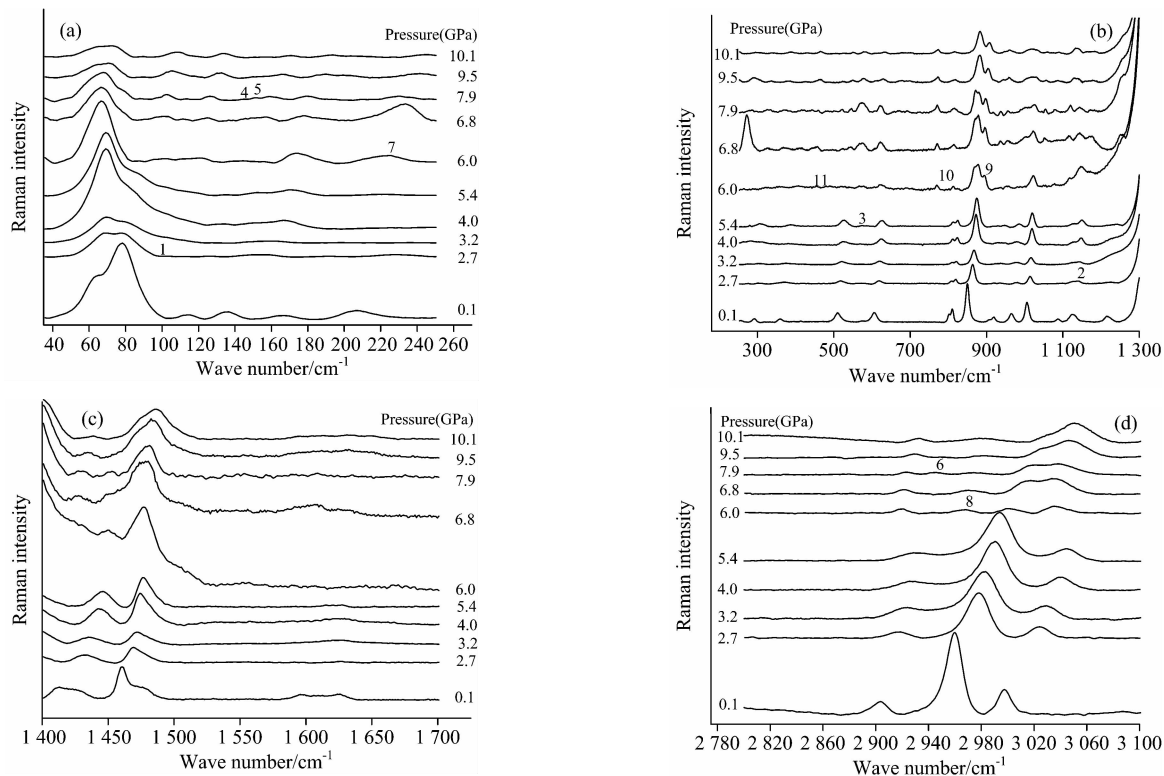


图 1 L-丝氨酸在 0.1~10.1 GPa 之间的拉曼光谱图

(a): 波数范围为 35~250  $\text{cm}^{-1}$ ; (b): 波数范围为 250~1 300  $\text{cm}^{-1}$ ;

(c): 波数范围为 1 400~1 700  $\text{cm}^{-1}$ ; (d): 波数范围为 2 800~3 100  $\text{cm}^{-1}$

Fig. 1 Raman spectra of L-Serine between 0.1 and 10.1 GPa

(a): Wavenumber between 35 and 250  $\text{cm}^{-1}$ ; (b): Wavenumber between 250 and 1 300  $\text{cm}^{-1}$ ;

(c): Wavenumber between 1 400 and 1 700  $\text{cm}^{-1}$ ; (d): Wavenumber between 2 800 and 3 100  $\text{cm}^{-1}$

同时我们发现在 5.4~6.0 GPa 之间,  $\text{CO}_2$  摇摆振动峰、 $\text{CO}_2$  弯曲振动峰、 $\text{CH}_2$  反对称摇摆振动峰以及  $\text{CO}_2$  对称伸缩峰等振动峰强度急速减弱。同时  $\text{CO}$  伸缩振动峰、 $\text{NH}_3$  反对称摇摆振动峰以及  $\text{CH}_2$  弯曲振动峰等峰强度增强, 由此推测 L-丝氨酸在 6.0 GPa 处发生了分子重排导致氢键重排, 引起了分子结构相变(如图 2 所示)。

当压力在 10.1~11.0 GPa 范围内, 在拉曼光谱图中, 我们发现所有振动峰强度随着压力的增加而急速减弱。当压力达到 11.0 GPa 时, 在 35~250  $\text{cm}^{-1}$  之间[图 4(a)], 位于 249  $\text{cm}^{-1}$  处的振动峰开始劈叉, 在 241  $\text{cm}^{-1}$  处形成新峰[如图 4(a)中 12 所示]。在 250~1 300  $\text{cm}^{-1}$  [图 4(b)]拉曼波数范围内, 原位于 391 和 431  $\text{cm}^{-1}$  处的峰消失。在 2 900~3 100  $\text{cm}^{-1}$  [图 4(d)]拉曼波数范围内, 我们发现, 当压力达到 11.0 GPa 时, 位于 2 979  $\text{cm}^{-1}$  的  $\text{CH}_2$  对称伸缩振动峰发生劈叉, 在 2 956  $\text{cm}^{-1}$  出现新峰[如图 4(d)中 13 所示]。

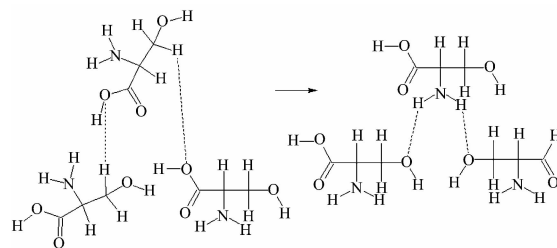


图 2 L-丝氨酸晶体在 6.0 GPa 处发生结构变化示意图  
Fig. 2 Schematic diagram of the structure change of L-serine crystal at 6.0 GPa

同时, 在波数随压力变化关系中(图 5), 我们发现在 11.0 GPa 前后拉曼波数变化明显不连续, 因此 L-丝氨酸晶体在 10.1~11.0 GPa 之间发生结构相变; 该结构相变可能与分子的晶格振动变化产生了新的氢键有关。

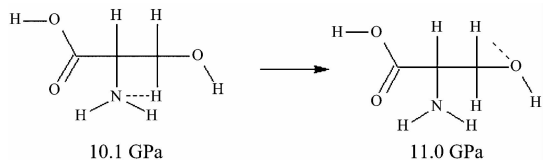


图 3 L-丝氨酸晶体在 10.1~11.0 GPa 之间发生结构变化示意图

Fig. 3 Schematic diagram of the structural changes of L-serine crystals between 10.1 and 11.0 GPa

随着压力的升高,拉曼波峰的信噪比降低,导致一些基团振动出峰不明显。在 15.5~17.5 GPa 之间,随着压力的升高,我们发现所有的特征峰强度减弱,并且都向高波数方向移动。当压力达到 17.5 GPa 时,在 35~250 cm<sup>-1</sup> 范围[图 4(a)]内,在 200 cm<sup>-1</sup> 处出现新峰[如图 4(a)中 14 所示]。由于信噪比降低,导致一些不属于 L-丝氨酸晶体振动峰的出现,因此无法在拉曼光谱中找到一些新的证据证明其发生结构相变。进一步分析拉曼波数与压力的变化关系时发现,在 17.5 GPa 处明显出现拐点,因此,在 15.5~17.5 GPa 压力区间可能发生结构相变。

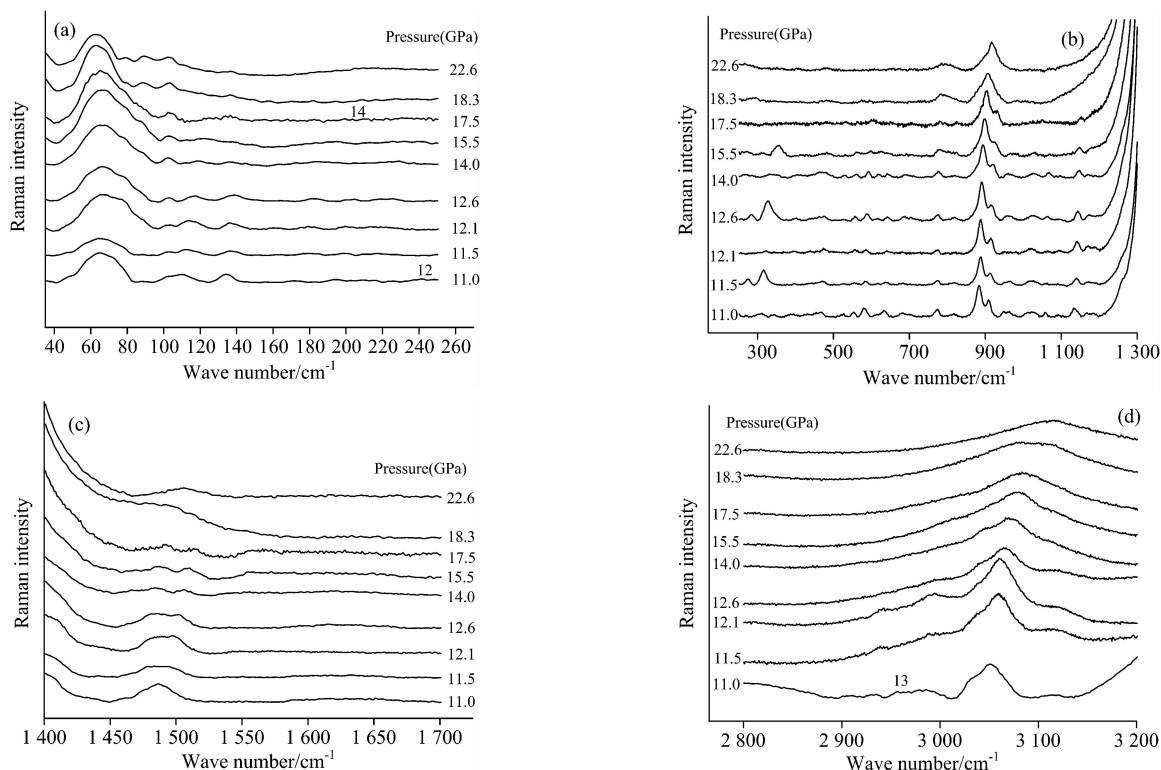
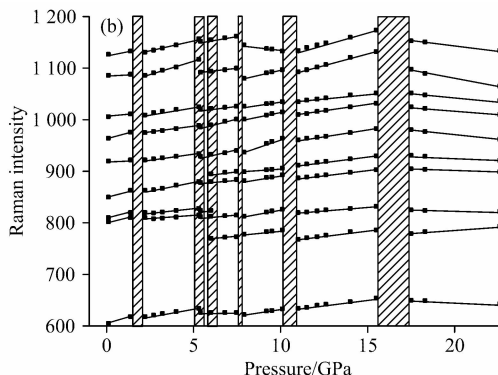
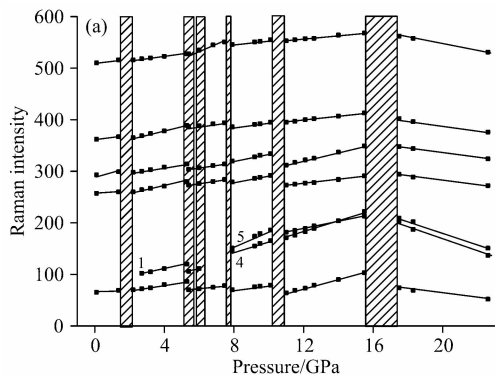


图 4 L-丝氨酸在 11.0~22.6 GPa 之间的拉曼光谱图

(a): 波数范围为 35~250 cm<sup>-1</sup>; (b): 波数范围为 250~1 300 cm<sup>-1</sup>;  
 (c): 波数范围为 1 400~1 700 cm<sup>-1</sup>; (d): 波数范围为 2 800~3 100 cm<sup>-1</sup>

Fig. 4 Raman spectra of L-Serine between 11.0 and 22.6 GPa

(a): Wavenumber between 35 and 250 cm<sup>-1</sup>; (b): Wavenumber between 250 and 1 300 cm<sup>-1</sup>;  
 (c): Wavenumber between 1 400 and 1 700 cm<sup>-1</sup>; (d): Wavenumber between 2 800 and 3 100 cm<sup>-1</sup>



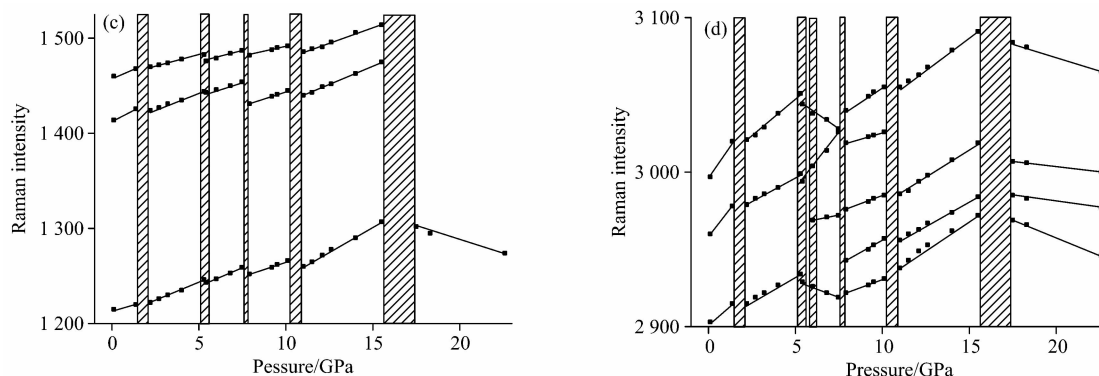


图 5 拉曼波数随压力变化关系图

(a): 波数范围为  $0\sim 600\text{ cm}^{-1}$ ; (b): 波数范围为  $600\sim 1\ 200\text{ cm}^{-1}$ ;  
 (c): 波数范围为  $1\ 200\sim 1\ 500\text{ cm}^{-1}$ ; (d): 波数范围为  $2\ 900\sim 3\ 100\text{ cm}^{-1}$

Fig. 5 Observed wavenumbers versus pressure in the spectra of monoclinic L-Serine

(a): Wavenumber between  $0$  and  $600\text{ cm}^{-1}$ ; (b): Wavenumber between  $600$  and  $1\ 200\text{ cm}^{-1}$ ;  
 (c): Wavenumber between  $1\ 200$  and  $1\ 500\text{ cm}^{-1}$ ; (c): Wavenumber between  $2\ 900$  and  $3\ 100\text{ cm}^{-1}$

### 3 结 论

采用金刚石对顶砧结合拉曼光谱装置, 在常温下对 L-丝氨酸晶体进行原位高压拉曼光研究, 压力达到 22.6 GPa。实验结果表明: L-丝氨酸晶体分别在 0.1~1.37 GPa 之间、

2.2~2.7 GPa 之间、5.3, 6.0, 7.46~7.9 GPa 之间、10.1~11.0 GPa 之间以及 15.5~17.5 GPa 处发生结构相变。其中 L-丝氨酸晶体在 6.0 GPa 处发生结构相变可能与分子间结构重排导致氢键重排有关, 在 10.1~11.0 GPa 之间发生结构相变可能与 L-丝氨酸晶体的晶格振动变化产生新的氢键有关。

### References

- [ 1 ] Roach C A, Simpson J V, Jiji R D. *Analyst*, 2012, 137(3): 555.
- [ 2 ] Weymuth T, Reiher M. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2013, 117(40): 11943.
- [ 3 ] Wang Q, He L, Labuza T P, et al. *Food Chemistry*, 2013, 139(1-4): 313.
- [ 4 ] MA Zhen-zhen, WANG Li-qin, Gabriela K, et al(马珍珍, 王丽琴, Gabriela K, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2017, 37(9): 2712.
- [ 5 ] Ferrer E G, Gómez A V, Anón M C, et al. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2011, 79(1): 278.
- [ 6 ] Mangialardo S, Piccirilli F, Perucchi A, et al. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2012, 43(6): 692.
- [ 7 ] Zakharov B A, Kolesov B A, Boldyreva E V. *Acta Crystallographica Section B Structural Science*, 2012, 68(3): 275.
- [ 8 ] Abagaro B T O, Freire P T C, Silva J G, et al. *Vibrational Spectroscopy*, 2013, 66: 119.
- [ 9 ] Holanda R O, Freire P T C, Silva J A F, et al. *Vibrational Spectroscopy*, 2013, 67: 1.
- [ 10 ] Boldyreva E V, Sowa H, Seryotkin Y V, et al. *Chemical Physics Letters*, 2006, 429: 474.
- [ 11 ] Kolesnik E N, Goryainov S V, Boldyreva E V. *Physical & Occupational Therapy in Pediatrics*, 2005, 404(1): 61.
- [ 12 ] Luz-Lima C, Sousa G, Jr J, et al. *Vibrational Spectroscopy*, 2012, 58: 181.
- [ 13 ] Silva J A F, Freire P T C, Lima J A, et al. *Vibrational Spectroscopy*, 2015, 77: 35.
- [ 14 ] Holanda R O, Lima J A, Freire P T C, et al. *Journal of Molecular Structure*, 2015, 1092: 160.
- [ 15 ] Boldyreva E V, Kolesnik E N, Drebuschak T N, et al. *Zeitschrift Für Kristallographie*, 2006, 221(2): 150.

# High-Pressure Raman Spectroscopy Study of L-Serine

DAI Chao, JIANG Zhuo\* , FU Chao, ZHANG Jia, ZHANG Qin-fa

College of Food Sciences, South China Agricultural University, Guangzhou 510640, China

**Abstract** Pressure can lead to protein fold and denaturation. As for the element of protein, the study of amino acid under high pressure has attracted attention of scholars in recent years. The properties of some amino acids among 20 common amino acids have been studied by using high-pressure Raman spectroscopy technique with the maximum pressure reaching to 30 GPa. In order to investigate the structural change of L-serine ( $C_3H_7NO_2$ ) under ultra-high pressure, L-serine crystal was studied at room temperature by in-situ high pressure Raman spectroscopy, and it was submitted to pressure up to 22.6 GPa. The results showed that a new peak appears at  $102\text{ cm}^{-1}$  when the pressure reaches 2.7 GPa, and the peak splits at  $1\ 123\text{ cm}^{-1}$  ( $NH_3$  antisym rocking). Furthermore, a new peak appears at  $574\text{ cm}^{-1}$  as the pressure reaches 5.4 GPa, and the original peak at  $164\text{ cm}^{-1}$  disappears. While the pressure reaches 6.0 GPa, new peaks appear at 226, 456, 770,  $2\ 968\text{ cm}^{-1}$  ( $CH_2$  stretching). And one peak splits at  $877\text{ cm}^{-1}$ , which produces a new peak at  $894\text{ cm}^{-1}$ . When the pressure reaches 7.9 GPa, new peaks appear at 145, 151 and  $2\ 946\text{ cm}^{-1}$ . With the pressure reaching 11.0 GPa, the vibration peak at  $249\text{ cm}^{-1}$  begins to split and a new peak appears at  $241\text{ cm}^{-1}$ , which is located at  $2\ 956\text{ cm}^{-1}$  ( $CH_2$  Stretching) while the original peak at  $391\text{ cm}^{-1}$  and  $431\text{ cm}^{-1}$  disappears. When the pressure reaches 17.5 GPa, a new peak emerges at  $200\text{ cm}^{-1}$ . By further analyzing the Raman spectroscopy, many Raman peaks have inflexed at pressure of 1.37, 2.2, 5.3, 7.46, 11.0 and 15.5 GPa. These results showed that the crystals undergo seven structural phase transitions, which are in the pressure range of 0.1~1.37, 2.2~2.7, 5.3, 6.0, 7.46~7.9, 10.1~11.0 and 15.5~17.5 GPa, respectively. Moreover, a new phase transition that was found at 6.0 GPa has never been discussed before. This Structural change may be caused by rearrangement of molecules, which is induced by pressure. And molecular rearrangement leads to hydrogen bond rearrangement, which causes new  $CH_2$  stretching vibration peak. The Raman spectra in the range of 10.1~11.0 GPa focus on the low wavenumber, which is assigned to the low-energy vibration such as crystal lattice vibration and the new  $CH_2$  stretching vibration. So the crystal lattice vibration of L-serine crystal change within 10.1~11.0 GPa, which causes the new hydrogen bond of L-serine crystal to change its structure. No direct evidence of structural phase transition has been found in the 15.5~17.5 GPa pressure range, except for the inflection point at 17.5 GPa. Therefore, it is speculated that L-serine crystals undergo a structural phase transition.

**Keywords** L-Serine; High pressure; Raman spectroscopy; Structural changes

(Received Jan. 22, 2018; accepted May 19, 2018)

\* Corresponding author