

領域略称名：革新的光物質変換
領域番号：4906

令和元年度科学研究費助成事業
「新学術領域研究（研究領域提案型）」
に係る中間評価報告書

「光合成分子機構の学理解明と時空間制御による革新的光一
物質変換系の創製」

（領域設定期間）

平成29年度～令和3年度

令和元年6月

領域代表者（岡山大学・異分野基礎科学研究所・教授・沈 建仁）

目 次

研究領域全体に係る事項

1. 研究領域の目的及び概要	7
2. 研究の進展状況	9
3. 審査結果の所見において指摘を受けた事項への対応状況	12
4. 主な研究成果（発明及び特許を含む）	14
5. 研究成果の公表の状況（主な論文等一覧、ホームページ、公開発表等）	17
6. 研究組織（公募研究を含む）と各研究項目の連携状況	22
7. 若手研究者の育成に関する取組状況	24
8. 研究費の使用状況（設備の有効活用、研究費の効果的使用を含む）	25
9. 総括班評価者による評価	26
10. 今後の研究領域の推進方策	28

研究組織 (総：総括班, 計：総括班以外の計画研究, 公：公募研究)

研究項目	課題番号 研究課題名	研究期間	代表者氏名	所属機関 部局 職	構成員数
X00 総	17H06433 光合成分子機構の学理解明と時空間制御による革新的光-物質変換系の創製 (総括班)	平成29年度 ～ 令和3年度	沈 建仁	岡山大学 異分野基礎科学研究所 教授	7
A01 計	17H06434 高分解能・時間分解構造解析による水分解反応の機構解明	平成29年度 ～ 令和3年度	沈 建仁	岡山大学 異分野基礎科学研究所 教授	3
A02 計	17H06435 機能解析による光合成タンパク質における電子移動制御の分子機構解明	平成29年度 ～ 令和3年度	野口 巧	名古屋大学 理学研究科 教授	2
A03 計	17H06436 光合成における光収穫アンテナの構造と励起エネルギー伝達・移動機構の解明	平成29年度 ～ 令和3年度	民秋 均	立命館大学 生命科学部 教授	1
B01 計	17H06437 天然光合成系におけるエネルギーフローに関する実験・理論解析	平成29年度 ～ 令和3年度	橋本 秀樹	関西学院大学 理工学部 教授	2
B02 計	17H06438 分子系及び半導体系光触媒の動的機能に関する実験・理論解析	平成29年度 ～ 令和3年度	野澤 俊介	大学共同利用機関法人高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所 准教授	2
C01 計	17H06439 分子・半導体光触媒による高効率可視光水分解系の開発	平成29年度 ～ 令和3年度	阿部 竜	京都大学 工学研究科 教授	4
C02 計	17H06440 水を電子源とする高効率・高選択的二酸化炭素還元系の開発	平成29年度 ～ 令和3年度	工藤 昭彦	東京理科大学 理学部 教授	2
総括・計画研究 計8件					

A01 公	18H05153 光合成複合体間の関係プレ イにおける構造基盤の 解明	平成30年度 ～ 令和元年度	大友 征宇	茨城大学 理学部 教授	1
A01 公	18H05154 光化学系 II 酸素発生中 心における再活性化機構 についての理論的解明	平成30年度 ～ 令和元年度	庄司 光男	筑波大学 計算科学研究センター 助教	1
A01 公	18H05155 ダイナミクス・エナジェ ティクス融合による光合 成水分解反応機構の解明	平成30年度 ～ 令和元年度	石北 央	東京大学 先端科学技術研究センター 教授	1
A01 公	18H05160 光捕集機能を拡張した光 収獲系－反応中心複合体 (LH1-RC)の光電変換機能 解析	平成30年度 ～ 令和元年度	出羽 毅久	名古屋工業大学 工学研究科 教授	1
A01 公	18H05162 狭小空間において非対称 に形成する多核金属中心 の化学的挙動	平成30年度 ～ 令和元年度	船橋 靖博	大阪大学 理学研究科 教授	1
A01 公	18H05167 光合成マンガングラスタ ーに酸素発生機能をもた らす基本原理の抽出と検 証	平成30年度 ～ 令和元年度	磯部 寛	岡山大学 異分野基礎科学研究所 准教授	1
A01 公	18H05175 近赤外光利用型天然光化 学系 II の構造と機能	平成30年度 ～ 令和元年度	菓子野 康浩	兵庫県立大学 生命理学研究科 准教授	1
A01 公	18H05177 水分解反応を形成する高 電位形成の解明とエネル ギー創生	平成30年度 ～ 令和元年度	鞆 達也	東京理科大学 理学部 教授	1
A01 公	18H05182 紅色光合成細菌の光収獲 タンパク質への異種色素 の再構成によるアンテナ 機能の制御	平成30年度 ～ 令和元年度	佐賀 佳央	近畿大学 理工学部 教授	1

B01 公	18H05161 光合成系 II マンガンク ラスターのプロトン化状 態の理論的同定	平成30年度 ～ 令和元年度	林 重彦	京都大学 理学研究科 教授	1
B01 公	18H05163 非酸素発生型光合成細菌 の持つPSI タイプ反応中 心の分子基盤と人工系へ の応用	平成30年度 ～ 令和元年度	大岡 宏造	大阪大学 理学研究科 准教授	1
B01 公	18H05170 各種時間分解振動分光を 駆使した人工光合成過程 のその場観測とメカニズ ムの解明	平成30年度 ～ 令和元年度	恩田 健	九州大学 理学研究院 教授	1
B01 公	18H05172 光音響分光法を用いた半 導体光電極の「真の」量 子効率測定システムの開 発	平成30年度 ～ 令和元年度	村上 直也	九州工業大学 工学研究院 准教授	1
B01 公	18H05173 サブ 10 フェムト秒分光 を用いた光合成アンテナ における電子コヒーレン ス過程の解明	平成30年度 ～ 令和元年度	小澄 大輔	熊本大学 パルスパワー科学研究所 准教授	1
B01 公	18H05180 光合成初期過程における コヒーレント・インコヒ ーレントダイナミクスの 解明	平成30年度 ～ 令和元年度	長澤 裕	立命館大学 生命科学部 教授	1
B01 公	18H05185 多孔性アンテナ物質にお ける励起拡散の機構解明 と応用	平成30年度 ～ 令和元年度	山中 健一	株式会社豊田中央研究所 稲垣特別研究室 研究員	1
C01 公	18H05156 自立駆動可能な水素・過 酸化水素同時生成光触媒 反応系の構築	平成30年度 ～ 令和元年度	久富 隆史	信州大学 先鋭材料研究所 准教授	1
C01 公	18H05157 非一様光場による高効率 二酸化炭素還元システム の開発	平成30年度 ～ 令和元年度	八井 崇	東京大学 工学系研究科 准教授	1

C01 公	18H05158 超分子構造の擾乱抑制に基づく高効率電子伝達系の実現	平成30年度 ～ 令和元年度	寺尾 潤	東京大学 総合文化研究科 教授	1
C01 公	18H05159 CO ₂ 還元助触媒開発に向けた鉄硫化物上におけるプロトン移動誘起とZスキームの構築	平成30年度 ～ 令和元年度	山口 晃	東京工業大学 物質理工学院 助教	1
C01 公	18H05168 金属間化合物の電子構造制御による人工光合成用助触媒の設計	平成30年度 ～ 令和元年度	犬丸 啓	広島大学 工学研究科 教授	1
C01 公	18H05169 分子性金属酸化物を用いた高効率な水の酸化触媒の開発	平成30年度 ～ 令和元年度	定金 正洋	広島大学 工学研究科 准教授	1
C01 公	18H05171 分子性触媒コンポーネントを融合させた太陽光水分解用光電気化学セルの開発	平成30年度 ～ 令和元年度	酒井 健	九州大学 理学研究院 教授	1
C01 公	18H05174 色素・半導体光触媒・生体触媒ハイブリッド型革新的二酸化炭素光還元系の設計と創製	平成30年度 ～ 令和元年度	天尾 豊	大阪市立大学 複合先端研究機構 教授	1
C01 公	18H05176 第二配位圏に官能基を導入した新規金属錯体触媒の開発と光化学的CO ₂ 還元触媒反応	平成30年度 ～ 令和元年度	石田 斉	北里大学 理学部 准教授	1
C01 公	18H05178 助触媒の厳密制御による可視光応型水分解光触媒の高機能化	平成30年度 ～ 令和元年度	根岸 雄一	東京理科大学 理学部 教授	1
C01 公	18H05179 光合成のPCET機能を模倣したルテニウム錯体による高効率光酸素発生系の構築	平成30年度 ～ 令和元年度	和田 亨	立教大学 理学部 教授	1

C01 公	18H05181 緑色硫黄細菌の光合成水素生産系を利用したメタン生成法の開発	平成30年度 ～ 令和元年度	浅井 智広	立命館大学 生命科学部 講師	1
C01 公	18H051783 バルク物性の精密制御による高活性 p 型化合物半導体光電極の開発	平成30年度 ～ 令和元年度	池田 茂	甲南大学 理工学部 教授	1
C01 公	18H05184 ヘテロ接合からなる半導体複合粒子による二段階励起型光触媒の創製	平成30年度 ～ 令和元年度	秋山 賢輔	神奈川県立産業技術総合研究所 化学技術部 主任研究員	1
C01 公	18H05166 プロトン捕捉機能を有する多核金属錯体による高効率水素発生に関する実験と理論研究	平成30年度 ～ 令和元年度	片岡 祐介	島根大学 総合理工学部 助教	1
公募研究 計31件					

研究領域全体に係る事項

1. 研究領域の目的及び概要（2 ページ以内）

研究領域の研究目的及び全体構想について、応募時に記述した内容を簡潔に記述してください。どのような点が「我が国の学術水準の向上・強化につながる研究領域」であるか、研究の学術的背景（応募研究領域の着想に至った経緯、応募時までの研究成果を発展させる場合にはその内容等）を中心に記述してください。

1) 研究の学術的背景

地球上生物の生存にはエネルギーが必要であり、また、すべての酸素呼吸型生物には酸素が不可欠である。これら生物にとって必須の「エネルギー」は、様々な光合成生物が行う光合成によって太陽光エネルギーから変換されたもので、また、酸素は光合成の水分解反応によって作り出されたものである。現代の高度工業化社会が大きく依存している化石資源も太古の光合成生物が行った光合成反応の産物であり、また、現代社会での化石資源の大量消費は「資源枯渇」だけでなく、二酸化炭素の過剰放出による地球温暖化という重大な問題を引き起こしつつある。従って、「化石資源に代わるクリーンエネルギーの開発」と「二酸化炭素の還元・再資源化技術の開発」は、人類に課せられた不可避かつ最重要の課題であり、我々科学者が研究領域を超えて英知を結集し、総力を挙げて解決に取り組むべき課題と言える。地球上に到達する太陽光エネルギーは莫大であり、現実的に捕集可能な量を見積もっても人類の総消費エネルギー量の 100 倍近くあるとされる。藻類や高等植物は、およそ 0.05~2%の太陽光エネルギー変換効率で光合成（水の酸化と二酸化炭素の還元）を行うことにより、数億年以上にわたり持続的に繁栄し、さらに地球上の他の生物の生存を支えている。この事実から、光合成の機構を理解しこれを模倣（または超越）した光-物質変換系を開発することが、我々人類にとって不可避の最重要課題である「資源・エネルギー・環境問題」を解決するための極めて有効な戦略になりうることは明白である。

天然光合成で最初に起こる水分解反応は、太陽光エネルギーを利用して「水分子」から驚異的な速度と効率で4つの電子を引き抜き、後続の二酸化炭素還元反応に供給する「光合成のキープロセス」である。世界中の多くの研究者が、その機構解明に挑戦してきたが、その複雑さと精密さゆえに長年にわたって詳細が不明であった。しかし、最近、本研究領域の代表者（沈）と神谷（A01 分担）らが、独自の結晶作製技術と先端放射光測定技術を駆使し、水分解反応を行っている光化学系 II (PSII) という巨大な膜タンパク質複合体の全体構造を 1.9 Å という高分解能で明らかにし、水分解の触媒が PSII に結合した Mn₄CaO₅ という化学組成を持った化合物で、その構造が「歪んだ椅子型」であることを世界で初めて明らかにした (Nature, 2011)。この成果は、Science 誌による同年の世界十大成果の一つに選出され、光エネルギーを利用した水分解の人工光合成系の開発へ向けて大きな指針を与えた。

人工光合成は、我が国の先導により世界中で活発に研究が行われてきたものの、その効率の低さなどから、一部ではその実用化に対して懐疑的な意見も見られていた。しかし最近になって、堂免（総括班評価者）と工藤（CO2 代表）らが、安価な光触媒薄膜を用い太陽エネルギー変換効率 1% を超える水からの水素製造を実証して (Nature Mater., 2016) その実用可能性を世界に示した。さらに阿部（CO1 代表）と石谷（CO2 分担）らが半導体と金属錯体のハイブリッド系を構築して「可視光照射下における水を電子源とする二酸化炭素還元」を世界で初めて実証するなど、飛躍的な進展が見られている。しかし、実用化に向けては「酸素生成過電圧」、「光励起種の再結合失活」、「電子移動過程における再結合失活」などによる効率向上の限界など、多くの課題が残されている。これらの課題解決の重要なヒントを、天然光合成における「Mn₄CaO₅ クラスタによる低過電圧酸素生成」、「長寿命光励起種」、「量子収率 100% を実現する電子移動」等に見出すことが可能である。天然光合成の作動原理を原子レベルで解明し、これらを指導原理として人工光合成系に取り入れる、すなわち「天然光合成」と「人工光合成」の連携と融合により、これらの課題を解決し、人工光合成の革新へ発展することが期待できる。しかし、これまで主に「生物」と「化学」という異分野において発展を遂げてきた「天然光合成」と「人工光合成」では、専門用語も研究戦略も大きく異なり、相互理解と本質的な融合を進めることは容易でなく、効率的な融合が行われてきたとは必ずしも言えない。このような分野間融合の欠如が、それぞれの分野のさらなる発展や革新的な人工光合成系の開発にとっての妨げになっていたとも言える状態であった。

2) 研究目的

本領域は、これまで日本で世界トップレベルの研究が行われてきた「天然光合成の機構解明」と「人工光合成システムの開発」という2つの研究分野を融合させ、それぞれの分野の研究をさらに深化・発展させながら、両分野の有機的な融合により新たな分野を創出するために組織されたものである。天然光合成につい

ては、水分解の詳細な反応機構や光エネルギーの高効率捕集・伝達機構を高精度の時空間レベルで解明する。そして解明されたこれらの原理を人工光合成システムの開発に応用し、太陽光を利用した水分解の人工触媒やCO₂還元触媒の開発を行う。これらの目的を達成するためには、生物学・生物物理学・分子生物学・化学・理論化学・先端光物理学・工学など、**異分野間の本質的な融合**が必要であり、最先端の理論・計測技術を取り入れた研究者の参加を得て進める。これにより、**天然光合成の作動原理を原子レベルで解明するとともに、これらを指導原理として人工光合成系に取り入れることにより、時空間で高度に制御可能な「革新的な高効率光-物質変換系の開発」**を目指す。

3) 研究内容の概要

上記の研究目的を達成するため、**天然光合成の原理解明を主な研究内容とする A 班と人工光合成系の開発を主な研究内容とする C 班**を設置すると同時に、それらの間を時空間で有機的・効果的につなぐために **B 班**として最先端かつ独創的な**理論・計測科学**を「共通言語・ツール」として導入する。これらの班の中でそれぞれ複数の計画研究を設け、研究を進めることにより、生物と化学領域の間における**本質的な相互理解**を促し、未だかつてない「**本質的かつ生産的な**」**生物-化学融合領域**を創成し、その英知を結集し強力な共同研究を推し進めることにより、光エネルギーを利用した物質生産に必要な原理や革新的触媒を創生し、**人類にとって不可避かつ最重要課題**といえる「**エネルギー問題の解決**」に貢献する。

具体的な研究内容として、**A 班の天然光合成の原理解明**では、これまで領域代表者沈らの光合成水分解反応機構の解明をさらに進めるため、光化学系 II (PSII) や他の光合成膜タンパク質複合体の構造解析や X 線自由電子レーザーを利用した高空間分解能での時間分解構造解析から、水分解の反応機構、水分解反応に伴う PSII タンパク質複体内におけるプロトンの移動機構や、PSII、光化学系 I (PSI) などの光合成タンパク質複体内における光エネルギー高効率利用機構を解明する **A01 班**、各種分光法や遺伝子組み換えによる変異体の作製・機能解析による水分解・光合成電子伝達系の機構解明を中心とする **A02 班**、そして光捕集色素アンテナ系による光エネルギーの高効率捕集機構解明を中心とする **A03 班**を設置する。**人工光合成系の開発を目指す C 班**では、水分解のためのさまざまな人工触媒の開発を中心とする **C01 班**と水を電子源とした二酸化炭素還元触媒の開発を中心とする **C02 班**を設置する。そして A 班と C 班をつなぐため、**最先端の理論・計測手法を取り入れた B 班**を設置し、それぞれ天然光合成系におけるエネルギーの超高速・高効率移動のための実験的計測・量子論的解析を行う **B01 班**と、様々な人工デバイスにおける触媒反応・エネルギー移動の高速時間分解計測・大規模量子計算を取り入れた理論解析を行う **B02 班**を設置した。そして領域全体を俯瞰し、領域の研究計画の策定、各班および班間における研究の進捗状況の把握と促進、分野間融合・領域内外との共同研究の促進、若手育成や成果発信のための組織編成や支援、領域会議・公開シンポジウムの開催などを行う**総括班**を設置した。さらに総括班内では、各分野の世界トップ研究者を評価者としての招聘し、領域会議などへの参加により領域全体の研究進捗状況・研究の進め方などについての助言をいただく。

それぞれの班では、計画研究でカバーできない領域を公募研究で補い、計画研究と公募研究が一体となって領域全体の研究を進める。このような領域組織により、本領域の目標である生物と化学領域の融合により、「天然光合成の詳細な原理の解明」と「革新的な人工光合成系の開発」による光エネルギーを利用した物質生産の創製を目指す。また、領域研究の実施によって、複数の研究分野に精通する次世代若手研究者を育成する。

4) どのような点が「我が国の学術水準の向上・強化につながる研究領域」であるか

本領域に参加する班員は、これまで、先行の新学術領域研究「人工光合成」を始めとする研究ネットワークにおいて多くの共同研究を実施しており、融合による独創的な成果を数多く創出している。本領域の実施期間中、公募班員を含めた幅広い共同研究を推進することで、本領域が目指す「生物 (天然光合成)」と「化学 (人工光合成)」との異分野間融合研究を、最先端かつ独創的な**理論・計測科学**を「共通言語・ツール」として導入することにより強力に推し進め、**両者の本質的融合と革新的成果の創出**を図る。このような本質的な融合により、新たな研究成果、領域の創出が期待される。このような独創的な試みは世界的には皆無であり、本領域は将来にわたり世界を先導しうる独創性とポテンシャルを有する。各分野における世界トップレベルの研究者が**英知を結集し目的を共有して強力な共同研究を推し進める**ことで、自然光合成の原理を解明し、実装可能な人工光合成システムの開発が可能になる。このことにより、当該領域における我が国の優位性を維持・発展させると同時に、**人類にとって不可避の「資源・エネルギー・環境問題の解決」**に重要な選択肢を提供することが期待できる。

2. 研究の進展状況〔設定目的に照らし、研究項目又は計画研究ごとに整理する〕（3 ページ以内）

研究期間内に何をどこまで明らかにしようとし、現在までにどこまで研究が進展しているのか記述してください。また、応募時に研究領域として設定した研究の対象に照らして、どのように発展したかについて研究項目又は計画研究ごとに記述してください。

本領域は、天然光合成における光エネルギーの捕集・伝達、水分解反応の機構解明を中心とする A 班、水分解や二酸化炭素還元的人工触媒の開発を中心とする C 班、そして最先端の理論・計測技術を導入して A 班と C 班をつなぐため、天然光合成系と人工光合成系におけるエネルギーフローの実験・理論計測を中心とする B 班によって研究が進められてきた。また、それぞれの班に関連した複数の研究を公募で採択し、公募研究として推進してきた。これまでの約 2 年間（公募班は約 1 年半）で、*Nature*, *Science* 誌を含む計 251 編の論文を発表し、国際学会で多数の基調講演・キーノート講演を含む講演を行うなど、研究は着実に進展していると言える。現在までの主な研究進展状況を以下に記す。

(1)天然光合成系における水分解反応機構の解明

これまで X 線自由電子レーザー(XFEL)を利用して、光化学系 II (PSII)が触媒する水分解反応の初期状態 (S_1)と 2 閃光照射により誘導される S_3 状態の構造を解析した。本領域では、未解析の他の反応中間体の構造を解析し、水分解反応の詳細な機構を解明することを目標としている。沈(A01)は、XFEL を利用して 1 閃光照射によって誘導される S_2 状態の構造を解析し、 $S_1 \rightarrow S_2$ の遷移過程で起きた構造変化を明らかにした (*Science*, 論文修正中)。また、PSII に結合している脂質分子の一つ、スルホキノボシルジアシルグリセロール (SQDG)の合成遺伝子を欠失させた変異体由来 PSII の構造・機能解析により、PSII における SQDG の役割を明らかにした (*JBC*, 2018)。山口ら(A01 分担)は量子力学計算を用いて、各 S 状態遷移で起こる Mn_4CaO_5 クラスターの構造変化を理論的に検証した (*JPC*, 2018, 他)。また、石北(A 班公募)は、 $S_2 \rightarrow S_3$ 遷移において、 Mn_4CaO_5 錯体の配位水 W1 が D1-Asp61 のカルボキシル基と低障壁水素結合を生成し、プロトン移動経路となることを見いだした (*Nature Commun.*, 2018)。

野口・杉浦(A02)は、天然光合成における水分解反応と電子移動制御および光防御の分子機構を解明することを目的として研究を行ってきた。水分解反応については、中間状態遷移での電子・プロトン移動反応の解明およびアミノ酸残基の役割の解明を目指しているが、これまでに、光化学系 II 微結晶中における水分解反応の検出 (*JPCL*, 2018)、 S_0 - S_1 遷移の電子・プロトン移動の検出 (*JPC*, 2018)、近傍ヒスチジン側鎖のプロトン化構造とその役割の解明 (*JACS*, 2017)などの成果を順調に得ている。また、光化学系 II の光防御については、キノン電子受容体の pH に依存する電子移動制御を見出し、電子伝達系における光保護機構の存在を明らかにするなど (*Biochemistry*, 2018)、予定通りの成果を挙げてきている。

(2)天然光合成系におけるエネルギーの捕集・移動機構解明

天然光合成系における太陽光エネルギーの高効率捕集・伝達の機構を解明するため、沈(A01)は好色光合成細菌由来の光捕集アンテナ 1-反応中心複合体(LH1-RC)、及び珪藻由来クロロフィル *c*/フコキサンチン結合アンテナタンパク質 FCP の高分解能構造を解析し、それぞれのシステムにおける光エネルギーの捕集機構を明らかにした (*Nature*, 2108; *Science*, 2019)。また、クライオ電子顕微鏡を利用して、紅藻及び緑藻由来 PSI-LHCI 超複合体の構造を解析し、それぞれの特徴的な構造、光エネルギー伝達経路、及び進化過程で起きた変化を明らかにした (*PNAS*, 2018; *Nature Plants*, 2019)。さらに珪藻由来 PSII-FCPII の電子顕微鏡構造を解析し、FCP から PSII 反応中心へのエネルギー伝達経路や過剰エネルギーの逸散機構について重要な知見を得た (*Science*, 論文修正中)。

民秋(A03)は緑色光合成細菌由来の光捕集アンテナであるクロロゾームでの励起エネルギー移動が、フェルスター型で進行することを、その天然体とモデル体を用いることで明らかにした (*ChemPhotoChem*, 2018; *Dyes Pigm.*, 2019; *Photochem. Photobiol. Sci.*, 2019)。あわせて、クロロゾーム内でのクロロフィル色素分子の会合体形成機構を、その合成モデルを利用することで明らかにした (*JACS*, 2019)。

(3)天然光合成系におけるエネルギーフローに関する実験・理論解析

従来は研究分野の障壁のため融合が困難であった、バイオ系と化学系の研究者間のコミュニケーションを円滑にし、新たな融合研究を創出するため、橋本(B01)は、天然光合成におけるエネルギー・電子伝達の詳細な機構 (A 班の研究対象) を解明するために培われた時間分解分光計測データに対する多変量解析 (グローバル解析およびターゲット解析) の技術を、半導体光触媒 (C 班の研究対象) のフェムト秒~サブミリ秒時間分解拡散反射スペクトル測定に応用し、半導体表面の励起電子・ホールおよびバルク内キャリアを各々のスペクトル形状と寿命に帰属できることを明らかにした (*J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 2018;

Chem. Phys. Lett. 2018; *Chem. Phys. Lett.* X, 2019)。この研究は、今後、分子系触媒をも研究対象とし、C 班との共同研究に発展して行く予定である。石崎(B02)は、緑色植物の PSII 反応中心（天然光合成系）の初期電荷分離過程について、量子動力学理論と量子化学計算を組み合わせることにより解析し、電荷分離過程のタンパク質環境や外界変動に対する頑健性を示唆した(*J. Phys. Chem. Lett.*, 2018)。また、有機薄膜太陽電池（人工光合成系）のエネルギー変換過程に関する理論解析を行い、電荷分離状態が長時間維持される「量子古典ラチェット機構」が起こり得ることを理論的に明らかにした(*Phys. Rev. Lett.*, 2018)。さらに、橋本の提案に触発され、石崎は、太陽光を模倣する疑似サーマル光源として「時間-周波数量子もつれ光子対」を用いた新規分光計測法について研究を進めた。時間-周波数量子もつれ光子対はパラメトリック下方変換 (PDC) で生成されるが、光子対の一方を観測しない場合、他方の光子状態は熱放射と類似の量子状態・光子統計を示すことを理論的に示した(*Phys. Rev. Lett.*, submitted, arXiv: 1904.11669)。この理論研究を参考に、疑似サーマル光源を用いた新規分光計測に発展して行く予定である。公募班においては、先端分光計測および理論・計算の立場から A、B、C の班の垣根を越え、異分野横断的な共同研究が活発に行われており、有為な研究成果が蓄積・輩出されつつある。

(4) 分子系及び半導体系光触媒の動的機能に関する実験・理論解析

B02 班では、領域内で研究される人工光合成材料に対して、最先端の X 線観測技術と理論計算を組み合わせることで、光エネルギー変換過程における構造・電子状態の過渡的な変化を、X 線分子動画法と計算化学的アプローチから可視化し、新機能を持った材料開発に対して設計指針を与えることを目標としている。これまで野澤(B02)は C 班で合成された、人工光合成材料（光電気化学的水分解による高い酸素生成特性を Mo-, W-doped BiVO₄ 微結晶、Rh-doping と Ag 置換によって可視光応答性を有するようバンドギャップが設計された Li₂TiO₃、太陽光駆動型 Z スキーム水分解による酸素生成光触媒である N/F-doped 酸化チタン、可視光 CO₂ 光還元機能を持つ有機半導体-Ru(II)錯体ハイブリッド光触媒、等）について放射光を用いた X 線分光実験を実施してきており、XAFS 測定で得られるサンプル中のドーパ元素、置換元素、担持ナノ粒子、光触媒錯体分子に関する化学組成、価数、構造の元素選択された局所情報によって、その材料がもつ光触媒特性の起源を明確に説明してきた(*J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 2018; *Sustainable Energy Fuels*, 2018; *J. Materials Chem., A* 2018; *ACS Sustainable Chem. Eng. A*, 2019)。また、山下(B02 分担)は可視光応答型光触媒でありアニオンが秩序構造をもつペロブスカイト型オキシナイトライドについて、BaNbO₂N を例に Metropolis Monte Carlo 法と機械学習を組み合わせ、大きなスーパーセルの安定したアニオンの秩序構造の探査を実施した。この研究により、複雑な組成を有する機能性材料においても、合理的な計算負荷で、その特性が予測できることが実証された(*J. Energy Chem.*, 2019)。また、導電性を持ちつつ水分解触媒活性を持つ SrNbO₃ においても、山下は、第一原理的にバンド端位置および光の吸収スペクトルを計算することで、光触媒活性に寄与するエネルギーギャップを検討し、Sr 欠陥・カチオン置換によるエネルギーギャップへの影響を調べた。その結果、SrNbO₃ の光学ギャップは、主に、フェルミ面上の対称性の低い k 点の寄与から成り、Sr 欠陥や O 空孔によるフェルミ準位シフトによって制御することができることを示した(*J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 2019)。時間分解 X 線測定を用いた光キャリアダイナミクスの追跡(*Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2019)や、光触媒錯体における反応活性な光励起構造の可視化、光機能性蛋白質における反応中間体の可視化(*Int. J. Mol. Sci.*, 2018)についても、現在 A、C 班と精力的に共同研究を展開している。加えて、B 班公募班と連携した X 線と UV/VIS, IR 領域のパルス光源を相補的に用いた動的研究も、領域内で合成された人工光合成材料を対象として活発に進めている。

(5) 分子・半導体系光触媒による高効率可視光水分解系の開発

C01 班では、太陽光を利用して水を分解し「水素」および「過酸化水素」を効率良く生産するための高効率可視光水分解系の開発を目的とし、C 班内のみならず、領域内の天然光合成グループおよび理論・計測グループとも積極的な情報共有・共同研究を進め、得られる融合的成果をフィードバックして高効率化を図ることを最終的な目標としており、現在までの進捗の概要を以下に記す。光触媒材料の開発については、阿部(C01)は可視水分解に適したバンド構造と高い安定性を兼ね備えた多数の層状酸ハロゲン化物を見出すと共に、その活性を向上させる合成法や助触媒の開発により水分解効率を着実に向上させている(*J. Mater. Chem. A*, 2018; *Chem. Mater.*, 2018, 2019 等)。また、二段階励起型水分解系におけるレドックスメディエーターとして、酸化還元電位等の物性を広範かつ自在に制御可能なポリオキソメタレートが適用可能なことを見出し、水分解効率向上に向けた指針を得ている(*J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 2018)。人工光合成系実現のボトルネックとなっている水の 4 電子酸化過程の飛躍的促進という重要課題に対し、八木(C01 分担)はニッケル金属基板を独自の方法で硫化処理したアノードが約 30 mV の超低過電圧で水から酸素を発生できることを見出した(*特願 2019-90888; Science 誌投稿準備中*)。本系はこれまで 180 mV 程度の最低過電圧が報告されてきた人工触媒系や天然光合成におけるマンガククラスター触媒の性能を凌駕し、人工光合成実現の大

きなブレークスルーとなりうる。また、水の2電子酸化で生成する過酸化水素は高付加価値を有し、4電子酸化による速度的制約を回避できることから極めて魅力的であるが、その選択的生成は困難であった。佐山(C01 分担)は、銅-アンチモン系複合酸化物アノードを炭酸塩の存在下で用いると、ほぼ100%の選択性で過酸化水素生成が進行することを見出し(*Adv. Energy Material*, 2019 等)、さらに光触媒や光電極を用いた過硫酸等の高付加価値生成物の選択的合成にも成功している(*ACS Energy Lett.*, 2018; *Chem. Commun.*, 2019 等)。さらに井上(C01 分担)は、水分子の2電子酸化による過酸化水素の選択的生成が、アルミニウムポルフィリン分子触媒でも起こることを見出し(*ChemSusChem*. 2017; 2019 等)、重炭酸イオンを介した分子機構を解明することで、さらに資源的制約の少ないシリコン系ポルフィリン系へと進展させている(*Sustainable Energy Fuels*, 2018)。

上述のように、各グループにおいて着実に研究が進展して水分解系の効率が向上するとともに、新規性・独創性の高い成果が創出されている。主たる目標として掲げている「分子系」と「半導体系」のハイブリッド化については、公募班員を含めた複数の強力な共同研究を進めており、例えばC02 班の石谷らが開発した分子-半導体光カソードを、C01 班の阿部らが開発してきた CoO_x/TaON 半導体光アノードとハイブリッド化することで、貴金属を用いない系として世界最高効率での可視光水分解を実証している(*J. Am. Chem. Soc.*, 2019)。また、領域全体としての最重要課題である「天然光合成と人工光合成の融合」については、公募班を含めた複数の共同研究が進行中であり、酵素と半導体のハイブリッド系を用いた二酸化炭素の光還元によるギ酸生成(*Chem. Lett.*, 2019)などの融合的な成果が創出されつつある。

(6)水を電子源とした CO_2 還元光触媒の開発

C02 班では工藤と石谷が、これまでの研究で蓄積してきた独自の設計指針に基づき、水を電子源とした可視光照射下で効率良く働く二酸化炭素還元半導体・分子光触媒を開発し、その高効率化を行うことを目的として研究を進めてきた。さらには、半導体・分子光触媒をハイブリッド化することにより、高度でエレガントな光触媒系の構築を目指してきた。これらの研究過程で、計測・理論・計算班(B01、B02)や公募班と連携することにより、反応メカニズムの解明や高効率光触媒設計の指針の確立を行ってきた。これらの目的に対して、下記に述べるように研究が進捗している。

半導体光触媒では工藤(C02)が、水を電子源とした CO_2 還元光触媒材料のライブラリーの充実という研究項目に対して、ペロブスカイト結晶構造やタングステンブロンズ結晶構造などの特徴的な結晶構造を持った多くの金属酸化物光触媒が、Ag 助触媒を用いることにより、 CO_2 還元の高活性・高選択性を示すことを見いだした(*J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 2018)。今後さらなるライブラリーの充実を図り、 CO_2 還元半導体光触媒の活性を支配する因子を明らかにし、設計指針を確立していく。さらに、工藤は水を電子源として用いた二酸化炭素還元活性を示す光触媒で構成されるZスキーム型可視光応答性光触媒として、 $(\text{CuGa})_{0.5}\text{ZnS}_2 + \text{BiVO}_4$ や $\text{Ag}/\text{SrTiO}_3:\text{Rh} + \text{BiVO}_4$ を見いだした。さらに、 $(\text{CuGa})_{0.5}\text{ZnS}_2 + \text{BiVO}_4$ の系において、分子触媒を $(\text{CuGa})_{0.5}\text{ZnS}_2$ 表面に担持することにより高性能化に成功した(*Chem. Commun.*, 2018)。これらの光触媒系は、水を電子源として可視光照射下で働くという観点から、他に類を見ない画期的なものである。今後新たな系の開発とともに、高性能化を目指していく。

分子光触媒では石谷(C02 分担)が、従来の方法では合成が困難であったRu(II)、Os(II)及びRe(I)が規則的に配列・結合した3核錯体の合成に成功した(*Chem. Sci.*, 2018)。この新規超分子光触媒は、730 nmまでの可視光を利用して、 CO_2 を選択的にCOに還元することができた。このように、新たな分子設計を行うことで、可視部、特に長波長側の吸収を大幅に増強することができた。このことは、太陽光の利用効率を向上させるために有用である。また、近年元素戦略的な立場からも注目されている CO_2 還元触媒、Mn(I)ジイミンカルボニル錯体において、Mn-O結合への効率の良い CO_2 挿入反応が進行することを見いだした。さらに、そのM-O結合への CO_2 挿入反応の機構解明に成功した(*Chem. Sci.*, 2019)。またB02 班の野澤との共同研究において、時間分解XAFS測定により、光触媒の光励起状態と、その後続過程に関しての研究が進行している。今後、この知見をもとにさらなる高性能分子光触媒を開発していく。さらに石谷は、半導体光触媒と分子光触媒のハイブリッド化については、様々な光酸化力を示す光増感剤(Os(II)、Ru(II)、Ir(III)錯体)を有する超分子光触媒を合成し、半導体TaONとのハイブリッド化に成功し、弱い還元剤を用いても CO_2 を還元できることを確認した。このように、半導体光触媒と分子光触媒の複合系では、Zスキーム型光電子移動が進行することで、強い酸化力と CO_2 還元力を両立できることが明らかになった。また、半導体などの固体材料との融合を目指したアンカー部位を導入した新たな超分子光触媒にも成功した(*ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2019)。さらに工藤と石谷は、水による CO_2 還元を駆動することができる超分子光触媒と半導体酸化物光触媒を融合したハイブリッド光触媒の開発に着手した。今後、性能確認と高性能化を目指していく。

公募班員も含めた数多くの領域内共同研究も精力的に行っており、共著の論文発表(*ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2019; *Chem. Lett.* 2018; *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 2018; *Coord. Chem. Rev.*, 2018)など、その成果も出始めてきた。今後共同研究をさらに加速していく。

3. 審査結果の所見において指摘を受けた事項への対応状況（2 ページ以内）

審査結果の所見において指摘を受けた事項があった場合には、当該コメント及びそれへの対応策等を記述してください。

本研究領域は、自然科学の極めて重要な課題である天然の光合成における分子機構の学理解明と、エネルギー問題に資する機能性分子系や無機半導体系の材料を中心とした人工光合成系の開発という、生物、物理、化学にまたがる学術面だけでなく社会的にも重要な課題を融合させながら革新的光-物質変換に取り組もうとする研究提案である。人工光合成系に関しては、先行新学術領域研究「人工光合成による太陽光エネルギーの物質変換：実用化に向けての異分野融合」における成果・人材を引き継ぎ、天然光合成系の最新の研究による世界最先端の知見を融合させて光-物質変換に革新的な進歩をもたらそうとするものである。

天然光合成の機構解明で世界をリードする領域代表者のもと、国際的にも優位性をもつ人工光合成系の研究者を揃え、「天然光合成系」とそこで得られる知見を取り入れながら太陽光による光物質変換の促進を図る「人工光合成系」の2つの課題を柱とし、両者を橋渡しする「理論・計測」の研究項目からなる組織が提案されており、合理性が認められる。また、公募研究の規模についても概ね適切である。

ご評価いただいているように、当領域は天然光合成の原理解明と人工光合成システムの開発を2つの柱として、その間をつなぐために、最先端の物理計測技術・理論計算手法を導入して組織されたもので、生物・物理・化学の学問領域にまたがり、複合研究領域として相応しい研究計画となっていると考えている。計画実施のため、これまでできるだけ異分野間融合・共同研究を推進するよう心がけてきた。これらの融合研究を推進するため、総括班内で、「国内相互派遣支援委員会」、「国際相互派遣支援委員会」、及び「領域内共同研支援委員会」を設置し、計画班員、公募班員全員に対して毎年それぞれの委員会に合致した内容の提案を募集し、優れた提案を採択し、総括班経費から支援を行った。これまで20件の領域内共同研究を採択し、領域内メンバー研究室所属の若手研究者の海外派遣や海外研究者の招聘を行った。このような活動を通して、本領域の重要な目標の一つである異分野融合研究の創生、及び複数の分野に精通する若手研究者の育成に取り組んでいる。

一方で、例えば「天然光合成系」で得られた局所構造を再現または模するだけでは必ずしも同じ機能は発現しないことが危惧され、いかに知見の融合・応用をして行くかの道筋は必ずしも明確に示されていない。是非、相乗効果を明確に示す例を示して欲しい。

ご指摘の通りであると考えている。このため、天然光合成系の全体像を見ながら、いかに人工光合成系の開発に活かすかを考えることが重要であると考えている。すなわち、局所構造の模倣や再現にとどまらず、A・B班で得られる知見を基に、天然系には無い新たな人工系の活性点や反応系の設計・構築を行っているところであり、今後もこの点を加速していく。実際、当領域の阿部(C01)、工藤(C02)らは、天然光合成系における2つの光化学系（光化学系Iと光化学系II）に着想して、Zスキームを模した水分解やCO₂還元の人光合成系の設計・開発に積極的に取り組んでおり、すでにいくつかの成果を得ている。本領域で天然光合成系の研究者と合わせることで、このような手法を一層取り入れると同時に、A班などで取り組んでいる光捕集や活性点などのパーツを連関させながら、異分野融合による成果を最大化するよう努力する所存である。

「留意事項」

- ・ 総括班経費から他の計画研究課題に研究予算を配分することは認められず、総括班の経費については減額する。本留意事項を踏まえ、総括班の計画の見直しを行うことが必要である。

ご指摘を踏まえ、総括班の経費については、領域内共同研究の支援、国際交流、領域会議・国際シンポジウムの開催などに限定して計画を見直して。

- ・ 計画研究「天然光合成系におけるエネルギーフローに関する実験・理論解析」に関して、本領域における意義と研究内容・経費の妥当性について説明が不十分であった。領域代表者による本項目の位置づけと内容精査を行い、本領域の目的に整合した合理的で綿密な計画となるよう、見直しを行うことが必要である。

領域代表より、B01 班代表の橋本教授に、「天然光合成系」と「人工光合成系」の両者を橋渡しする「理論・計測」としての立場をより明確にし、A 班および C 班との共同研究を活発に行うように指導を行った。その結果、当初計画の研究を進めながら、例えば、構築した光子相関計測装置は、時間相関単一光子計測への応用が可能であったため、A03 班の民秋教授のグループが作成された試料に対するピコ秒時間分解発光分光計測が可能となり、有為な研究成果の輩出に繋がった [2019 年 7 月に米国・コロラド大学で開催予定の ICP2019 国際会議にて発表予定]。また、時間分解拡散反射分光計測装置の開発に成功しており、天然光合成系におけるエネルギーフローを解析する際に用いる緻密なスペクトル解析手法を半導体光触媒の機能解析に適応することにより、有為な研究成果の輩出に繋がった [*J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 358 (2018) 452-458; *Chem. Phys. Lett.*, 712 (2018) 123-127; *Chem. Phys. Lett. X*, 2 (2019) 100023.]。この分光計測手法は、今後 C 班との共同研究に大いに役立つと期待している。また、これらの事に加えて、領域代表の指導のもとに、公募班員との共同研究を開始しており、研究成果が輩出されつつある。貴重なご助言を頂戴したお陰で、当初研究を円滑に進める事に加えて、新学術領域研究内での共同研究の活性化等、A 班と C 班とを繋ぐ B 班の存在意義を発揮することができるようになったと考えている。また、研究経費に関しても、領域代表の判断により、妥当な配分金額へ調整されている。

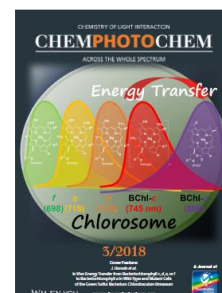
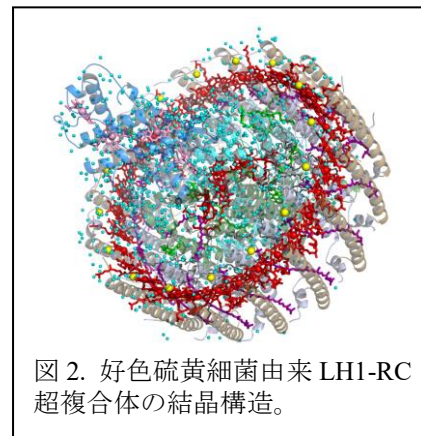
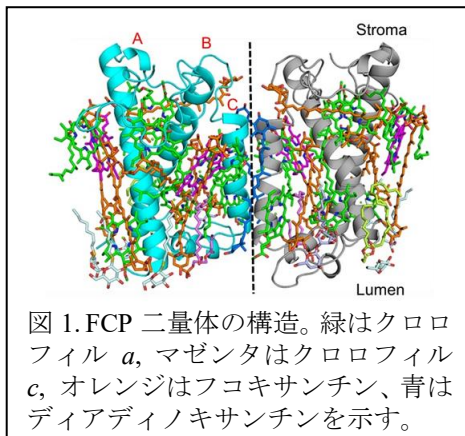
4. 主な研究成果（発明及び特許を含む）〔研究項目ごとに計画研究・公募研究の順に整理する〕

（3 ページ以内）

本研究課題（公募研究を含む）により得られた研究成果（発明及び特許を含む）について、新しいものから順に発表年次をさかのぼり、図表などを用いて研究項目ごとに計画研究・公募研究の順に整理し、具体的に記述してください。なお、領域内の共同研究等による研究成果についてはその旨を記述してください。記述に当たっては、**本研究課題により得られたものに厳に限る**こととします。

研究項目 A 計画研究

- ✓ **沈班**では、珪藻由来アンテナタンパク質 FCP の高分解能構造を解析し、クロロフィル *c* とフコキサンチンの結合様式を始めて明らかにした (*Wang et al., Science, 2019, 図 1*)。これにより、重要な海洋藻類の一つである珪藻の光エネルギー捕集機構が明らかになった。
- ✓ **沈班**は、酸素発生を触媒する光化学系 II の起源とされる好色光合成細菌由来 LH1-RC 超複合体の結晶構造を高分解能で解析し、同複合体における光エネルギーの高効率収集・伝達、電子伝達の機構を明らかにした (*Yu et al., Nature, 2018, 図 2*)。
- ✓ **沈班**は、クライオ電子顕微鏡を用いて、紅藻及び緑藻由来の光化学系 I—光捕集アンテナ I 複合体 (PSI-LHCI) の構造解析し、それぞれの藻類における PSI-LHCI での光エネルギーの捕集・移動経路、構造的特徴、及び進化過程における PSI-LHCI の変化を明らかにした (*Pi et al., PNAS, 2018; Qin et al., Nat. Plants, 2019*)。
- ✓ **野口班**は、沈班が作製した光化学系 II 微結晶を用いて閃光誘起フーリエ変換赤外 (FTIR) 差スペクトルを測定し、微結晶中においても S 状態サイクルは十分に高い効率で進行すること、各 S 状態は基本的に溶液中の構造と同じであることを示した (*Kato et al., J. Phys. Chem. Lett., 2018*)。
- ✓ **野口班**は、偏光全反射赤外法および量子化学計算により、 Mn_4CaO_5 クラスタに水素結合するヒスチジン側鎖 (D1-His337) は、常にプロトン化したカチオン型として存在し、この His の正電荷が、 Mn_4CaO_5 クラスタを高い電位に保ち、水分解能を可能にする重要な役割を果たしていることを示した (*Nakamura et al., JACS, 2017*)。
- ✓ **野口班**は、赤外分光法によって第二キノン電子受容体 Q_B の一電子還元状態 (Q_B^-) の緩和速度を調べ、光化学系 II の電子伝達系には、過剰光反応による pH 上昇によって Q_B^- の緩和が促進される光保護機構が存在することを明らかにした (*Nozawa et al., Biochemistry, 2018*)。
- ✓ **民秋班**は、光感应性ケージドクロロフィル分子を新たに合成し、紫外線照射によって緑色光合成細菌の主たる光収穫アンテナ系であるクロロゾームの超分子構造を模倣した色素分子の J 型会合体を形成できることを明らかにした (*Matsubara & Tamiaki, JACS, 2019*)。この内容は掲載誌の注目論文にも採択され、産経新聞でも紹介された。会合性クロロフィルを徐々に系内に発生させることができるために、天然におけるクロロゾームの調製機構をうまく模倣しており、天然とよく似たチューブ状の J 会合体を選択的に調製できることが判明した。照射時間に応じて、会合体のサイズも制御できるので、構造と機能相関を解明することも可能になり、将来の発展性の高い成果となった。
- ✓ **民秋班**は、クロロゾームを構成するクロロフィル分子の生合成酵素遺伝子を選択的に改変することで、新たなクロロゾームを系統的に調製し、そこでの励起エネルギー移動がフェルスター型で進行することを明らかにした (*Harada et al., ChemPhotoChem, 2018*)。本研究の内容は、掲載号の内表紙に採択された (右図参照)。



研究項目 A 公募研究

- ✓ **石北班**は、量子力学計算を用いて、水分解反応の $S_2 \rightarrow S_3$ 状態遷移において、 Mn_4CaO_5 錯体の配位水 W1

が D1-Asp61 のカルボキシル基と低障壁水素結合を生成し、プロトン移動経路となることを見いだした (*Nature Commun.*, 2018)。

研究項目 B 計画研究

- ✓ **橋本班**では、フェムト秒～サブミリ秒時間分解拡散反射分光計測装置を開発し、半導体光触媒のキャリアダイナミクス解析を行うことを実現した(*J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 2018; *Chem. Phys. Lett.*, 2018; *Chem. Phys. Lett. X*, 2019)。この研究手法は、C 班が開発した分子系および半導体光触媒に適用可能である。
- ✓ **橋本班**は、時間相関単一光子計測装置を開発し、**民秋班**と共同でクロロフィル誘導体のピコ秒時間分解発光測定を行った (2019 年 7 月に米国・コロラド大学で開催予定の ICP2019 にて国際会議発表予定)。
- ✓ **橋本班**では、PSII 反応中心の電荷分離過程および有機薄膜太陽電池のエネルギー変換過程に関する理論解析を行い、学術論文を発表した(*J. Phys. Chem. Lett.* 2018; *Phys. Rev. Lett.*, 2018)。
- ✓ **野澤班**では、金属錯体光触媒材料および半導体光触媒材料に関して、X 線分光を用いて活発に共同研究を実施しており、有為な研究成果の蓄積・発表を行っている(*ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2019; *Catalysts* 2019)。また、天然光合成タンパク質の機能理解に関して、X 線発光分光を用いた共同研究を展開している。
- ✓ **野澤班**では、金属錯体光触媒材料および半導体光触媒材料に関して、X 線分光を用いて活発に**工藤班**と共同研究を実施しており、有為な研究成果の蓄積・発表を行っている(*ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2019; *Catalysts* 2019; *J. Materials Chem. A*, 2018; *Sustainable Energy Fuels*, 2018; *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 2018)。
- ✓ **野澤班**は光キャリアダイナミクスを追跡するために、XFEL と計算科学的手法を用いて研究を展開している(*Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2019)。
- ✓ **野澤班**は人工光合成技術の制御と最適化について理論化学・計算化学的アプローチに基づき研究を展開している(*J. Energy Chem.*, 2019; *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 2019)。

研究項目 B 公募研究

- ✓ **大岡班**は、ヘリオバクテリア反応中心の結晶化と構造解析を行い、3.2Å の分解能ながら、既報に反して構造中にキノン分子を見出した(*第 56 回日本生物物理学会年会*, 2018)。
- ✓ **恩田班**は、時間分解振動分光装置を活用し、人工光合成における過渡的な状態とそれに基づく動作機構の解明を行った(*J. Phys. Chem. Lett.*, 2019; *Appl. Sci.*, 2019)。
- ✓ **村上班**は、酸化チタン(IV)内に蓄積された電子を「その場」で検出する光音響分光分析技術を確立した(*J. Phys. Chem. C*, 2019)。
- ✓ **小澄班**は、**橋本班**と共同で、サブナノ秒時間分解吸収分光計測により、クロロフィル a 分子の励起状態ダイナミクスを明らかにした(*J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 2018)。
- ✓ **長澤班**は、**民秋班**と共同で、クロロフィル誘導体のフェムト秒時間分解過渡吸収スペクトル測定を行い、消光ダイナミクスを明らかにした(*Photochem. Photobiol. Sci.*, 2018)。

研究項目 C 計画研究

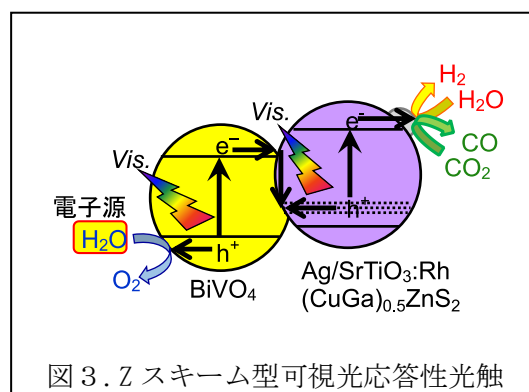
- ✓ **阿部班**は、高い安定性と可視光水分解に適したバンドレベルを有する層状酸ハロゲン化物光触媒を新たに 16 種類見出し(*Chem. Mater.*, 2018; 2019 等)、これらの活性を飛躍的に向上させる新規合成法も開発した(*ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2019 等)。また酸化還元電位を含む各種物性を容易かつ広範に制御可能なポリオキソメタレートがレドックスとして適用可能であることを見出した(*J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 2018)。さらに望みとする正反応を選択的に促進する助触媒を新たに複数種見出し(*Sustainable Energy Fuels*, 2019 等)、これらを通して二段階励起型水分解系の高効率化を実証した。
- ✓ **阿部班**は、CO2 班分担者石谷らが開発した分子-半導体光カソードを、これまで開発してきた CoOx/TaON 半導体光アノードとハイブリッド化することで、貴金属を用いない系として世界最高効率での可視光水分解を実証した(*JACS*, 2019)。
- ✓ **CO1 班佐山**は、炭酸塩を含む水溶液中において、ある特性を有する光アノードやアノードを用いると、高付加価値を有する過酸化水素が水の 2 電子酸化過程により高選択的に生成することを見出し(*Adv. Energy Material*, 2019 等)、特に銅-アンチモン系複合酸化物をアノードとして用いる系では、過酸化水素生成の電流効率が反応初期にほぼ 100%に達することを見出した。また、Pt/ WO₃ 光触媒粒子を用い

た硫酸イオンの選択酸化による過硫酸の生成など、各種高付加価値生成物の選択的合成に成功している(*ACS Energy Lett.*, 2018; *Chem. Commun.*, 2019 等)。

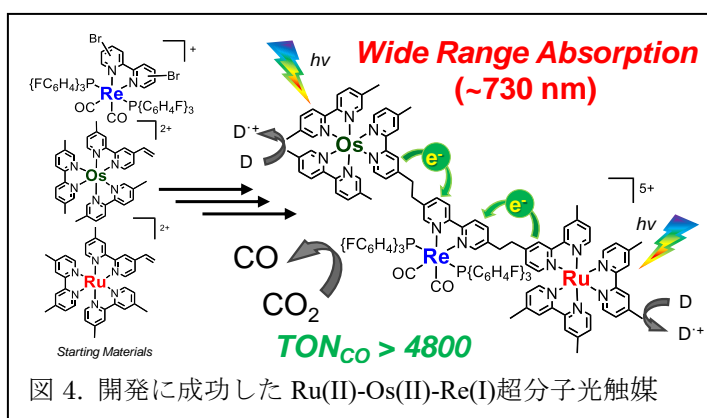
- ✓ **C01 班八木**は、人工光合成系構築において1つのボトルネックとなっている、水の酸化過程の促進に取り組み、ニッケル金属基板を独自の方法(*特願 2019-90888*)で硫化処理したアノードが、世界最小の過電圧が報告されているリン酸鉄 ($\eta^{10}=177$ mV, *PNAS.*, 2017, **114**, 5607-5611) や NiFeCu 混合酸化物 ($\eta^{10}=180$ mV, *Nat. Commun.*, 2018, **9**, 381) に比べ、はるかに低い $\eta^{10}=30$ mV の超低過電圧で水から酸素を発生できることを見出した。本系は天然光合成におけるマンガンクラスター触媒の性能をも凌駕する革新的な触媒であり、人工光合成系実現のブレークスルーとなりうる(*Science 誌投稿予定*)。

- ✓ **C01 班井上**は、水の2電子酸化による過酸化水素の選択的合成を検討し、アルミニウムポルフィリン分子触媒の1電子酸化により誘起される水分子の2電子酸化反応による過酸化水素生成が進行すること、さらには重炭酸イオンが顕著な反応促進と選択性向上効果を誘起することを見出し、その分子機構を解明した (*ChemSusChem*, 2017; 2019 等)。さらにアルミニウムより地殻存在比の高いシリコン系ポルフィリンにおいても、同様に過酸化水素が高収率で生成することを新たに見出した(*Sustainable Energy Fuels*, 2018)。

- ✓ **工藤班**は、水を電子源として用いた二酸化炭素還元活性を示す光触媒で構成される Z スキーム型可視光応答性光触媒として、 $(\text{CuGa})_{0.5}\text{ZnS}_2 + \text{BiVO}_4$ や $\text{Ag}/\text{SrTiO}_3:\text{Rh} + \text{BiVO}_4$ を開発した(図3)。これまでに報告してきた $\text{CuGaS}_2 + \text{BiVO}_4$ では水素生成に対する CO 生成の選択性が1%にも満たなかったのに対して、今回見いだした $(\text{CuGa})_{0.5}\text{ZnS}_2 + \text{BiVO}_4$ では、水溶液中であるにもかかわらず、その選択性が15%に達した。また、 $\text{Ag}/\text{SrTiO}_3:\text{Rh} + \text{BiVO}_4$ では、効率は低いものの、特別な添加物を加えずに、安定な金属光触媒と水と二酸化炭素のみで働いた。このようなシンプルな光触媒系の構築は世界初である。



- ✓ **石谷 (C02 分担)**は、従来の方法では合成が困難であった Ru(II), Os(II)及び Re(I)が規則的に配列・結合した3核錯体を、溝呂木-ヘック反応を段階的に適用することで合成することに成功した(図4)。この錯体を光触媒として用いることで CO₂還元が進行し選択的に CO が生成した。この新規超分子光触媒は、730 nm までの可視光を利用でき、CO 生成のターンオーバー数も4300を越えるという高い耐久性を示した。(*Chem. Sci.*, 2018)。



研究項目 C 公募研究

- ✓ **C 公募班**では、数多くの独創的な研究が進展しつつ、領域内での活発な共同研究による成果が創出されている。以下にいくつかの例を挙げる。**工藤 (C02 班)-根岸 (C 公募)**：光触媒上の助触媒が水分解活性に与える影響を原子レベルで解明(*ACS Appl. Energy Mater.*, 2019, Cover Art)、**工藤 (C02 班)-池田 (C 公募)**： CuGaS_2 薄膜光カソードを用いる可視光 CO₂還元(*Chem. Lett.*, 2018)、**天尾 (C 公募)-池田 (C 公募)**：半導体光触媒と生体触媒を組み合わせた光駆動型二酸化炭素還元ギ酸生成系(*Chem. Lett.*, 2018)、**酒井 (C 公募)**：極めて高い触媒回転頻度で水素生成反応を駆動できる環状五座配位子を有するコバルト錯体触媒(*Angew. Chem. Int. Ed.*, 2019)、**片岡 (C 公募)**：パドルホイール型ロジウム二核錯体を含む均一系人工光合成型水素生成システム(*Dalton Trans.*, 2019, HOT Articles)。

5. 研究成果の公表の状況（主な論文等一覧、ホームページ、公開発表等）（5 ページ以内）

本研究課題（公募研究を含む）により得られた研究成果の公表の状況（主な論文、書籍、ホームページ、主催シンポジウム等の状況）について具体的に記述してください。記述に当たっては、本研究課題により得られたものに厳に限ることとします。

- 論文の場合、新しいものから順に発表年次をさかのぼり、研究項目ごとに計画研究・公募研究の順に記載し、研究代表者には二重下線、研究分担者には一重下線、連携研究者には点線の下線を付し、corresponding author には左に*印を付してください。
- 別添の「(2) 発表論文」の融合研究論文として整理した論文については、冒頭に◎を付してください。
- 補助条件に定められたとおり、本研究課題に係り交付を受けて行った研究の成果であることを表示したもの（論文等の場合は謝辞に課題番号を含め記載したもの）について記載したもののについては、冒頭に▲を付してください（前項と重複する場合は、「◎▲・・・」と記載してください。）。
- 一般向けのアウトリーチ活動を行った場合はその内容についても記述してください。

<発表論文>

これまでの約2年間（公募班は約1年半）、計251編の原著論文と19編の著書（共著）を発表した。

研究項目 A 天然光合成の原理解明

A01（計画・沈） 計45件（査読有45件、査読無0件）

- ◎▲H. Isobe, M. Shoji, T. Suzuki, J.-R. Shen, *K. Yamaguchi, Spin, valence, and structural isomerism in the S₃ state of the oxygen-evolving complex of photosystem II as a manifestation of multimetallic cooperativity. *J. Chem. Theory. Comput.*, 15, 2375-2391, 2019.
- ▲S. Nagatsuma, K. Gotou, T. Yamashita, L.-J. Yu, J.-R. Shen, M.T. Madigan, Y. Kimura, *Z.Y. Wang-Otomo, Phospholipid distributions in purple phototrophic bacteria and LH1-RC core complexes. *Biochim. Biophys. Acta*, 1860, 461-468, 2019.
- ▲W. Wang, L.-J. Yu, C. Xu, T. Tomizaki, S. Zhao, Y. Umena, X. Chen, X. Qin, Y. Xin, M. Suga, G. Han, *T. Kuang, *J.-R. Shen, Structural basis for blue-green light-harvesting and energy dissipation in diatoms. *Science*, 363, eaav0365, 2019.
- ▲*R. Nagao, M. Yokono, Y. Ueno, J.-R. Shen, *S. Akimoto, Low-energy chlorophylls in fucoxanthin chlorophyll *a/c*-binding proteins conduct excitation energy transfer to photosystem I in diatoms. *J. Phys. Chem. B*, 123, 66-70, 2019.
- X. Qin, X. Pi, W. Wang, G. Han, L. Zhu, M. Liu, L. Cheng, J.-R. Shen, *T. Kuang, *S.-F. Sui, Structure of a green algal PSI in complex with a large number of light-harvesting complex I subunits. *Nature Plants*, 5, 263-272, 2019.
- ▲*R. Nagao, Y. Ueno, F. Akita, T. Suzuki, N. Dohmae, S. Akimoto, *J.-R. Shen, Biochemical characterization of photosystem I complexes having different subunit compositions of fucoxanthin chlorophyll *a/c*-binding proteins in the diatom *Chaetoceros gracilis*. *Photosynth. Res.*, 140, 141-149, 2019.
- ◎▲J.-H. Chen, L.-J. Yu, A. Boussac, Z.-Y. Wang-Otomo, T. Kuang, *J.-R. Shen, Properties and structure of a low-potential, pentaheme cytochrome *c*₅₅₂ from a thermophilic purple sulfur photosynthetic bacterium *Thermochromatium tepidum*. *Photosynth. Res.*, 139, 281-293, 2019.
- ◎▲Y. Nakajima, Y. Umena, R. Nagao, K. Endo, K. Kobayashi, F. Akita, M. Suga, H. Wada, T. Noguchi, *J.-R. Shen, Thylakoid membrane lipid sulfoquinovosyl-diacylglycerol (SQDG) is required for full functioning of photosystem II in *Thermosynechococcus elongates*. *J. Biol. Chem.*, 293, 14786-14797, 2018.
- ▲L.J. Yu, M. Suga, Z.Y. Wang-Otomo, *J.-R. Shen, Novel features of LH1-RC from *Thermochromatium tepidum* revealed from its atomic resolution structure. *FEBS J.*, 285, 4359-4366, 2018.
- ▲*R. Nagao, Y. Ueno, M. Yokono, J.-R. Shen, *S. Akimoto, Alterations of pigment composition and their interactions in response to different light conditions in the diatom *Chaetoceros gracilis* probed by time-resolved fluorescence spectroscopy. *Biochim. Biophys. Acta*, 1859, 524-530, 2018.
- ◎E. Musazade, R. Voloshin, N. Brady, J. Mondal, S. Atashova, S. K. Zharmukhamedov, I. Huseynova, S. Ramakrishna, M. M. Najafpour, J.-R. Shen, *B. D. Bruce, *S. I. Allakhverdiev, Biohybrid solar cells: Fundamentals, progress, and challenges. *J. Photochem. Photobiol., C: Photochem. Rev.*, 35, 134-156, 2018.
- ▲X. Pi, L. Tian, H.-E. Dai, X. Qin, L. Cheng, T. Kuang, *S.-F. Sui, *J.-R. Shen, Unique organization of photosystem I-light harvesting supercomplex revealed by cryo-EM from a red alga. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 115, 4423-4428, 2018.
- ◎▲Y. Kato, F. Akita, Y. Nakajima, M. Suga, Y. Umena, J.-R. Shen, *T. Noguchi, Fourier transform infrared analysis of the S-state cycle of water oxidation in the microcrystals of photosystem II. *J. Phys. Chem. Lett.*, 9, 2121-2126, 2018.
- ▲L.-J. Yu, M. Suga, Z.-Y. Wang-Otomo, *J.-R. Shen, Structure of photosynthetic LH1-RC super-complex at 1.9 Å resolution. *Nature*, 556, 209-213, 2018.
- *K. V. P. Nagashima, M. Sasaki, K. Hashimoto, S. Takaichi, S. Nagashima, L.-J. Yu, Y. Abe, K. Gotou, T. Kawakami, M. Takenouchi, Y. Shibuya, A. Yamaguchi, T. Ohno, J.-R. Shen, K. Inoue, M. Madigan, *Y. Kimura, *Z.-Y. Wang-Otomo, Probing structure-function relationships in early events in photosynthesis using a chimeric photocomplex. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 114, 10906-10911, 2017.
- M. Ouyang, X. Li, S. Zhao, H. Pu, J.-R. Shen, Z. Adam, T. Clausen, *L. Zhang, The crystal structure of Deg9 reveals a novel octameric-type HtrA protease. *Nature Plants*, 3, 973-982, 2017.

17. ◎ ▲ *K. Yamaguchi, M. Shoji, H. Isobe, S. Yamanaka, Y. Umena, K. Kawakami, N. Kamiya, On the guiding principles for understanding of geometrical structures of the CaMn₄O₅ cluster in oxygen evolving complex of photosystem II. Proposal of estimation formula of structural deformations via the Jahn-Teller effects, *Mol. Phys.*, 115, 636-666, 2017.

A02 (計画・野口) 計 18 件 (査読有 18 件, 査読無 0 件)

1. ◎ ▲ Y. Takegawa, M. Nakamura, S. Nakamura, T. Noguchi, J. Sells, A. W. Rutherford, *A. Boussac, and *M. Sugiura, New insights on Chl_{D1} function in Photosystem II from site-directed mutants of D1/T179 in *Thermosynechococcus elongatus*, *Biochim. Biophys. Acta*, 1860, 297-309, 2019.
2. ▲ S. Nakamura, and *T. Noguchi, Initial Mn²⁺ binding site in photoassembly of the water-oxidizing Mn₄CaO₅ cluster in photosystem II as studied by quantum mechanics/molecular mechanics calculations, *Chem. Phys. Lett.*, 721, 62-67, 2019.
3. ▲ S. Jana, T. Du, R. Nagao, T. Noguchi, and *Y. Shibata, Redox-state dependent blinking of single photosystem I trimers at around liquid-nitrogen temperature, *Biochim. Biophys. Acta*, 1860, 30-40 2019.
4. ◎ ▲ M. Nakamura, A. Boussac, and *M. Sugiura, Consequences of structural modifications in cytochrome b₅₅₉ on the electron acceptor side of Photosystem II, *Photosynth. Res.*, 139, 475-486, 2019.
5. ▲ *R. Nagao, S. Kitazaki, and *T. Noguchi, Evaluation of photosynthetic activities in thylakoid membranes by means of Fourier transform infrared spectroscopy, *Biochim. Biophys. Acta*, 1859, 129-136, 2018.
6. ▲ J. Kondo, and *T. Noguchi, PsbP-induced protein conformational changes around Cl⁻ ions in the water oxidizing center of photosystem II, *Photosynthetica*, 56, 178-184, 2018.
7. ◎ ▲ *Y. Kato, F. Akita, Y. Nakajima, M. Suga, Y. Umena, J.-R. Shen, and *T. Noguchi, Fourier transform infrared analysis of the S-state cycle of water oxidation in the microcrystals of photosystem, *J. Phys. Chem. Lett.*, 9, 2121-2126, 2018.
8. ▲ Y. Nozawa, and *T. Noguchi, pH-Dependent regulation of the relaxation rate of the radical anion of the secondary quinone electron acceptor Q_B in photosystem II as revealed by Fourier transform infrared spectroscopy, *Biochemistry*, 57, 2828-2836, 2018.
9. ▲ H. Yata, and *T. Noguchi, Mechanism of methanol inhibition of photosynthetic water oxidation as studied by Fourier transform infrared difference and time-resolved infrared spectroscopies, *Biochemistry* 57, 4803-4815, 2018.
10. ◎ ▲ Y. Nakajima, Y. Umena, R. Nagao, K. Endo, K. Kobayashi, F. Akita, M. Suga, H. Wada, T. Noguchi, and *J.-R. Shen, Thylakoid membrane lipid sulfoquinovosyl-diacylglycerol (SQDG) is required for full functioning of photosystem II in *Thermosynechococcus elongatus*, *J. Biol. Chem.*, 293, 14786-14797, 2018.
11. ▲ T. Shimizu, M. Sugiura, and *T. Noguchi, Mechanism of proton-coupled electron transfer in the S₀-to-S₁ transition of photosynthetic water oxidation as revealed by time-resolved infrared spectroscopy, *J. Phys. Chem. B*, 122, 9460-9470, 2018.
12. ◎ ▲ M. Sugiura, T. Tibiletti, I. Takachi, Y. Hara, S. Kanawaku, J. Sells, and *A. Boussac, Probing the role of Valine 185 of the D1 protein in the Photosystem II oxygen evolution, *Biochim. Biophys. Acta*, 1859, 1259-1273, 2018.
13. ▲ S. Nakamura, and *T. Noguchi, Infrared determination of the protonation state of a key histidine residue in the photosynthetic water oxidizing center, *J. Am. Chem. Soc.*, 139, 9364-9375, 2017.
14. ▲ *R. Nagao, H. Ueoka-Nakanishi, and *T. Noguchi, D1-Asn-298 in photosystem II is involved in a hydrogen-bond network near the redox-active tyrosine YZ for proton exit during water oxidation, *J. Biol. Chem.*, 292, 20046-20057, 2017.

A03 (計画・民秋) 計 39 件 (査読有 39 件, 査読無 0 件)

1. ▲ T. Takahashi, S. Ogasawara, S. Echizen, Y. Shinozaki, *H. Tamiaki, C³-Selective substitution of cationic *N*-heteroaromatic groups to a 3-vinylated chlorophyll-*a* derivative, *Org. Biomol. Chem.*, 17, 5490-5495, 2019.
2. ▲ K. Ohashi, Y. Kinoshita, *H. Tamiaki, Synthesis of chalcone-type chlorophyll derivatives possessing a bacterio-chlorin, chlorin or porphyrin π -system and their optical properties, *Photochem. Photobiol.*, 95, 755-761, 2019.
3. ▲ Y. Fujiwara, *H. Tamiaki, Stereoselective self-aggregation of synthetic zinc 3¹-epimeric bacteriochlorophyll-*d* analogs possessing a methylene group at the 13²-position as models of green photosynthetic bacterial chlorosomes, *Photochem. Photobiol. Sci.*, 18, 1218-1227, 2019.
4. ▲ M. Teramura, Y. Tsukatani, J. Harada, M. Hirose, *H. Tamiaki, Stereoselective C³-substituent modification and substrate channeling by oxidoreductase BchC in bacteriochlorophyll *a* biosynthesis, *FEBS Lett.*, 593, 799-809, 2019.
5. ▲ S. Matsubara, *H. Tamiaki, Phototriggered dynamic and biomimetic growth of chlorosomal self-aggregates, *J. Am. Chem. Soc.*, 141, 1207-1211, 2019.
6. ▲ *S. Shoji, Y. Nomura, *H. Tamiaki, Heterodimers of zinc and free-base chlorophyll derivatives co-assembled in biomimetic chlorosomal J-aggregates, *Photochem. Photobiol. Sci.*, 18, 555-562, 2019.
7. ▲ N. Funayama, *H. Tamiaki, Diels-Alder reactions of directly C³-dienylated chlorophyll derivatives, *Tetrahedron Lett.*, 60, 63-67, 2019.
8. ▲ *S. Shoji, *H. Tamiaki, Supramolecular light-harvesting antenna system by co-aggregates of zinc (bacterio)-chlorophyll-*a* derivatives with biomimetic chlorosomal self-assemblies, *Dyes Pigments*, 160, 514-518, 2019.
9. ▲ M. Teramura, J. Harada, *H. Tamiaki, In vitro demethoxycarbonylation of various chlorophyll analogs by a BciC enzyme, *Photosynth. Res.*, 139, 163-171, 2019.

10. ▲*[H. Tamiaki](#), T. Tatebe, Y. Kitagawa, Covalently linked dimer of chlorophyll-*a* derivative with an amide bond and its folded conformer, *Tetrahedron Lett.*, 59, 3120–3123, 2018.
11. ▲K. Ohashi, Y. Kinoshita, *[H. Tamiaki](#), Synthesis of chlorophyll-*a* derivatives possessing the 3-(2-acylethenyl) group by cross-aldol condensation and their optical properties, *Tetrahedron*, 74, 2703–2715, 2018.
12. ▲S. Matsubara, *[H. Tamiaki](#), Synthesis and self-aggregation of π -expanded chlorophyll derivatives to construct light-harvesting antenna models, *J. Org. Chem.*, 83, 4355–4364, 2018.
13. ▲*[H. Tamiaki](#), K. Nishihara, T. Tatebe, Y. Kitagawa, Cyclic triad of chlorophyll-*a* derivative and its folded conformer, *Chem. Lett.*, 47, 326–328, 2018.
14. ▲*S. Shoji, T. Ogawa, T. Hashishin, *[H. Tamiaki](#), Self-assemblies of zinc bacteriochlorophyll-*d* analogues having amide, ester and urea groups as substituents at 17-position and observation of lamellar supramolecular nanostructures, *ChemPhysChem*, 19, 913–920, 2018.
15. ▲*J. Harada, Y. Shibata, M. Teramura, T. Mizoguchi, Y. Kinoshita, K. Yamamoto, *[H. Tamiaki](#), *In vivo* energy transfer from bacteriochlorophyll *c*, *d*, *e*, or *f* to bacteriochlorophyll *a* in wild-type and mutant cells of the green sulfur bacterium *Chlorobaculum limnaeum*, *ChemPhotoChem*, 2, 190–195, 2018.
16. ▲*T. Mizoguchi, Y. Kinoshita, J. Harada, S. Ogasawara, *[H. Tamiaki](#), Light-dependent accumulation of new bacteriochlorophyll-*e* bearing a vinyl group at the 8-position in the green sulfur bacterium *Chlorobaculum limnaeum*, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 358, 356–361, 2018.

研究項目 B 先端理論・計測による天然・人工光合成系の共通機構の解明

B01 (計画・橋本) 計 13 件 (査読有 13 件、査読無 0 件)

1. ◎▲R. Miyasato, M. Fujiwara, H. Sato, T. Yano, *[H. Hashimoto](#), Particle size effects of tetrahedron-shaped Ag₃PO₄ photocatalyst on water-oxidation activity and carrier recombination dynamics, *Chem. Phys. Lett.: X*, 2, 100023, 2019.
2. ◎▲C. Uragami, K. Saito, M. Yoshizawa, P. Molnár, *[H. Hashimoto](#), Unified analysis of optical absorption spectra of carotenoids based on a stochastic model, *Arch. Biochem. Biophys.*, 650, 49–58, 2019.
3. ◎▲R. Miyasato, M. Fujiwara, H. Sato, T. Yano, *[H. Hashimoto](#), Correlation between surface carrier dynamics and water oxidation activity of commercially available rutile-type TiO₂ powders, *Chem. Phys. Lett.*, 712, 123–127, 2018.
4. ◎▲R. Miyasato, H. Sato, T. Yano, M. Fujiwara, *[H. Hashimoto](#), Surface and bulk carrier recombination dynamics of rutile type TiO₂ powder as revealed by sub-ns time-resolved diffuse reflection spectroscopy, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 358, 452–458, 2018.
5. ◎▲*D. Kosumi, T. Nishiguchi, Y. Amao, R.J. Cogdell, *[H. Hashimoto](#), Singlet and triplet excited states dynamics of photosynthetic pigment chlorophyll *a* investigated by sub-nanosecond pump-probe spectroscopy, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 358, 374–378, 2018.
6. ◎▲*R.J. Cogdell, A.T. Gardiner, N. Yukihiro, *[H. Hashimoto](#), Solar fuels and inspiration from photosynthesis, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 353, 645–653, 2018.
7. ▲Y. Sera, T. Horibe, K. Isobe, E. Yamashita, *[H. Hashimoto](#), Synthesis of amorphous Fe₂O₃/RGO composite and its application to photoinduced hydrogen evolution, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 353, 631–638, 2018.
8. ◎▲K. Kawamoto, Y. Tamiya, T. Storr, R.J. Cogdell, I. Kinoshita, *[H. Hashimoto](#), Disentangling the ¹MLCT transition of [Ru(bpy)₃]²⁺ by Stark absorption spectroscopy, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 353, 618–624, 2018.
9. ▲*[H. Hashimoto](#), C. Uragami, N. Yukihiro, A.T. Gardiner, R.J. Cogdell, Understanding/unravelling carotenoid excited singlet states, *J. R. Soc. Interface*, 15, 20180026, 2018.
10. ▲*N. T. Phuc, [A. Ishizaki](#), Control of quantum dynamics of electron transfer in molecular loop structures: Spontaneous breaking of chiral symmetry under strong decoherence, *Phys. Rev. B*, 99, 064301, 2018.
11. ◎▲Y. Fujihashi, M. Higashi, *[A. Ishizaki](#), Intramolecular vibrations complement the robustness of primary charge separation in a dimer model of the photosystem II reaction center, *J. Phys. Chem. Lett.*, 9, 4921–4929, 2018.
12. ◎▲A. Kato, *[A. Ishizaki](#), Non-Markovian quantum-classical ratchet for ultrafast long-range electron-hole separation in condensed phase, *Phys Rev. Lett.*, 121, 026001, 2018.
13. ▲*N. T. Phuc, [A. Ishizaki](#), Control of excitation energy transfer in condensed phase molecular systems by Floquet engineering, *J. Phys. Chem. Lett.*, 9, 1243–1248, 2018.

B02 (計画・野澤) 計 12 件 (査読有 12 件、査読無 0 件)

1. ◎A. Koide, Y. Uemura, D. Kido, Y. Wakisaka, S. Takakusagi, B. Ohtani, Y. Niwa, [S. Nozawa](#), *T. Yokoyama, *K. Asakura, *et al.*, Photoinduced anisotropic distortion as the electron trapping site of tungsten trioxide by ultrafast W L₁-edge X-ray absorption spectroscopy with full potential multiple scattering calculations, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, in press, 2019.
2. ◎▲K. Watanabe, A. Iwase, [S. Nozawa](#), [S. Adachi](#), and A. Kudo*, Effects of coapplication of Rh-doping and Ag-substitution on the band structure of Li₂TiO₃ and the photocatalytic property, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, in press, 2019.
3. ◎▲T. Kanazawa, [S. Nozawa](#), D. Lu, K. *Maeda, Structure and photocatalytic activity of PdCrO_x cocatalyst on SrTiO₃ for overall water splitting, *Catalysts*, 9, 59, 2019.

4. ©M. Kaneko, M. Fujii, T. Hisatomi, K. Yamashita, *K. Domen, Regression model for stabilization energies associated with anion ordering in perovskite-type oxynitrides, *J. Energy Chem.*, 36, 7-14, 2019.
5. ©▲M. Kaneko, K. Mishima, *K. Yamashita, First-principles study on visible light absorption of defected SrNbO₃, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 375, 175-180, 2019.
6. ©*K. Maeda, D. An, C. S. K. Ranasinghe, T. Uchiyama, R. Kuriki, T. Kanazawa, D. Lu, S. Nozawa, A. Yamakata, Y. Uchimoto, O. Ishitani, Visible-light CO₂ reduction over a ruthenium(II)-complex/C₃N₄ hybrid photocatalyst: the promotional effect of silver species, *J. Mater. Chem. A*, 6, 9708-9715, 2018.
7. ©A. Miyoshi, J. J. M. Vequizo, S. Nishioka, Y. Kato, M. Yamamoto, S. Yamashita, T. Yokoi, A. Iwase, S. Nozawa, A. Yamakata, T. Yoshida, K. Kimoto, A. Kudoh, K. *Maeda, Nitrogen/fluorine-codoped rutile titania as a stable oxygen-evolution photocatalyst for solar-driven Z-scheme water splitting, *Sustainable Energy Fuels*, 2, 2025-2035, 2018.
8. ©A. Iwase, S. Nozawa, S. Adachi, *A Kudo, Preparation of Mo- and W-doped BiVO₄ fine particles prepared by an aqueous route for photocatalytic and photoelectrochemical O₂ evolution, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 353, 284, 2018.
9. ©*T. Kojima, F. Ogishima, T. Nishibu, H. Kotani, T. Ishizuka, T. Okajima, S. Nozawa, Y. Shiota, K. Yoshizawa, H. Ohtsu, M. Kawano, T. Shiga, and H. Oshio, Intermediate-Spin Iron(III) complexes having a redox-noninnocent macrocyclic tetraamido ligand, *Inorg. Chem.*, 57 9683-9695, 2017.

研究項目 C 人工光合成系の開発

C01 (計画・阿部) 計 52 件 (査読有 49 件、査読無 3 件)

1. ▲C. D. Windle, H. Kumagai, M. Higashi, R. Brisse, S. Bold, B. Joussetme, M. C-Kerlidou, K. Maeda, *R. Abe, *O. Ishitani, *V. Artero, Earth-abundant molecular Z-scheme photoelectrochemical cell for overall water splitting, *J. Am. Chem. Soc.*, 査読有, in press, 2019.
2. ▲A. Nakada, M. Higashi, T. Kimura, H. Suzuki, D. Kat A. Nakada, M. Higashi, T. Kimura, H. Suzuki, D. Kato, H. Okajima, T. Yamamoto, A. Saeki, H. Kageyama, *R. Abe, Band engineering of double-layered Sillén–Aurivillius perovskite oxychlorides for visible-light-driven water splitting, *Chem. Mater.*, 査読有, in press, 2019 (cover art).
3. ©▲Y. Miseki, *K. Sayama, Photocatalytic water splitting for solar hydrogen production using the carbonate effect and the Z-scheme reaction, *Adv. Energy Material*, 査読有, in press, 2019.
4. ▲K. Ogawa, A. Nakada, H. Suzuki, O. Tomita, M. Higashi, A. Saeki, H. Kageyama, *R. Abe, Flux synthesis of layered oxyhalide Bi₄NbO₈Cl photocatalyst for efficient Z-scheme water splitting under visible light, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 査読有, 11, 5642-5650, 2019.
5. ▲Z. Huang, Y. Miseki, *K. Sayama, Solar-light-driven photocatalytic production of peroxydisulfate over noble-metal loaded WO₃, *Chem. Commun.*, 査読有, 55, 3813-3816, 2019.
6. ©▲Z. N. Zahran, Y. Tsubonouchi, E. A. Mohamed, *M. Yagi, Recent advances in the development of molecular catalyst-based anodes for water oxidation toward artificial photosynthesis, *ChemSusChem*, 査読有, 12, 1775-1793, 2019.
7. ▲F. Kuttassery, A. Sebastian, S. Mathew, H. Tachibana, *H. Inoue, Promotive effect of bicarbonate ion on two-electron water oxidation to form H₂O₂ catalyzed by aluminum porphyrins, *ChemSusChem*, 査読有, 12, 1939-1948, 2019.
8. ▲H. Matsuoka, M. Higashi, A. Nakada, O. Tomita, *R. Abe, Enhanced H₂ evolution on ZnIn₂S₄ photocatalyst under visible light by surface modification with metal cyanoferrates, *Chem. Lett.*, 査読有, 47, 941-944, 2018 (cover art).
9. ▲Y. Wang, H. Suzuki, J. Xie, O. Tomita, D. J. Martin, M. Higashi, D. Kong, *R. Abe, *J. Tang, Mimicking natural photosynthesis: Solar to renewable H₂ fuel synthesis by Z-scheme water splitting systems, *Chem. Rev.*, 査読有, 118, 5201-5241, 2018.
10. ▲Y. Iwase, O. Tomita, H. Naito, M. Higashi, *R. Abe, Molybdenum-substituted polyoxometalate as stable shuttle redox mediator for visible light driven Z-scheme water splitting system, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 査読有, 356, 347-354, 2018
11. ▲*K. Sayama, Production of high-value-added chemicals on oxide semiconductor photoanodes under visible light for solar chemical-conversion processes, *ACS Energy Lett.*, 査読有, 3-5, 1093-1101, 2018.
12. ▲S. Nybin Remello, F. Kuttassery, S. Mathew, A. Thomas, D. Yamamoto, Y. Nabetani, K. Sano, H. Tachibana, *H. Inoue, Two-electron oxidation of water to form hydrogen peroxide catalysed by silicon-porphyrins, *Sustainable Energy Fuels*, 査読有, 2, 1966-1973, 2018.
13. ©▲R. Takeuchi, T. Sato, K. Tanaka, K. Aiso, D. Chandra, K. Saito, T. Yui, *M. Yagi, Superior inorganic ion cofactors of tetraborate species attaining highly efficient heterogeneous electrocatalysis for water oxidation on cobalt oxyhydroxide nanoparticles, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 査読有, 9, 36955-36961, 2017.
14. ©▲M. Hirahara, S. Nagai, K. Takahashi, S. Watabe, T. Sato, K. Saito, T. Yui, Y. Umemura, *M. Yagi, Mechanistic insight into reversible core structural changes of μ -hydroxo dinuclear ruthenium(II) complexes with a 2,8-di(2-pyridyl)-1,9,10-anthryridine backbone prior to water oxidation catalysis, *Inorg. Chem.*, 査読有, 56, 10235-10246, 2017.
15. ▲F. Kuttassery, S. Mathew, S. Sagawa, S. N. Remello, A. Thomas, D. Yamamoto, S. Onuki, Y. Nabetani, H. Tachibana, *H. Inoue, One electron-initiated two-electron oxidation of water by aluminum porphyrins with earth's most abundant metal, *ChemSusChem.*, 査読有, 10, 1905-1915, 2017.

C02 (計画・工藤) 計 20 件 (査読有 16 件、査読無 4 件)

1. ▲Y. Tamaki, K. Tokuda, Y. Yamazaki, D. Saito, Y. Ueda, *O. Ishitani, Ruthenium picolinate complex as a redox photosensitizer with wide-band absorption, *Frontiers in Chemistry*, 査読有, in press, 2019.
2. ▲*A. Kudo, S. Yoshino, T. Tsuchiya, Y. Udagawa, Y. Takahashi, M. Yamaguchi, I. Ogasawara, H. Matsumoto and A. Iwase, Z-scheme photocatalyst systems employing Rh- and Ir-doped metal oxide materials for water splitting under visible light irradiation, *Faraday Discussions*, 査読有, in press, 2019.
3. ◎K. Watanabe, A. Iwase, S. Nozawa, S. Adachi, *A. Kudo, Effects of coapplication of Rh-doping and Ag-substitution on the band structure of Li_2TiO_3 and the photocatalytic property, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 査読有, 7, 9881-9887, 2019.
4. ▲D. Ghosh, H. Takeda, D. Fabry, Y. Tamaki, *O. Ishitani, A new supramolecular photocatalyst with a Rh(III)-complex catalyst unit for CO_2 reduction, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 査読有, 7, 2648-2657, 2019.
5. ▲H. Koizumi, H. Chiba, A. Sugihara, M. Iwamura, *K. Nozaki, *O. Ishitani, CO_2 capture by Mn(I) and Re(I) complexes with a deprotonated triethanolamine ligand, *Chem. Sci.*, 査読有, 10, 3080-3088, 2019.
6. ▲R. Kamata, H. Kumagai, Y. Yamazaki, G. Sahara, *O. Ishitani, Photoelectrochemical CO_2 reduction using a Ru(II)-Re(I) supramolecular photocatalyst connected to a vinyl polymer on a NiO electrode, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 査読有, 11, 5632-5641, 2019.
7. ◎*S. Ardo, *D. F. Rivas, *M. A. Modestino, *V. S. Greiving, A. Kudo, et al., Pathways to electrochemical solar-hydrogen technologies, *Energy Environ. Sci.*, 査読有, 11, 2768-2783, 2018.
8. ◎▲*S. Ikeda, Y. Tanaka, T. Kawaguchi, S. Fujikawa, T. Harada, T. Takayama, A. Iwase, A. Kudo, Photoelectrochemical reduction of CO_2 to CO using a CuGaS_2 thin-film photocathode prepared by a spray pyrolysis method, *Chem. Lett.*, 査読有, 47, 1424-1427, 2018.
9. *T. M. Suzuki, S. Yoshino, T. Takayama, A. Iwase, *A. Kudo, T. Morikawa, Z-Schematic and visible-light-driven CO_2 reduction using H_2O as an electron donor by a particulate mixture of a Ru-complex/ $(\text{CuGa})_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}_2$ hybrid catalyst, BiVO_4 and an electron mediator, *Chem. Commun.*, 査読有, 54, 10199-10202, 2018.
10. F. Kuttassery, D. Yamamoto, S. Mathew, S. N. Remello, A. Thomas, Y. Nabetani, A. Iwase, A. Kudo, H. Tachibana, *H. Inoue, Photochemical hydrogen evolution on metal ion surface-grafted TiO_2 - particles prepared by sol/gel method without calcination, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 査読有, 358, 386-394, 2018.
11. ▲T. Takayama, H. Nakanishi, M. Matsui, A. Iwase, *A. Kudo, Photocatalytic CO_2 reduction using water as an electron donor over Ag-loaded metal oxide photocatalysts consisting of several polyhedra of Ti^{4+} , Zr^{4+} , and Ta^{5+} , *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 査読有, 358, 416-421, 2018.
12. ▲Y. Yamazaki, *O. Ishitani, Synthesis of Os(II)-Re(I)-Ru(II) hetero-trinuclear complexes and their photophysical properties and photocatalytic abilities, 査読有, *Chem. Sci.*, 1031-1041, 2018.
13. ▲Y. Kuramochi, *O. Ishitani, *H. Ishida, Reaction mechanisms of catalytic photochemical CO_2 reduction using Re(I) and Ru(II) complexes, 査読有, *Coord. Chem. Rev.*, 73, 333-356, 2018.

公募班 計 52 件 (査読有 52 件、査読無 0 件)

1. ▲T. Hisatomi, *K. Domen, Reaction systems for solar hydrogen production via water splitting with particulate semiconductor photocatalysts, *Nature Catalysis*, 2, 387-399, 2019.
2. ▲K. Koshiba, K. Yamauchi, *K. Sakai, Consecutive ligand-based PCET processes affording a doubly reduced nickel pyrazinedithiolate which transforms into a metal hydride required to evolve H_2 , *Dalton Transactions*, 48, 635-640, 2019.
3. ▲K. Kawashima, T. Takaoka, H. Kimura, K. Saito, *H. Ishikita, O_2 evolution and recovery of the water-oxidizing enzyme, *Nat. Commun.*, 9, 1247, 2018.

<ホームページ> : <http://photoenergy-conv.net/index.html>

<主催シンポジウム>

工藤昭彦, 日本学術会議公開シンポジウム「サステイナブルな社会に向けた科学技術と自然界での炭素・水素・酸素・窒素の循環の調和」において、「光合成と人工光合成」と題し講演を行った (2019年4月12日)。

<一般向けのアウトリーチ活動>

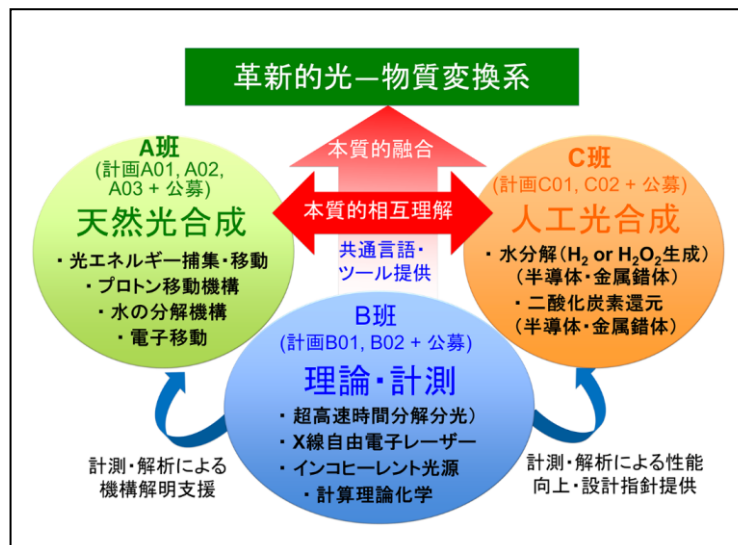
沈 建仁:「光合成水分解反応の仕組みー植物に学ぶ 光エネルギーの高効率利用」、日本科学未来館 (東京)、2017年7月2日 (みどりの学術賞受賞講演)

沈 建仁:「吸光と発光で開く先端基礎科学」第56回日本生物物理学会年会市民講演会 (岡山)、2018年9月16日

6. 研究組織（公募研究を含む）と各研究項目の連携状況（2ページ以内）

領域内の計画研究及び公募研究を含んだ研究組織と領域において設定している各研究項目との関係を記述し、研究組織間の連携状況について組織図や図表などを用いて具体的かつ明確に記述してください。

本領域では、天然光合成系の原理解明と人工光合成システムの開発、そして両分野の融合により革新的な光-物質変換系の創製という目標を実現するため、生物学、生物物理学、分子生物学、有機・無機・合成・理論化学、先端光物理学・工学など各分野で優れた研究実績を有する研究者を結集し、真に異分野融合研究に適した研究組織になっていると言える。右図で示したように、天然光合成系の原理解明を中心とするA班、人工光合成系の開発を中心とするC班、および両分野を有機的につなぐために最先端の理論・高い空間分解能と時間分解能を持つ計測技術を導入したB班からなっている。それぞれの班に2-3班の計画研究をお設置するほか、計画研究でカバーできない領域は公募研究により推進する体制になっている。また、それぞれの班には班長1名をおき、班内全体の連携・協調や個別班会議の招集、班間の連携・共同研究に関する調整を行う。



領域全体の研究計画の策定・進捗状況の評価、領域会議や公開シンポジウムの招集などは総括班により行う。総括班はまた世界トップレベルの外部研究者を領域の評価委員やアドバイザーボードメンバーに招聘し、領域全体への助言を行っていただくことになっている。さらに総括班内に「領域内共同研究支援委員会」、「国内相互派遣支援委員会」、「国際相互派遣委員会」を設置し、公募研究メンバーを含めた領域全員からそれぞれの内容に合致する提案を募集し、総括班経費から支援する。

以上の体制によりこれまで領域全体の研究や領域内の共同研究が順調に進んでいると考えている。特に総括班経費からこれまで領域内共同研究を計27件支援し、各班内および班間で多数の融合・共同研究が進行している。以下に研究項目に沿っていくつかの領域内共同研究の内容や成果を紹介する。

天然光合成の機構解明では、**沈(A01班)**は**大友(A班公募)**と共同で好熱性光合成細菌由来反応中心-光捕集アンテナ複合体の構造と機能解析を行い、同複合体の構造や脂質分子の役割などを解明した(*PNAS*, 2017, *Nature* 2018, *BBA*, 2019)。また、**野口(A02班)**と共同で光化学系II(PSII)微結晶のS-状態遷移効率を赤外分光法で決定し、PSII水分解反応中間体の構造解析に重要な情報を提供した(*JPCL*, 2018)。山口(A01班)は、**庄司(A班公募)**と**磯部(A班公募)**と共同で、量子力学計算手法を用いてPSII水分解反応の各中間体の可能な構造や構造最適化を行った(*J. Chem. Theory Comput.*, 2019 他)。小澄(B班公募)は**神谷(A01班)**と共同で好熱性シアノバクテリア由来フィコビリソーム超複合体の構造・機能解明を行った。また、**大岡(B公募)**及び**浅井(C公募)**とそれぞれI型反応中心を持つヘリオバクテリア及び緑色硫黄細菌由来反応中心の機能解明を行った(2018年8月にカナダ・バンクーバーで開催された国際会議 *ISPR Conference on Microbial Photosynthesis* で発表)。

天然光合成系におけるエネルギーフローに関する実験・理論解析では、**橋本(B01班)**は**小澄(B班公募)**と共同で、サブナノ秒ポンプ-プローブ分光を用いてクロロフィルaの励起状態ダイナミクスを明らかにした(*J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 2018)。また、**大岡(B班公募)**と共同で、ヘリオバクテリアの光合成膜・反応中心に関するサブナノ秒ポンプ-プローブ分光測定を開始した。天然光合成の研究で培った先端計測の技術を人工系に拡張するために、**橋本(B01班)**は**民秋(A03班)**と共同で、クロロフィル誘導体の時間相関単一光子計測とサブナノ秒ポンプ-プローブ分光計測を開始し、興味深い研究成果を得ている(2019年7月に

米国・コロラド大学で開催予定の ICP2019 にて国際会議発表予定)。また、橋本(B01 班)は、フェムト秒～サブミリ秒時間分解拡散反射分光計測装置を開発し、半導体光触媒のキャリアダイナミクス解析を行うことを実現した(*J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 2018; *Chem. Phys. Lett.*, 2018; *Chem. Phys. Lett. X*, 2019)。この研究手法を今後、C 班が開発した、分子系および半導体光触媒に適用していくことを計画している。

人工光合成系の開発においては、工藤(C02 班)が開発した Rh ドーピングした Ag 置換 Li₂TiO₃ 光触媒の可視光応答に寄与している Rh ドーパントについて、野澤(B02 班)が得意とする放射光を利用した XAFS によりその化学状態を明らかにした(*ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2019)。石谷(C02 班)と阿部(C01 班)、さらに CEA Grenoble の Dr. Vincent Artero の共同研究により、水素生成用分子フォトカソードと半導体フォトアノードを組み合わせた「分子-半導体ハイブリッド水分分解系」を開発し、これまで報告されてきた貴金属を使用しない分子光触媒系水分分解系の中では、最も高い太陽光-水素変換効率を達成した(*J. Am. Chem. Soc.*, 2019)。また、村上(B 班公募)が得意とする二重励起赤外光音響分光法を用いて、工藤(C02 班)が開発した種々の可視光応答性金属酸化物光触媒に対して励起光照射下での赤外吸収を観測しトラップ準位の計測を行った結果、ドーパントに由来するシグナルが観測された(学会発表予定)。この解析を進めることにより、活性を支配する因子を明らかにできると期待される。工藤(C02 班)が開発した 800nm までの可視光を利用できるサルバナイト構造を持つ Cu₃VS₄ 光触媒のおおよそのバンド構造はわかっていたが、そのエネルギーレベルはわかっていなかった。そこで山下(B01 班)が得意とする計算化学を活用することにより、そのエネルギーレベルを見積もることができた。石谷(C02 班)と野澤(B02 班)は、時間分解 XAFS 測定により、分子光触媒の光励起状態と、その後続過程に関する共同研究を行っており、反応メカニズムの解明が期待される。池田(C 班公募)は、得意とする薄膜製造法(スプレー噴霧熱分解法)を用いて、工藤(C02 班)が見いだした CuGaS₂ 光触媒を薄膜光カソード化したものが、可視光照射下での CO₂ の CO への還元反応に活性を示すことを見いだした(*Chem. Lett.*, 2018)。恩田(B 班公募)は独自開発した時間分解赤外分光装置を用い、石谷(C02 班)と共同で CO₂ 光還元反応に用いる Ru-Re 超分子触媒における電子移動機構の詳細な解明を行った(*Inorg Chem.*, *in revision*)、さらに同反応に用いる安価な銅錯体を用いた光増感剤の励起状態構造と機能の解明を行った。また、同装置を利用し、船橋(A 班公募)と共同で人工光合成に光増感剤や触媒として利用される金属錯体のナノ空間への閉じ込め効果の解析を行い、八木(C01 班)との共同で水の酸化触媒に用いられる金属錯体の光励起過程の解明、民秋(A03 班)との共同では光合成の光阻害の制御に関するクロロフィルの光励起初期過程の解明を行った。

人工光合成系構築において最大のボトルネック課題の一つである「水分子から可視光を用いて如何にして電子を取るか?」を解決突破するために、井上(C01 班)が独自に見いだした金属ポルフィリンなどの分子触媒による水分子の酸化反応、2 電子酸化による過酸化水素生成反応系と、「水分子から取り出した電子を不可逆的に伝達し効率よい水素発生を達成する」ため、工藤(C02 班)が先導してきた効率の良い水素発生半導体光触媒系の両者を融合し新規人工光合成系の構築に成功した(論文投稿中)。

天然光合成と人工光合成との融合に関する共同研究として、石谷(C02 班)と神谷(A01 班)は「光合成 PSII と分子光触媒のハイブリッド化」において、酸素発生の高い光触媒機能を有する天然光合成膜タンパク質光化学系 II(PSII)と CO₂ 還元超分子光触媒を複合化した天然-人工ハイブリッド系の構築を目指した基礎研究をスタートした。神谷(A01 班)は、天尾(C 班公募)とギ酸脱水素酵素-ビオローゲン類複合体の結晶構造解析を目指して共同研究を開始した。工藤(C02 班)-民秋(A03 班)-阿部(C01 班)は、「アンテナ超分子と半導体光触媒との連関」に関する共同研究を計画している。

以上のように各班内、班間で多数の共同研究が行われており、多くの共同・融合論文を発表するなど、各研究項目間の連携が順調に進んでいると言える。特に先端的な理論・計測技術を取り入れた B 班と、天然光合成系の原理解明を中心とする A 班、及び人工光合成系の開発において、様々な人工触媒の作用機構研究を行う C 班メンバーとの間では、連携が比較的容易であり、多数の共同研究が行われてきた。残りの研究期間中では、これまでの共同研究をもとに、天然光合成・人工光合成系間の連携を一層強化し、領域全体の一層の発展、成果創出を促したい。

7. 若手研究者の育成に係る取組状況（1 ページ以内）

領域内の若手研究者の育成に係る取組状況について記述してください。

若手研究者の育成は本領域が掲げる重要目標の一つである。領域としてこれまで若手の研究会として、2017 年若手研究者育成シンポジウム（平成 29 年 12 月 5-6 日）、及び第一回「ソフトクリスタル・革新的光-物質変換」合同若手研究者育成シンポジウム（平成 30 年 11 月 7-8 日）の開催を支援したほか、各研究グループで若手研究者の育成に積極的に取り組んでいる。以下これまでの 2 年間各研究グループで行った主な若手研究者の育成状況を記す。

A01 班では、研究代表者（沈）のグループで雇用していた博士研究員（特任助教）の一人が、大友(A 班公募)との共同研究により光合成細菌反応中心と光捕集アンテナ複合体の高分解能結晶構造解析に成功し、成果を Nature 誌(2018)に発表し、2019 年初めに中国科学院で PI の職を得て、独立の研究グループを主宰することになった。

A02 班では、研究分担者（杉浦）のグループに所属する大学院生 2 名を、フランス CEA/Saclay の Boussac 主席研究員の研究室に 1 週間派遣し、部位特異的変異を施した光化学系 II の特定の分子構造の変化、および、エナジェティクスの変化について測定を行い、これまでに得られている別の測定結果を合わせて十分なディスカッションを行い、これらの結果を 2 報の査読付き論文にまとめて発表した。2 名の大学院生の内の 1 名は、得られた成果を博士論文の一部としてまとめることができた。

A03 班では、研究代表者（民秋）のグループに所属する大学院生 1 名を、中国・吉林大学に約 1 か月間派遣し、クロロフィル誘導体の固体状態における機能発現（特に全固体型太陽電池への展開）に関する共同研究を行い、その成果によって博士論文をまとめることができた。学位取得後にその大学院生は、スウェーデン王立工科大学で博士研究員に採用されて、常勤研究職を目指して現在研究を続けている。また、研究代表者のグループに所属する博士研究員 1 名は、ドイツ・ウルツブルグ大学に約 2 か月間留学し、クロロフィル化合物の自己集積に関する共同研究を行い、その研究成果を国際会議で発表を行った。また、その内容を現在論文としてまとめているところである。当該博士研究員は、このような研究成果に基づき北大での任期付き研究職を得て、国内外の研究機関での新たな常勤職の獲得を目指している。なお、この留学の帰国時に、カナダ・トロント大学を訪問して招待講演を行い、人工光合成に展開可能な共同研究を開始することになったことを付記する。

B01 班では、今年 1 月に沖縄で開催した班会議に、研究代表者（橋本）のグループに所属する博士研究員を参加させ、活発な研究討論を促した。なお、本博士研究員は、橋本の所属する大学（関西学院大学）において、本年 4 月より専任講師（任期付き）として採用され、橋本と共に本新学術領域研究に関する研究に継続して連携参画している。

B02 班では、C02 班と共同研究を進めている人工光合成材料の X 線分光を用いた化学状態分析において、工藤研、石谷研の学生と共に実験を行っており、すでに学生単独でも、放射光 X 線実験の実施、および測定データの解析が行えるようになった。また、XFEL において A01 班と共同研究を展開している X 線回折と X 線発光の同時計測装置の開発においても、海外共同研究者である Tae Kyu Kim 教授の博士課程の学生を参加させ、開発の基礎知識、測定・解析方法について指導を行っている。

C02 班では、研究代表者（工藤）の博士課程の大学院生 1 名を、カリフォルニア大学アーバイン校の Ardo 教授の研究室に 1 ヶ月派遣し、人工光合成型金属酸化物光触媒の原子レベルでの構造解析に関する国際共同研究を行った。

公募 B 班員の大岡グループに所属する大学院生 1 名が、公募 B 班員の小澄の研究室に短期滞在し、自身によって調製したヘリオバクテリア反応中心のエネルギー移動および電子伝達系における色素間エネルギー移動に関する研究を、小澄研所有のピコ秒発光装置を用いて行った。あわせてそのような分光装置の原理について学習し、そのような成果を学位論文の一部として現在まとめているところである。

8. 研究費の使用状況（設備の有効活用, 研究費の効果的使用を含む）（1 ページ以内）

領域研究を行う上で設備等（研究領域内で共有する設備・装置の購入・開発・運用・実験資料・資材の提供など）の活用状況や研究費の効果的使用について総括班研究課題の活動状況と併せて記述してください。

【設備の活用状況】

各計画班や公募班で購入した設備は、それぞれの班で実施する研究に活用するほか、一部は領域内共同研究に活用している。

総括班の経費は、後述する領域内共同研究、国際交流、領域会議の開催などに利用したほか、次のような共同設備の購入に利用し、領域内共有設備として活用している。

A01 班が作成した光化学系Ⅱ微結晶中の水分解反応の遷移効率を A02 班で顕微赤外分光法によって分析するため、赤外顕微鏡を購入し、赤外分光光度計に取り付けて利用している。光合成細菌を単一セルで取扱い、その分光を行うという領域内共同研究（A03-B01 班）のために、平成 29 年度にマニピュレーターを購入し、立命館大学の顕微鏡に付帯した。あわせてこの共同研究における、光合成細菌の初期過程器官内における色素分子を含む構成分子の分析のために、高速液体クロマトグラフを平成 30 年度に購入し、活用している。また、半導体および分子系のエネルギーレベルの簡便な解析のために、平成 29 年度にイオン化エネルギー測定装置を購入して京都大学に設置し、領域内の使用希望者に開放しており、すでに本測定データに基づく論文が多数公表済みである。B01, B02 などで行っている様々な光源由来光子の質・量を計測するため、光子相関計測システムを購入し、共同利用に供している。

【総括班の活動状況】

総括班経費は、上記の共有設備購入のほか、領域内共同研究の支援に活用した。これまで計 27 件（平成 29 年度：7 件；平成 30 年度 20 件）の領域内共同研究に、1 件当たり 50 万円の経費を支援した。また、若手研究者の領域内相互派遣・国際派遣、海外著名研究者の招聘のために必要な経費を支援した。これまで、若手研究者の領域内相互派遣を 1 件、海外派遣を 3 件支援し、海外から若手研究者を 1 名招聘した。また、著名な研究者の英国・グラスゴー大 Cogdell 教授とフランス・パリ-サクレ大 Remita 教授を招聘し、当領域メンバーらと共同研究の打ち合わせや研究指導を行った。

さらに領域会議、領域公開シンポジウムの開催による領域内情報交換・成果発表、及び日本蛋白質科学会、生物物理学会など関連学会における様々な共催シンポジウム・研究会、若手研究者交流会の開催による領域外への成果発信に活用した。

また、当領域のグループに関わる若手研究者が主体となって、2017 年若手研究者育成シンポジウム（平成 29 年 12 月 5-6 日）、及び第一回「ソフトクリスタル・革新的光-物質変換」合同若手研究者育成シンポジウム（平成 30 年 11 月 7-8 日）が開催されたが、これらを資金面で支援した。

9. 総括班評価者による評価（2ページ以内）

総括班評価者による評価体制や研究領域に対する評価コメントを記述してください。

堂免 一成（東京大学・特任教授, 信州大学・教授）

本研究領域は、自然界の光合成の機構を解明するグループと人工光合成を目指すグループ、さらにそれらの橋渡しの役割を担う分光学的・理論的な解明を行うグループから構成されている。当初、自然界の光合成と人工光合成では大きなギャップがあり一つの学術研究領域としてうまく機能するか、やや危惧した面もあった。しかし、班会議や領域全体会議を定期的で開催して、共同研究もいくつか始まっており両者の融合が行われつつあると感じる。また、年に1回開催される公開シンポジウムでは、企業を始めとした班員以外の参加もあり、本領域研究の成果発信や啓発活動が効率よくなされている。個別の研究成果としては、沈領域代表をはじめとした班員が、Science、Nature系、PNASといったハイ・インパクトジャーナルにいくつも論文を掲載していることから、レベルの高い研究が展開されていると判断する。今後さらに研究レベルを高め、世界に先駆けた「光合成の機構の解明」や「実用レベルの人工光合成系の開発」などが行われることに期待したい。

腰原 伸也（東京工業大学・教授）

1. 本領域の意義と現状：天然光合成（A班）、人工光合成研究（C班）ともに、最先端の理論・計測技術により電子状態ダイナミクスと構造ダイナミクスの関連の検討を可能にし、新規な人工光合成系の提案につながる情報が得られる段階になりつつある。この試料合成・開拓で日本が世界をリードしており、このリードのさらなる発展を新学術が駆動している。
2. 本領域の学術的役割：この状況を活かして従来、対象物質系やその利用目的の大きな違いから研究枠がばらばらであった、天然光合成系と人工光合成系を、近年発展してきた物理化学的測定手段が共通項を系統的に見出す形でつなぐ世界で初めての試み（B班）を率いているのがこの新学術であり、実際に成果を上げつつある。
3. 本領域への期待：膨大な物理データの解析、量子過程解析を理論家と協力して観測技術の開発に繰り込む（B班）ことで、天然光合成系のメカニズム解析、人工光合成の性能向上につなげ、試料面での日本のリーダーシップを深化させる重要な任務を本新学術は果たしつつある。それにとどまらず、なぜ光エネルギー利用を自然が進化の過程でここまで発展させたのか、また背後にある複雑系の非平衡応答という、基礎科学の大問題にどこまで、この斬新な分野形成の試みで肉薄できるか、今後の基礎科学の方向性を占う重要な分野として発展が期待される。

佐藤 公行（岡山大学・名誉教授）

「天然光合成」の詳細な仕組みの解明と、明らかにされる基本原理に基づき生物の反応系を大幅に凌ぐ人工的な光-物質変換系（人工光合成）を創製しようとするのが本領域研究の目標である。本研究には、先行して行われた領域研究「人工光合成」の成果が十分に引き継がれ、研究目的に沿った極めて多彩な挑戦的研究が包含されており、一部では既に生物系を凌ぐ光エネルギーと物質の変換系の構築に成功している。しかし、これらの萌芽的な研究が真に有効な太陽光人工利用系として仕上げられるためには、安定したシステムの構築に向けての更なる改良が求められていると思う。生物から学んだ可視光利用系としては、古典的な「二つ光化学反応系の連結」・「集光アンテナの構築」などの原理が、人工系構築において随所で有効に活用されているのが見受けられる。しかし、本領域の「学理から絞り出された根本原理」の人工系への応用という視点で見ると、研究の展開は今後の課題として残されていると言える。生物のシステムでは、系の構築（自己集合）・環境変動に合わせた多層的な機能調節・役割を終えた系のリサイクルなどの仕組みが仕組まれており、自己完結型のシステムとして機能している。今後、最終的には、人工系の構築においてもこのような機能の付与が課題となるものと予想される。

最近では、「人工光合成」は内閣総理大臣の政策提言の中でも口にされる言葉となっており、その実現への社会的な期待は非常に大きい。このような期待に応えようとする本領域研究に対しても大きな期待が寄せられている。全体として、各分野（班）間の交流は盛んにおこなわれており、後半に向けて大きな成果が得られると期待できる。多数の個性豊かな人工系についての研究が、目標に向けて集約されて行く段階もあるのかとも期待している。

伊藤繁（名古屋大学・名誉教授）

本領域は、「天然・人工光合成」における「可視光水分解機構」「光エネルギー捕集・伝達」「水素発生」などの作動原理の原子レベルでの解明を、着実・組織的に進め画期的な成果をあげている。天然光合成研究では、新たな高精度構造解析手法と光反応技術を駆使して「酸素発生反応中間状態の原子レベルでの構造変化と移動過程」を世界に先駆けて明らかにし、物理・化学・理論面から組織的に研究し世界をリードした。人工系でも高効率な水分解、水素発生システムを構築し、原子レベルでの理解と応用を進めつつある。光エネルギー捕獲・利用・伝達についても新現象の発見、新たな天然・人工ハイブリッド系の構築、理論開発などを進めた。天然・人工双方にまたがる多様な対象について、分野を超えた協力体制と連携が構築された。原子レベルでの先端研究を可能にする新時代の学術領域が作り出され、エネルギー問題解決に向けて研究が進められている。

榎並勲（東京理科大学・名誉教授）

本新学術領域には、A班「天然光合成の機構解明」、B班「最先端の理論研究と測定技術の導入」とC班「人工光合成の開発」の3分野がある。領域の大きな目標は、これまで独自に発展してきた上記3分野を融合させることにより、これまでの研究分野をさらに発展させるとともに新しい研究開発に取り組み、太陽光エネルギー利用の実用化を目指すことである。そのため、以下に示す5つの試みが行われてきた。①公募研究代表者も加えて、各班全員の情報、設備、特徴などを備えた名簿を作成し、各研究者の得意とするサンプル作成や測定法などを記入することにより、異分野間の共同研究の推進を図った。②年2回の合同班会議と公開シンポジウムを開催した。特に合同班会議は合宿形式をとることにより、異分野の研究者間の交流を図った。③A、B、C班の領域内共同研究の募集を行い、現在20件の共同研究が進行中である。④若手研究者を異分野研究室へ派遣することにより、異分野の実験技術や考え方を直に学ぶことを可能にした。⑤定期的に各研究代表者による研究紹介を主とし

たニュースレターを発刊した。これらの試みにより、3分野間の研究者の密なるコミュニケーションと共同研究を推進し、3分野の融合による新分野の開発を手掛けようとした試みに対して高く評価する。

伊藤 攻（東北大学・名誉教授）、高木克彦（名古屋大学・名誉教授）

本新学術研究では「天然光合成グループ」と「人工光合成グループ」、さらに「光合成系におけるエネルギーフローに関する研究するグループ」の3つの側面からアプローチするように構成されている。各グループ独自の特徴を活かしつつ、互いの融合をはかるため、多くの共同研究が計画され、実行に移されつつあり、すでに幾つかの共同研究で新しい成果を上げている。特に、天然の光合成で解明された水からの電子汲み上げ機構や可視光の有効利用法である Z-スキームを人工光合成へ拡張し、人工光合成を可能にする研究が活発に行われていることで、天然光合成グループと人工光合成グループの交流が活発になっている点は高く評価できる。また、「光合成系における光エネルギーの流れを解明するグループ」は、天然光合成系における多光子吸収・多段階反応の協奏的過程をシンクロナイズさせて光合成を高効率化させることの重要性を認識し、具体的研究を着手している。さらに、クロロフィル集合体における超高速の励起エネルギー移動の本質を理解し、光デバイスへ応用するために、コヒーレント光である極短パルスレーザー光を駆使した研究が計画され、普遍的な光-物質変換の方法論を確立しようとしている。以上、天然光合成と人工光合成の両者に対して革新的なアプローチを試みていることは高く評価できる。ただし、レーザー光を用いた測定理論と技術は未だ発展途上であり、他の光合成グループとの情報交換を密にし、研究の連携をすることが今後の課題と言えよう。

また、この期間に井上晴夫教授（C01 班研究分担者）が「人工光合成での顕著な研究成果」が認められて、光化学の分野で国際的に最も権威ある二年に一度の Porter Medal Award を受賞したことで、本新学術が国際的にも認められていることが裏付けられている。

南後守（大阪市立大学・特任教授）

「革新的光物質変換」の目標を実現するために、3つの計画研究班（A、B、C）を設置し、重点的に研究を推進していて順調な成果を得ている。また、これらの分野に関連する独創的な研究ならびに異分野融合を行っている若手研究者を公募で採択し、研究領域の活性化と異分野融合を意識した特色ある研究の展開に成功している。

特に、A01 班ならびに C 班では国際的に先陣を切る顕著な成果が認められている。分担研究員が充実しているこの両研究班が先陣を切って他の研究班も巻き込んだ異分野融合の研究を積極的に推進することが望まれる。そして、プロジェクトの目標である「植物などが行う天然光合成の作動原理を原子レベルで解明し、その原理を利用して、太陽光エネルギーの高効率変換・有用物質生産を目指した人工光合成システムの開発」の指針を示していただきたい。

徳丸克己（筑波大学・名誉教授）

本領域は、高効率光エネルギー捕集、水分解による水素生成および二酸化炭素の還元再資源化を目指して、結集している異分野間の研究者の研究交流も含めて、ほぼ着実な進展を遂げつつあるように見える。また、評価体制も国内外のこの分野の多くの第一人者から構成されている。

本領域は発足から約2年を経過したところであるが、とくに、領域代表の沈建仁教授らによる光合成で重要な役割を演ずるたんばく質複合体の3次元原子構造の解明、民秋均教授の自己集積性を賦与した一連のクロリンの創製、クラリベイト・アナリティクス(旧トムソン・ロイター IP & Science)の2018年版の高被引用論文著者である工藤昭彦教授および阿部竜教授らの、国際的に見て極めて高い性能をもつ無機半導体光触媒の創出による水の水素と酸素への完全光分解、それと連動する二酸化炭素の光還元系の構築、石谷治教授による高効率の二酸化炭素光還元系、さらに、以前から人工光合成の旗を掲げて、この分野を牽引してきた井上晴夫教授の光化学分野の顕著な賞であるポーター賞の受賞を始め、国際的に見て顕著な多くの成果が得られている。

朴 鐘震（韓国・高麗大学・教授）

本研究課題の主目的は、三つのグループ（生物光合成、計測、人工光合成）の共同作業によって新しい研究分野の創出と太陽光による水素発生または二酸化炭素還元を行う新規なまたは高効率な反応システムの提案であると理解している。参加者の研究業績は既に世界的トップクラスであるが、目的達成のためにはそれぞれのグループおよび各研究者は更なる高いレベルの成果を達成しなければならない。かなり困難な目標であるが、目的を達成する必要条件であろう。更には、生物光合成と人工光合成の間にはいかなる形態の共同作業が可能なのか、現時点では想像し難い気がしてならない。したがって、二つのグループ間で密な意思疎通とお互いの研究分野に対する理解の推進が欠かせないように思われる。すでにそのための努力が行われているので、残りの期間で素晴らしい研究がなされることを期待している。

Richard J. Cogdell（英国・グラスゴー大学・教授）

I am one of the external examiners of the project of "Innovations for Light-Energy Conversion (14LEC)" supported by JSPS KAKENHI (Scientific Research on Innovative Areas). I have been kept fully up to date on the progress of this project by Prof Hideki Hashimoto, a representative of the B-Group, following his visit to my laboratory in the University of Glasgow and my recent visit to his laboratory in Kwansai Gakuin University. I have looked at the published output of each independent researcher and the three groups as a whole. These details are collated on the project's web page. So far, the outputs are excellent, both in terms of quality and amount. However, as the project matures, I would like to see some future papers based on joint work by the different team members.

At this point in time, though, the project is clearly working well. This project is organized into three sections. Groups A and C work on natural photosynthesis and artificial photosynthesis, respectively. While Group B connects and supports other two groups, providing access to advanced spectroscopy and theory. I know first-hand, by my direct contacts, that the different research groups are now working hard to stimulate collaborative research that will deliver the joint publications mentioned above. This is to be commended and encouraged, as it is absolutely the right way to go.

10. 今後の研究領域の推進方策（2 ページ以内）

今後どのように領域研究を推進していく予定であるか、研究領域の推進方策について記述してください。また、領域研究を推進する上での問題点がある場合は、その問題点と今後の対応策についても記述してください。また、目標達成に向け、不足していると考えているスキルを有する研究者の公募研究での重点的な補充や国内外の研究者との連携による組織の強化についても記述してください。

研究領域の推進方策

本領域では、領域代表のリーダーシップのもと、定期的な総括班会議やメール等の連絡により領域の活動方針の策定や研究推進を行う体制を取っており、今後もこの体制を維持していく。総括班は、クローズドな領域会議と公開シンポジウムをそれぞれ年1回ずつ開催し、領域内情報交換の促進や成果発信を行う。公開シンポジウムでは、毎回関連分野のトップレベル研究者を領域外または評価委員から1-2名招聘し、特別講演を行ってもらっている。また、日本蛋白質科学会、生物物理学会等学会での共催シンポジウム、関連研究会の共催・主催を支援するほか、領域内若手研究者の研究交流会、関連する他の新学術領域研究との若手研究会などの開催を支援する。令和元年度では、誘致に成功した第3回国際太陽燃料会議（The 3rd International Solar Fuels Conference, ISF-3）を、本領域が主催する人工光合成に関する国際会議(International Conference on Artificial Photosynthesis-2019, ICARP2019)を合体させた国際会議を、総括班メンバーを中心に11月に広島で開催する。合わせて、若手研究者による国際会議 ISF-3-Young をこれら国際会議の前日に開催し、若手研究者の育成を図る。

総括班内では、「領域内共同研究支援委員会」、「国内相互派遣支援委員会」、「国際相互派遣委員会」を設置し、毎年それぞれの内容に合致した提案を、公募班員を含めた領域メンバーから募集し、審査を経て採択し、総括班経費から支援する。特に若手の国内相互派遣、国際相互派遣、海外からの著名研究者の招聘について今後強化していく。

令和元年では、これまでの領域研究の進捗状況・公募班の研究内容と成果を精査し、それらを踏まえ次期公募研究の選定に役立てる。

また、総括班では、国内評価委員7名、国際評価委員5名、国際アドバイザーボードメンバー3名を招聘し、国内評価委員やアドバイザーボードメンバーは毎回の領域会議や公開シンポジウムに参加してもらい、また、国際評価委員は令和元年11月に開催される上記国際会議(ISF-3 & ICARP2019)に参加してもらい、領域の計画策定・研究推進について助言をしてもらう。

国内外の研究者連携

本領域には生物・化学・物理の各分野からなる研究者が参加しており、領域として天然光合成と人工光合成の異分野融合研究を積極的に推進している。上述のように領域内での共同研究を総括班経費から支援しているほか、経費の支援がない領域内・外研究者との共同研究、さらに海外研究者との共同研究も多数行われており、これまで多数の国際共著論文を含む共同研究の論文を発表している。今後もこのような様々な共同研究を促進するよう領域運営を行っている予定である。特に総括班経費による、若手の国内相互派遣、国際相互派遣、海外からの著名研究者の招聘を強化し、若手研究者の育成を図るとともに、国内外研究者との連携を強化していく。

領域研究を推進する上での問題点

当領域は複合領域として採択され、生物から化学・物理まで多数の分野からなる研究者が参画しており、これまで領域内共同研究を強力に進めてきた。その結果、先端技術・理論計算（B班）を用いた天然光合成系の原理解明（A班）、および人工光合成系の反応機構解明（C班）、すなわち、B-A班、及びB-C班間の共同研究は多数行われるようになったが、A班とC班、すなわち、天然光合成系で解明した原理を人工光合成系の開発に活用する研究はまだ多くない。これは、複雑で精緻な天然光合成の仕組みをそのまま人工光合成系に応用するには相当な困難があるためであるが、本領域で今後このような融合研究を総括班経費から一層支援し、天然光合成と人工光合成系の真の融合を図っていききたい。