

領域略称名：革新的光物質変換
領域番号：4906

令和4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）」
に係る研究成果報告書（研究領域）兼
事後評価報告書

「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4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

研究組織

1	総括班・総括班以外の計画研究	2
2	公募研究	3

研究領域全体に係る事項

3	交付決定額	9
4	研究領域の目的及び概要	10
5	審査結果の所見及び中間評価結果の所見で指摘を受けた事項への対応状況	12
6	研究目的の達成度及び主な成果	14
7	研究発表の状況	19
8	研究組織の連携体制	24
9	研究費の使用状況	25
10	当該学問分野及び関連学問分野への貢献の状況	27
11	若手研究者の育成に関する取組実績	28
12	総括班評価者による評価	29

研究組織 (令和4年3月末現在。ただし完了した研究課題は完了時現在、補助事業廃止の研究課題は廃止時現在。)

1 総括班・総括班以外の計画研究

研究項目[1]	課題番号 研究課題名	研究期間	研究代表者 氏名	所属研究機関・部局・職	人数 [2]
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・理学系・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	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・大学院工学研究科・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
総括班・総括班以外の計画研究 計 8 件 (廃止を含む)					

[1] 総：総括班、国：国際活動支援班、計：総括班以外の計画研究、公：公募研究

[2] 研究代表者及び研究分担者の人数 (辞退又は削除した者を除く。)

2 公募研究

研究項目[1]	課題番号 研究課題名	研究期間	研究代表者 氏名	所属研究機関・部局・職	人数 [2]
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・理工学研究科・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穫系－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・大学院工学研究科・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・大学院理学研究科・教授	1
A01 公	18H05167 光合成マンガンク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・特任准教授	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・大学院生命理学研究科・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穫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・大学院理学研究科・教授	1
B01 公	18H05163 非酸素発成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・理学系研究科・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・大学院理学研究院・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・大学院工学研究院・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・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・大学院工学系研究科・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・大学院総合文化研究科・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・大学院工学研究科・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・大学院工学研究科・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・大学院理学研究院・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答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PCE T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	18H05183 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・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
A04 公	20H05086 光合成複合体間の電子伝達における構造基盤の解明	令和2年度 ～ 令和3年度	大友 征宇	茨城大学・理学部・教授	1
A04 公	20H05087 (廃止) クライオ電子顕微鏡による光化学系Iの電子伝達機構の解明	令和2年度 ～ 令和3年度	宮崎 直幸	筑波大学・生存ダイナミクス研究センター・助教	1
A04 公	20H05088 自然・半導体・分子触媒で利用可能な多様な水分解反応機構の解明	令和2年度 ～ 令和3年度	庄司 光男	筑波大学・計算科学研究センター・助教	1
A04 公	20H05090 酸素発生触媒部位の電位から解き明かす光合成水分解反応機構	令和2年度 ～ 令和3年度	石北 央	東京大学・先端科学技術研究センター・教授	1
A04 公	20H05096 酸素発生系マンガククラスターのスピン転移と中間体構造の解析	令和2年度 ～ 令和3年度	三野 広幸	名古屋大学・大学院理学研究科・准教授	1

A04 公	20H05097 水分解半導体光触媒／光合成反応 中心バイオハイブリッドの作成と 光触媒作用	令和2年度 ～ 令和3年度	出羽 毅久	名古屋工業大学・大学院工 学研究科・教授	1
A04 公	20H05103 光合成マンガングラスタに酸素 発生機能をもたらす基本原理の抽 出と検証	令和2年度 ～ 令和3年度	磯部 寛	岡山大学・異分野基礎科学 研究所・特任准教授	1
A04 公	20H05109 光合成超複合体のエネルギー伝達 機構の解明	令和2年度 ～ 令和3年度	川上 恵典	理化学研究所・放射光科学 研究センター・研究員	1
A04 公	20H05114 新規クロロフィルを用いた生体人 工光合成	令和2年度 ～ 令和3年度	鞆 達也	東京理科大学・理学部・教授	1
A04 公	20H05089 光化学系Ⅱの光阻害と修復の分子 機構	令和2年度 ～ 令和3年度	西山 佳孝	埼玉大学・理工学研究科・教 授	1
A04 公	20H05101 近赤外光応答型光合成エネルギー 変換を担うキノン-キノール輸送 機構の解明	令和2年度 ～ 令和3年度	木村 行宏	神戸大学・大学院農学研究 科・准教授	1
B03 公	20H05098 分子再配向が制御するマンガング ラスタの酸素生成反応の理論的 解明	令和2年度 ～ 令和3年度	林 重彦	京都大学・大学院理学研究 科・教授	1
B03 公	20H05099 (廃止) 天然および人工光捕集アンテナ系 における光エネルギー伝達機構の 理論的解明	令和2年度 ～ 令和3年度	東 雅大	京都大学・大学院工学系研 究科・准教授	1
B03 公	20H05106 実時間状態選別的解析手段による 天然および人工光合成過程の解明	令和2年度 ～ 令和3年度	恩田 健	九州大学・大学院理学研究 院・教授	1
B03 公	20H05107 光音響効果を用いた光触媒反応の 「真の」量子効率測定	令和2年度 ～ 令和3年度	村上 直也	九州工業大学・大学院工学 研究院・准教授	1
B03 公	20H05108 極限的時間分解分光による光合成 機能の分子レベル解明	令和2年度 ～ 令和3年度	小澄 大輔	熊本大学・産業ナノマテリ アル研究所・准教授	1
B03 公	20H05117 (廃止) 人工光合成を実現する異種接界面 の光励起ダイナミクス	令和2年度 ～ 令和3年度	山方 啓	豊田工業大学・大学院工学 系研究科・准教授	1
B03 公	20H05118 光合成初期過程における迷路問題 の解明とエネルギー・電子移動経	令和2年度 ～ 令和3年度	長澤 裕	立命館大学・生命科学部・教 授	1

	路の制御				
C03 公	20H05082 多階層型光電荷分離膜を有する水分解色素増感光電気化学セルの構築	令和2年度 ～ 令和3年度	小林 厚志	北海道大学・大学院理学研究院・准教授	1
C03 公	20H05083 モード強結合光カソードを用いた全可視光応答型光アンモニア合成	令和2年度 ～ 令和3年度	押切 友也	東北大学・多元物質科学研究所・准教授	1
C03 公	20H05084 ナノ光局在場における高度光一物質変換系の創生	令和2年度 ～ 令和3年度	南本 大穂	北海道大学・理学系・助教	1
C03 公	20H05085 Zスキーム系の実効応答波長拡大のための長波長応答水酸化光触媒の開発	令和2年度 ～ 令和3年度	加藤 英樹	東北大学・多元物質科学研究所・教授	1
C03 公	20H05091 天然光合成材料に学ぶ光学禁制遷移を介した近赤外光励起高効率二酸化炭素還元の実証	令和2年度 ～ 令和3年度	八井 崇	豊橋技術科学大学・電気・電子情報工学系・教授	1
C03 公	20H05092 ロタキサン構造による高効率電子伝達系の擾乱抑制手法の確立	令和2年度 ～ 令和3年度	寺尾 潤	東京大学・大学院総合文化研究科・教授	1
C03 公	20H05093 人工脂質二分子膜を活用した水の光分解システムの構築	令和2年度 ～ 令和3年度	滝沢 進也	東京大学・大学院総合文化研究科・助教	1
C03 公	20H05095 有機ヒドリド供給能を有するユビキタス金属錯体の開発とCO ₂ 光還元システムへの展開	令和2年度 ～ 令和3年度	大津 英揮	富山大学・学術研究部理学系・准教授	1
C03 公	20H05100 人工光合成型過酸化水素製造を革新する樹脂半導体光触媒	令和2年度 ～ 令和3年度	白石 康浩	大阪大学・太陽エネルギー化学研究センター・准教授	1
C03 公	20H05102 超分子ロジウム二核錯体／半導体からなるハイブリッド触媒系の構築と光水素発生反応	令和2年度 ～ 令和3年度	片岡 祐介	島根大学・総合理工学部・助教	1
C03 公	20H05104 PS IIとカーボンナノチューブが協働する天然／人工融合二段階光励起型水分解反応系	令和2年度 ～ 令和3年度	高口 豊	富山大学・学術研究部都市デザイン学系・教授	1
C03 公	20H05105 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	令和2年度 ～ 令和3年度	犬丸 啓	広島大学・大学院工学研究科・教授	1

C03 公	20H05110 表面近傍構造を精密設計した配位 高分子—半導体光触媒複合体によ る可視光応答型水分解	令和2年度 ～ 令和3年度	田部 博康	京都大学・高等研究院物質 —細胞統合システム拠点・ 特定講師	1
C03 公	20H05111 二酸化炭素をメタノールに光還元 する光触媒・生体触媒複合系の創 製	令和2年度 ～ 令和3年度	天尾 豊	大阪市立大学・人工光合成 研究センター・教授	1
C03 公	20H05112 微小空間への取り込みを利用する 高効率光反応系の構築	令和2年度 ～ 令和3年度	伊藤 亮孝	高知工科大学・環境理工学 群・講師	1
C03 公	20H05113 相間移動型電子伝達に基づくZ— スキーム光触媒システムの創成	令和2年度 ～ 令和3年度	中田 明伸	中央大学・理工学部・助教	1
C03 公	20H05115 高活性結晶面への選択的な助触媒 担持による高活性可視光応答水分 解光触媒の創製	令和2年度 ～ 令和3年度	根岸 雄一	東京理科大学・理学部・教授	1
C03 公	20H05116 天然の光合成の仕組みを模倣した ルテニウム酸素発生触媒の開発	令和2年度 ～ 令和3年度	和田 亨	立教大学・理学部・教授	1
C03 公	20H05119 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	令和2年度 ～ 令和3年度	浅井 智広	立命館大学・生命科学部・講 師	1
C03 公	20H05120 電子構造を制御した薄片状半導体 を組み込んだ人工光合成系の設計 と検証	令和2年度 ～ 令和3年度	池田 茂	甲南大学・理工学部・教授	1
公募研究 計 69 件（廃止を含む）					

[1] 総：総括班、国：国際活動支援班、計：総括班以外の計画研究、公：公募研究

[2] 研究代表者及び研究分担者の人数（辞退又は削除した者を除く。）

研究領域全体に係る事項

3 交付決定額

年度	合計	直接経費	間接経費
平成 29 年度	291,200,000 円	224,000,000 円	67,200,000 円
平成 30 年度	300,040,000 円	230,800,000 円	69,240,000 円
令和元年度	298,610,000 円	229,700,000 円	68,910,000 円
令和 2 年度	300,040,000 円	230,800,000 円	69,240,000 円
令和 3 年度	300,040,000 円	230,800,000 円	69,240,000 円
合計	1,489,930,000 円	1,146,100,000 円	343,830,000 円

4 研究領域の目的及び概要

研究領域全体を通じ、本研究領域の研究目的及び全体構想について、応募時の領域計画書を基に、具体的かつ簡潔に2頁以内で記述すること。なお、記述に当たっては、どのような点が「革新的・創造的な学術研究の発展が期待される研究領域」であるか、研究の学術的背景や領域設定期間終了後に期待される成果等を明確にすること。

【学術的背景】

地球上ほぼすべての生物の生存を支えているのは、植物や各種藻類が行う光合成である。光合成によって、太陽光エネルギーは生物が利用可能な化学エネルギーに変換され、水が分解され、酸素が放出されることになる。人類が利用している石油・石炭等の化石エネルギーも太古の昔の光合成産物が蓄積し、変換されたものである。近年の石油・石炭の大量消費により二酸化炭素が過剰に放出され、地球温暖化を引き起こしているのは周知の事実である。

光合成において、光エネルギーを吸収し、化学エネルギーへ変換する最初の反応は光化学系 II(PSII)による水分解・酸素発生反応である。本研究開始時、PSIIの結晶構造は1.9 Å分解能で解析され、水分解の触媒であるMn₄CaO₅の構造が明らかになっていた(Umena et al. Nature, 2011)(図1)。また、水分解反応の中間状態の一つ、S₃状態の構造もX線自由電子レーザーにより解析されていた(Suga et al. 2017)。しかし、他の中間状態の構造は解明されておらず、水分解反応の詳細な機構は不明であった。また、天然光合成における光捕集や伝達の機構は分子レベルでは解明されていなかった。一方、人工光合成系の開発では、多くの成果が上がっていたが、多くの人工触媒の原理や、実用化する光による水分解触媒、二酸化炭素触媒はまだ開発されていなかった。そして実験技術・理論解析技術にも大きな進展が見られていたが、これらの技術を用いた、天然光合成と人工光合成を繋ぐ研究は世界でほとんど見られていなかった。

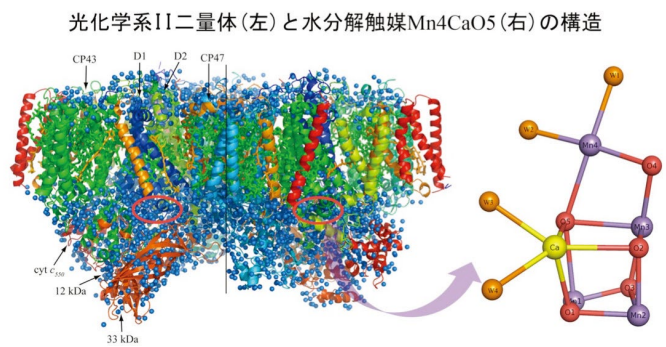


図1. 光化学系IIの結晶構造と水分解触媒Mn₄CaO₅クラスタの構造

【本研究の目的】

本研究領域の目的は、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を行うことである。そのためには、生物学、生物物理学、分子生物学、化学(無機、有機、合成、錯体、理論など)、先端光物理学、及び工学分野の研究者を結集し、実験と理論研究を融合させ、天然光合成における可視光を利用した水分解、光エネルギーの高効率捕集・伝達システムの詳細な分子機構を解明し、それらの応用によって高効率な光エネルギー捕集、水分解、水素生成や二酸化炭素還元のための人工光合成装置を開発する。これらの研究によって、クリーンで再生可能なエネルギー源の創出を目指し、社会が直面するエネルギー問題、環境問題の解決に貢献する。

上記目的実現のためには、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を促し、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、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、その英知を結集し目的を共有して強力な共同研究を推し進めることが必要である。人工光合成により太陽光エネルギーを利用して水から水素エネルギーを取り出したり、二酸化炭素を固定したりすることができれば、二酸化炭素の放出を伴わない、ある

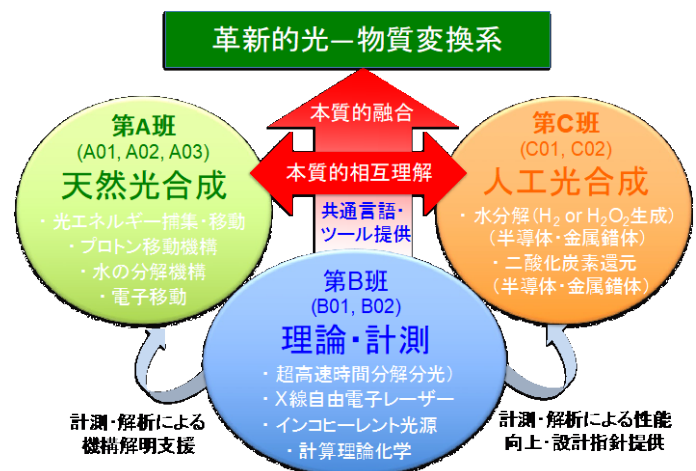


図2. 本研究領域の目的と連携体制

いは空気中の二酸化炭素を有用物質に変換することで減らしたりすることが可能で、**地球温暖化問題やエネルギー問題の解決やカーボンニュートラル社会の実現**に重要な解決策を提供することが期待される。

【研究領域の概要と到達目標】

上記目的を達成するため、本研究領域は **A: 天然光合成系の機構解明** ; **B: 先端理論・計測技術による天然・人工光合成に共通の機構の解明** ; **C: 人工光合成系の開発** という 3 班を組織し (図 2)、それぞれに計 7 つの計画班と多数の公募班を設置した。このうちの計画班の研究概要と到達目標を以下に記す。

A01 (沈 建仁) : X 線自由電子レーザーを用いたポンププローブ法により、PSII 水分解反応中間体の構造を解析し、反応機構を解明する。同時に、クライオ電子顕微鏡を用いて各種光合成生物由来光化学系一光捕集アンテナ系超分子複合体の構造を解析し、光エネルギーの移動機構を解明する。

A02 (野口 巧) : 赤外分光法等を用いて水分解反応に伴う Mn_4CaO_5 クラスタやその環境の微小な構造変化を検出し、PSII における各種反応分子の構造制御機構を解明する。

A03 (民秋 均) : 光合成における光捕集アンテナ系の構造と励起エネルギー伝達・移動機構の解明と天然や (半) 合成クロロフィル類による人工光合成アンテナ部と化学エネルギー変換部との集積による超分子人工光合成系の開発。

B01 (橋本 秀樹) : 超高速分光技術や量子力学計算技術等を利用した天然光合成におけるエネルギーフローに関する実験・理論解析を行い、超高効率人工光捕集アンテナ系の開発を加速するための量子計測技術の創製を目指す。

B02 (野沢 俊介) : 放射光や X 線自由電子レーザー、及び理論計算を利用して、機能性金属錯体、半導体光触媒、及び光応答性タンパク質等の過渡的分子構造や電子状態を実験・理論の両方で解析し、高機能材料の探索・創出を目指す。

C01 (阿部 竜) : 光エネルギーを利用した分子・半導体触媒の開発により、高効率可視光水分解系を開発し、人工光合成系の実現を目指す。

C01 (工藤 昭彦) : 水を電子源とする高効率・高選択的 CO_2 還元のための分子・半導体触媒の開発。

上記計画研究にカバーされない天然・人工光合成の研究や最先端計測・理論技術研究は公募研究で実施した。

【本領域に革新的・創造的な学術研究の発展が期待された点】

エネルギー問題及び二酸化炭素の蓄積による地球温暖化問題は、我々が直面する不可避かつ最重要な問題である。本領域は、この両問題の解決に資するため、「生物 (天然光合成)」と「化学 (人工光合成)」との異分野間における実質的・精力的な共同研究の実施を、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**を図るものである。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、自然光合成の原理の解明、実装可能な人工光合成システムの開発を目指すものである。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「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。

具体的には、天然光合成において水分解・酸素発生反応の各中間状態の構造を X 線自由電子レーザーを用いた解析により、反応機構の解明が期待される。光捕集アンテナ系と光化学系との複合体の構造や機能解析により、天然光合成系における光エネルギーの捕集・高効率伝達機構の解明が期待される。また、超高速分光や X 線自由電子レーザー、理論計算等の技術を用いて、天然・人工光合成系の触媒の働く原理を解明し、新規の人工光触媒の開発に貢献する。そして人工光合成系では、分子・半導体の両方で水分解・水素生産や水を電子源とする CO_2 還元光触媒の開発を行い、可視光を用いた高効率人工光合成触媒の実用化に資する。特に天然光合成および人工光合成研究の双方向からの指導原理提供による革新的な光物質変換系の開発や、学際的な新学問領域の創成が期待された。

5 審査結果の所見及び中間評価結果の所見で指摘を受けた事項への対応状況

研究領域全体を通じ、審査結果の所見及び中間評価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、当該指摘及びその対応状況等について、具体的かつ簡潔に2頁以内で記述すること。

(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)

当初評価では、以下の点が指摘され、対応した：

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。

対応：

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り、そのため、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・構築を行った。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還元的人工光合成系の設計・開発に積極的に取り組み、いくつかの成果を得た。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した。

また、「留意事項」では下記の点が指摘された：

- ・ 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。

対応：

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た。

さらに次の点が指摘された：

- ・ 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。

対応：

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し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のICP2019国際会議にて発表]。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、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、C班との共同研究にも大いに役立った。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展開し、研究成果を輩出した。貴重なご助言のお陰で、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。

(中間評価結果の所見において指摘を受けた事項への対応状況)

中間評価の所見で、以下の点が指摘され、対応した。

天然光合成および人工光合成の実験を主体とした研究項目間の連携、これらの研究項目に対する理論および解析を担う研究項目の連携や役割がやや不明確であり、領域代表者のリーダーシップによる連携体制の強化が望まれる。

対応：

ご指摘の点に関して、天然光合成と人工光合成両方の懸け橋になるよう、理論及び実験的解析を強化

し、天然光合成と人工光合成との共同・融合研究を促した。その結果、橋本 (B01 計画班代表) は民秋 (A03 計画班代表) と共同で、クロロフィル色素 (Chl) 誘導体を用いて天然光合成を模倣した有機太陽電池の動作機構の解明とヒドロキノン酸化還元媒体を利用した光電変換性能の向上に成功した。Chl 誘導体を用いた有機太陽電池は、高い光起電力性能を持っており、注目されているが、Chl 誘導体の光励起ダイナミクスは未だに解明されていなかった。そこで、本研究ではサブナノ秒時間分解吸収分光法を用いて Chl 誘導体の溶液状態と薄膜状態における励起種とキャリア種を実験的に同定した。また、その際に用いた酸化還元媒体であるヒドロキノンを Chl 誘導体薄膜にドーピングすることで、キャリア寿命が増大することを見出し、Chl 誘導体を用いた有機太陽電池の光電変換性能の向上に結び付けた。本研究成果は、これまで未解明であった有機太陽電池の動作機構を解明することで、性能向上の鍵となるプロセスを特定し、実際に性能向上に結び付けることを示しており、今後の有機太陽電池の開発のための明確な設計指針を提示しており、国際学術誌『Communications Chemistry』に掲載された [4 (2021) 118]。

また、次の点も指摘された：

また、研究領域全体で、*基礎的な成果をもとにしたエネルギー・環境問題への貢献という目標に到達する道筋を明確にしつつ、公募研究も交えた研究の加速と融合が望まれる。*

対応：

エネルギー・環境問題の解決に一層資するため、1 期目の公募研究 31 件から 2 期目の 36 件に増やし、計画研究ではカバーできない領域の研究者を採択した。また、計画研究と公募研究との共同研究やその他の領域内外の共同研究を強化し、研究の加速と融合を図った。結果、多数の融合研究論文や研究会、セミナー等の開催に繋がり、領域の活性化につながった。

6 研究目的の達成度及び主な成果

(1) 領域設定期間内に何をどこまで明らかにしようとし、どの程度達成できたか、(2) 本研究領域により得られた成果について、具体的かつ簡潔に5頁以内で記述すること。(1)は研究項目ごと、(2)は研究項目ごとに計画研究・公募研究の順で記載すること。なお、本研究領域内の共同研究等による成果の場合はその旨を明確にすること。

(1) 領域設定期間内に何をどこまで明らかにしようとし、どの程度達成できたか

【達成度】本領域の目標は天然光合成の作動原理を最先端の実験・理論技術で解明し、それをモデルとした人工光合成系の開発を進めることであった。下記に記述の通り天然光合成の作動原理解明と人工光合成系の開発において、多くの重要な成果を得た。例えば、天然光合成において、PSIIによる水分解反応の S_2 、 S_3 中間体の構造を解析し、水分解反応の機構を解明した。各種光合成生物由来光化学系—光捕集アンテナタンパク質超分子複合体の構造をクライオ電子顕微鏡で解析し、光エネルギーの高効率収集・伝達の機構を解明した。天然光合成におけるアンテナ色素の構造をモデルとして人工色素分子を合成し、光捕集の人工装置の製作に成功した。人工光合成系では、太陽光スペクトル中の可視光を有効に利用して水を電子源として水素を生成あるいは CO_2 を還元再資源化できる新たな無機半導体および分子系光触媒を多数開発し、天然光合成を模倣したZスキーム機構などに導入することで、効率向上のみならず生成物の多様化などを実現した。天然光合成に範を得て設計された分子系、生体触媒やPSIIを無機半導体とハイブリッド化した系など、本領域ならではの人工光合成系が複数構築され、さらには人工光合成の検討過程から、天然光合成における水分解触媒の全く新たな進化の仮説を提唱するにも至った。

また、最先端計測・理論技術を用いた天然・人工光合成研究では、紅色光合成細菌 *Rsp. rubrum* のカロテノイド欠損突然変異株 (G9+株) から単離した LH1 複合体に、高等植物由来のカロテノイド β -アポ-8'-カロテナールを再構成することに成功し、 β -アポ-8'-カロテナールの red-form S1/ICT 励起状態を介して、92.1%もの高効率で B880 BChl *a* への励起エネルギー移動が行われていることを明らかにした。この成果は、バクテリアの光合成光捕集系の機能を自然から学び、自然の摂理を越える効率を出すための方法を明確に提示した初めての研究報告例である。

本領域は合計総数 955 報 (重複なし 889 報) の原著論文を發表し、そのうち多数の Nature, Science 等国际一流誌の論文が含まれている。これらの結果、本研究の目標は予想以上に達成できたと言える。以下項目を分けて主な研究成果について詳細に記述する。

1) PSII 水分解反応機構の解明

PSIIによる水分解反応について、1閃光及び2閃光照射により作り出された S_2 、 S_3 中間状態の構造をX線自由電子レーザーで解析し、 S_3 状態で新たな酸素原子の挿入が確認され、酸素分子形成のメカニズムを解明した(Suga et al. Science 2019)。

2) 各種光化学系—光捕集アンテナ系超分子複合体の構造解析

X線結晶構造解析法により、紅色硫黄細菌由来 LH1-RC(Yu et al. Nature 2018)、珪藻由来アンテナタンパク質 FCP(Wang et al. Science 2019)の構造を、また、クライオ電子顕微鏡により珪藻 PSII-FCPII(Pi et al. Science 2019; Nagao et al. Nat. Plants 2019, Nagao et al. Nat. Commun. 2022)、PSI-FCPI(Nagao et al. Nat. Commun. 2020; Xu et al. Nat. Commun. 2020)、緑色硫黄細菌の FMO-RC(Chen et al. Science 2020)、高等植物由来循環的電子伝達系で働いている PSI-NHD(Shen et al. Nature 2022)、PSII アセンブリー中間体(Huang et al. PNAS 2021; Nat. Commun. 2021)等の構造を解析した。

3) 光捕集アンテナ系構築原理の解明とその人工モデル創製

新たに開発した「ケージドクロロフィル」分子を利用して、緑色細菌由来アンテナ(クロロゾーム)の動的構築過程を解明し(Matsubara & Tamiaki JACS 2019)、クロロゾームの人工アンテナモデルの創製にも成功した(Matsubara & Tamiaki. Photochem. Photobiol. C 2020)。

4) 天然及び人工光合成系の動作機構の解明と自然を越える光捕集系の構築

フェムト秒～サブミリ秒拡散反射時間分解分光計測装置を構築し、得られたデータに対して天然光合成研究で蓄積したグローバル解析のノウハウを駆使することにより、半導体光触媒のキャリアダイナミクスの解明とオペランド解析を達成した(Miyasato et al. Chem. Phys. Letters 2018, Miyasato et al., J. Photochem. Photobiol. A 2018, Miyasato et al. Chem. Phys. Letters X 2019, Miyasato et al. J. Photochem. Photobiol. A 2020)。また、この計測により、紅色光合成細菌の LH1 複合体における新たなエネルギー散逸過程(光保護機能)を見出した(Uragami et al. J. Photochem. Photobiol. A 2020)。クロロフィル色素(Chl)

誘導体を用いて天然光合成を模倣した有機太陽電池の動作機構の解明とヒドロキノン酸化還元媒体を利用した光電変換性能の向上に成功した(Duan et al. *Commun. Chem.* 2021)。紅色光合成細菌のカロテノイド欠損突然変異株 (G9+株) から単離した LH1 複合体に、高等植物由来のカロテノイドを再構成することに成功し、カロテノイドの S1/ICT 励起状態を介して B880 BChl a へ、自然の摂理を越える高効率でエネルギー伝達を行っていることを見出した(Yukihira et al. *Commun. Chem.* 投稿審査中)。

5) 人工光合成光触媒・分子触媒の動作機構の解明

金属錯体分子の光反応についてフェムト秒 X 線溶液散乱法を用いることで、電子系の光励起後に原子が動き始め、平衡構造へと進行する際の反応経路を 3 分子系では初めて可視化することに成功した(Kim et al. *Nature* 2020)。CO₂ 光還元機能を持つ Re 錯体の金属周りの局所構造を時間分解 XAFS 測定により配位子の構造変化を時間分解 IR 測定で決定し、量子化学計算を用いて励起状態における構造全体の最適化を行い、励起状態構造を可視化した(Shimoda et al. *Inorg. Chem.* 2021; Kawagawa et al. *Chem. Sci.* 2021)。また、ハイブリッド光触媒材料における担持銀ナノ粒子の局所構造解析 (Shibata et al. *Solar RRL* 2020) や、ハイブリッド光触媒材料における CoAl₂O₄ スピネル担持金属における局所構造解析を行った(Kanazawa et al. *ACS Catal.* 2020)。さらに、光電極触媒の in situ 測定や、光反応タンパク質の反応中間体構造の可視化等を目指した新規装置開発を行った(Umena et al. *Appl. Sci.* 2020)。

6) 人工光合成：水の分解による水素および過酸化水素生成

新たな設計指針に基づいた可視光水分解用光触媒を多数開発(Abe et al. *JACS* 2020, 2021)するとともに、半導体-分子ハイブリッド型高効率水素生成系(Abe, Ishitani et al. *JACS* 2019)などを構築した。世界最小クラスの O₂ 生成過電圧を有する触媒(Yagi et al. *Energy Environ. Sci.* 2021)等とともに、高付加価値の H₂O₂ をほぼ 100%の選択性で生成できる系(Inoue et al. *ACS Appl. Energy Mater.* 2019)を開発した。天然光合成に範を得て設計された分子系、光合成の PSII を適用した系なども構築し、さらには天然光合成系酸素生成触媒の進化過程に対して新たな仮説を提唱するにも至った(Sayama et al. *iScience* 2020)。

7) 人工光合成：水を電子源とする二酸化炭素の還元再資源化

従来は実現が困難であった水を電子源とする可視光 CO₂ 還元系を多数構築し、還元生成物の多様化を達成した(Kudo et al. *JACS* 2022)。さらに、高度に設計した金属錯体による高効率かつ高安定な CO₂ 還元(Ishitani et al. *Chem. Sci.* 2022)や、生体触媒をハイブリッド化した CO₂ 還元系なども開発した。

(2) 本研究領域により得られた成果

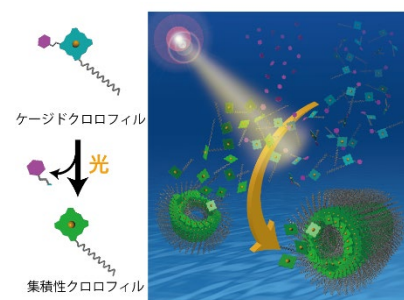
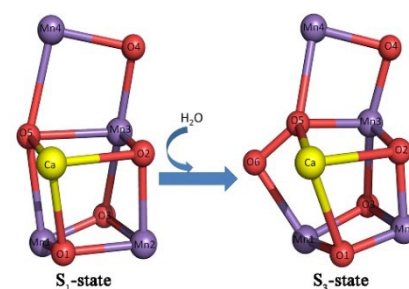
第 1 期のみの公募班に*印、第 2 期のみの公募班に**印を附す。

計画 A01 沈班 光化学系 II(PSII)の Mn₄CaO₅ クラスターについて、X 線自由電子レーザーを利用したポンププローブ実験により、S₃ 状態で新たな酸素原子 O6 が挿入され、O5 との間で O-O 結合が形成されることを見つけた(*Science* 2019, 右図)。また、X 線結晶構造解析により、紅色硫黄細菌の LH1-RC(*Nature* 2018)、珪藻 FCP サブユニット(*Science* 2019)、クライオ電子顕微鏡を用いて、珪藻由来 PSII-FCPII (*Science* 2019, *Nature Plants* 2019)、PSI-FCPI (*Nat. Commun.* 2020 x 2)、緑色硫黄細菌の FMO-RC(*Science* 2020)、高等植物の循環型電子伝達複合体 PSI-NDH (*Nature* 2022)等の構造を解析し、光合成における電子伝達、エネルギー捕集・伝達のメカニズムに多くの重要な知見を与えた。

計画 A02 野口班 Mn₄CaO₅ クラスターのアミノ酸配位子の変異体はタンパク質レベルでの翻訳後アミノ酸修飾により、本来のカルボキシアミノ酸に変換され、酸素発生能を回復させる現象を見出し(*BBA* 2020)、この翻訳後アミノ酸変換が、太古の地球における光合成酸素発生の起源に重要な役割を果たしたという仮説を提唱した。

計画 A03 民秋班 光照射によって集積性のクロロフィル分子を徐々に供給するシステムを世界に先駆け開発し (ケージドクロロフィル)、直接的にチューブ状構造の色素集積体を形成することに成功し (右図)、クロロゾームの動的構築過程を明らかにした(*JACS*, 2019)。

計画 A 公募 大友班 紅色光合成細菌由来の光捕集反応中心タンパク質と鉄硫黄クラスターをもつ水溶性タンパク質からなる電子伝達複合体



の共結晶構造を決定し、詳細な電子伝達経路を原子レベルで明らかにした(*Nat. Commun.* 2021)。

計画 A 公募 庄司班 光合成アンテナ色素タンパク質における励起エネルギー移動の支配因子について理論的に解明した(*BPPB2021*)。

計画 A 公募 石北班 量子化学的手法により、PSIIにおける水分解触媒部位、チロシン残基(TyrZ)、クロロフィル PD1 の酸化還元電位を決定(*J. Phys. Chem. Lett.* 2020)、さらに Ca^{2+} 、Cl が電子移動経路エナジेटイクスに与える影響を明らかにした(*J. Phys. Chem. B* 2022)。

計画 A 公募 出羽班 天然の光合成機能分子 (タンパク質—色素複合体) と人工色素とのハイブリッド化により、電荷分離反応における光収穫能機能が增强されることを超高速分光と電極上での光電流計測により明らかにした(*J. Phys. Chem. C* 2020, *J. Photochem. Photobiol. A* 2020)。

計画 A 公募 船橋班* PSII の Mn_4CaO_5 クラスターなどのタンパク質中の異種金属の無機クラスターを模倣した合成を行った。異種金属の無機クラスター中心の酸化還元挙動は、その構造に特徴のある変化があることも見出した(*Eur. J. Inorg. Chem.* 2020)。

計画 A 公募 磯部班 Mn_4CaO_5 クラスターについて、アミノ酸配位子により Mn 原子の 3 次元空間配置が緻密に制御され、共有結合性・非局所応答性・スイッチング機能に基づいた特定の協同的ダイナミクスが自ずと発現する現象を見出した(*J. Chem. Theory Comput.* 2019)。

計画 A 公募 菓子野班* エネルギーの小さい近赤外光で駆動される光化学系 I 複合体(PSI)の構造をクライオ電子顕微鏡解析で初めて解析し、PSI の第一次電子受容体としては初めて、フェオフィチンが機能していることを示した(*Nat. Commun.* 2021)。

計画 A 公募 鞆班 光合成において最も低エネルギー光を利用可能なクロロフィル f を結合した光化学系 I の立体構造を決定し、クロロフィル f の機能を明らかにした(*Nat. Commun.* 2020)。

計画 A 公募 佐賀班* 紅色光合成細菌の光収穫タンパク質 LH2 においてエネルギー供与体として重要な機能を果たしている B800 バクテリオクロロフィル a を複数の異種色素に置換し、タンパク質内励起エネルギー移動を制御することに成功した(*ACS Omega* 2020)。

計画 A 公募 三野班** 光化学系IIの S_2 状態において超微細構造をもつ $g \sim 5$ ESR 信号の状態を発見し(*J. Phys. Chem. B* 2020)、 S_1 - S_2 状態遷移での $g \sim 5$ 状態のエネルギーレベルを決定し(*Photosynth. Res.* 2022)、 $g \sim 5$ 状態形成のための構造モデルを提案した(*J. Phys. Chem. Lett.* 2020)。

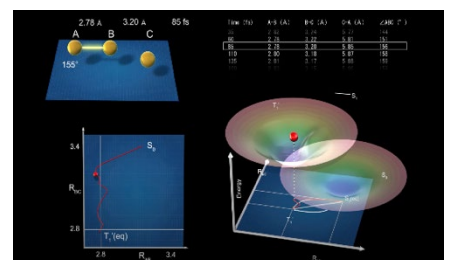
計画 A 公募 川上班** 好熱性シアノバクテリアがもつフィコビリソーム (PBS) の中心構造を 3.7 Å 分解能で解析し、その内部構造とエネルギー伝達機構の詳細を明らかにした。

計画 A 公募 西山班** チラコイド膜に電子供与体ジフェニルカルバジドの存在下で強力な紫外線 (UV-A: 365 nm) を照射することで、光化学系 II の酸素発生系のみを損傷させ、損傷した酸素発生系の再生には可溶性タンパク質成分と ATP が必要であることを明らかにした。

計画 A 公募 木村班** 紅色光合成細菌の天然膜及び任意の再構成膜を用いて、II 型反応中心におけるキノン・キノールの挙動を振動分光学的に検出可能な測定系を構築・最適化し、キノンの拡散輸送による光誘起還元力の伝達を支持する実験的証拠を示した(*BBA* 2021)。

計画 B01 橋本班 クロロフィル色素誘導体を用いて天然光合成を模倣した有機太陽電池の動作機構の解明と、ヒドロキノン酸化還元媒体を利用した光電変換性能の向上に成功した (*Commun. Chem.* 2021)。ICT 特性を有する高等植物由来のカロテノイドを紅色光合成細菌由来の LH1 光捕集複合体に導入し、自然の光エネルギー捕集能力を越える人工光合成アンテナ系の創成に成功し、動作機構の完全解明を行った (*Nat. Comm.* 投稿審査中)。光合成色素タンパク質複合体が吸収する可視光の周波数領域において、周波数量子もつれ光子対が太陽光すなわち温度 6000 K の黒体輻射の性質・物質との相互作用を模倣可能であることを明らかにし、疑似サーマル光による励起状態ダイナミクスの理論解析を行った。

計画 B02 野澤班 溶液中金属錯体分子の光反応についてフェムト秒 X 線溶液散乱法を用いることで、電子系の光励起後に原子が動き始め、平衡構造へと進行する際の反応経路を 3 分子系では初めて可視化することに成功した (*Nature* 2020) (右図)。



公募 B 恩田班 多電子、多段階で起こる人工光合成反応を実時間で状態選別的に分析できる時間分解赤外分光装置を開発し、これを用いて高効率な CO₂ 光還元系に用いられる超分子金属錯体および半導体金属複合錯体における詳細な電子移動機構の解明、反応中間体の同定に成功した。

公募 B 山中班* メチルアクリドン架橋メソポーラス有機シリカ (MeAcid-PMO) が、励起子的な振る舞いによるエネルギー伝達機構を備えていること、さらには Pt 担持 MeAcid-PMO が、水からの水素生成に対して優れた光触媒特性 (8.6% at 400 nm) を示すことを見出した (*Appl. Catal. B: Environ.* 2021)。

公募 B 小澄班 サブ 10 フェムト秒光パルスを用いた時間分解分光により、シアノバクテリア光捕集アンテナにおける高効率エネルギー伝達機構を解明した。フィコビリソームを構成するフィコシアニン三量体において、光合成色素分子間電子コヒーレンスに起因する複数の量子ビートモードを観測した。

公募 B 村上班 反応熱に由来する熱量変化を検出することにより、半導体光電極や光触媒粒子上で起こる反応の「真の」量子効率 (内部量子効率) を測定することに成功した。

公募 B 大岡班* 高純度に精製されたヘリオバクテリア反応中心標品の超高速分光測定から、波長 816 nm において 20 ps で減衰する新規な成分を見だし、P800 にエネルギーを渡す最長波長成分 red-BChl g である可能性を示した。

公募 B 長澤班 紅色細菌の光捕集アンテナ複合体 LH2 に人工色素を付加したバイオハイブリッド系のフェムト秒過渡吸収スペクトル測定から、LH2 と色素を共有結合で繋げなくても、脂質膜中に LH2 と色素を分散させるだけでピコ秒領域で超高速エネルギー移動が起こることを明らかにした (*J. Chem. Phys.* 2022)。

公募 B 林班 独自に開発したハイブリッド分子シミュレーション法に基づき、タンパク質の酸化還元電位を非経験的に計算する手法の開発し、シトクロム *c* の酸化還元電位の半定量的な計算に成功した。

計画 C01 阿部班 可視光水分解のためのバンド構造制御指針を新たに確立して新規光触媒を多数見出すとともに (*JACS* 2020, 2021, 2021)、天然光合成を模倣した二段階励起機構による可視光水分解系を多数実証した。水の酸化過程における選択性制御では、4 電子酸化による O₂ 生成において世界最小クラスの O₂ 生成過電圧を有するニッケル硫化物/窒化炭素複合触媒などを開発し (*Energy Environ. Sci.* 2021)、水電解の過電圧を大幅に低減した。2 電子酸化による H₂O₂ 生成では、Al-, Si-等の金属ポルフィリン類 (*ACS Appl. Energy Mater.* 2019)、あるいは Cu-Sb 複合系酸化物 (*ChemElectroChem* 2020) 等によりほぼ 100% の選択性で H₂O₂ を生成できることを実証した。さらに天然光合成が多数の候補から何故 MnO_x を選択したのかという長年の謎に対して、全く新たな進化の仮説を提唱するにも至った (*iScience* 2020, 右図)。

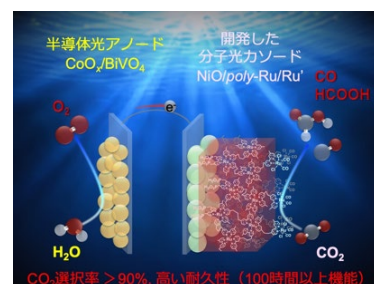
計画 C02 工藤班 水を電子源とする高効率可視光 CO₂ 還元を目的とした光触媒・光電極系を設計し、(CuGa)_{0.5}ZnS₂ などの CO や HCHO 生成が可能な系に加え、CH₄ 生成に活性を示す Rh-Ru 共担持 NaTaO₃:Sr 光触媒など、CO₂ 還元生成物の多様化も達成した (*JACS*, 2022, *Acc. Chem. Res.* 2022)。さらに高度に設計した金属錯体による高効率かつ高安定な CO₂ 還元用色素増感分子光カソードの開発にも成功した (*JACS* 2019, *Chem. Sci.* 2022, 右図)。

公募 C 久富班* 粒子転写法を利用して BiVO₄ などの各種半導体微粒子からなる光アノードを作製し、水からの H₂O₂ 生成を高効率に行う反応系を見出すとともに、高速スクリーニングの可能性を示した。

公募 C 八井班 金クラスター構造体など特異光近接場における二次高調波発生を利用し、Ru 錯体上での可視光誘起 CO₂ 還元の高効率化、近赤外光による Ru 錯体の光駆動化を実証した (*J. Nanophotonics* 2020)。

公募 C 寺尾班 共役軸成分を持つ被覆型分子を反復分子内滑り現象を利用することで合成し、無機表面に完全分散固定化した後にポルフィリンを配位させた金属錯体触媒は、触媒効率の劇的な改善を達成した。

公募 C 山口班* FeNi₂S₄ を用いる CO₂ 還元においてヒスチジン添加による活性向上を見出すとともに、14 種の金属硫化物に対する重回帰分析から構造と活性の相関を解明した (*J. Phys Chem. C*, 2022)。



- 公募 C 犬丸班** 水分解用光触媒の助触媒として、従来は貴金属粒子や酸化物微粒子が主に研究されてきたが、本研究において金属ホウ化物の高い助触媒作用を見出し、物質探索の幅を広げること成功した。
- 公募 C 定金班*** 4つの Ru 核の全てにピリジンが配位した Ru-WO₃系分子が極めて高い水の酸化触媒活性を示すことを見出し、その精密構造解析に成功するとともに、多電子酸化還元能を持つことも見出した。
- 公募 C 酒井班*** Co および Pt ポルフィリンを修飾した TiO₂ 電極を光アノードおよび光カソードとする電気化学セルを構築し、錯体触媒を用いた高効率な水分解を初めて実証した (*ACS Appl. Energy Mater.* 2020)。
- 公募 C 天尾班** 生体触媒と無機半導体の複合系を構築し、可視光照射による NADH 再生と CO₂ 分子の有機分子への付加という、CO₂ 資源化に資する新たな酸化還元系を実証した (*Sustain. Energy Fuels* 2022)。
- 公募 C 石田班*** 金属配位性非天然アミノ酸を用いて錯体の第 2 配位圏に様々な官能基を導入する手法を確立し、Ru 錯体の光化学的 CO₂ 還元触媒活性を飛躍的に向上させることに成功した (*Chem. Eur. J.* 2019)。
- 公募 C 根岸班** 配位子保護金属ナノクラスターを光触媒上に固定化する際の配位子脱離メカニズムを分子レベルで解析し、この知見を基に高機能な水分解光触媒の創製に成功した (*Angew. Chem. Int. Ed.* 2021)。
- 公募 C 和田班** 光合成模倣型のフェノール含有 Ru 錯体を設計し、フェノールラジカルへの電子移動を介した Ru 上での求核攻撃促進により、O₂ 生成過電圧大幅低減と反応効率向上に成功した (*Inorg. Chem.* 2021)。
- 公募 C 浅井班** 光合成で水素を発生する緑色硫黄細菌とメタン菌の共培養により、無機物からメタンを生成できる人工生物系を初めて開発し、最終的に投入電子の約 20% を CO₂ 還元利用できる系を構築した。
- 公募 C 池田班** 単結晶を用いたモデル実験結果を基に、CuGaSe₂ 光カソードの表面に Cu 欠損層を導入することで H₂ 生成効率を向上させ、同系で最高の 6.6% の太陽エネルギー変換効率を達成した (*PCCP* 2022)。
- 公募 C 秋山班*** 気相合成法を用いて n 型半導体の TiO₂ 表面に p 型半導体の β-FeSi₂ の島結晶が分散した複合型光触媒粒子を調製し、水から光触媒的に H₂ と O₂ を同時生成できることを示した (*J. Cryst. Growth* 2019)。
- 公募 C 片岡班** パドルホイール型およびターピリジン架橋型 Rh 二核錯体が高性能 H₂ 生成触媒として機能し、後者は分子触媒として世界最高レベルの触媒頻度で駆動することを実証した (*ChemCatChem* 2019)。
- 公募 C 小林班**** 分子レベルで構造制御した金属錯体多層膜を半導体粒子表面に形成し、電子供与体から H⁺ までの多段電子伝達を制御した高効率 H₂ 生成光触媒系の創出に成功した (*ACS Appl. Energy Mater.* 2021)。
- 公募 C 押切班**** プラズモン-ナノ共振器強結合という新概念を導入した光アノードを開発し、可視光 NH₃ 合成効率を従来の 2 倍に増強し、本概念による強結合光カソードの構築にも成功した (*Chem. Eur. J.* 2022)。
- 公募 C 南本班**** 局在表面プラズモン共鳴を発現する金属ナノ構造をワイドバンドギャップ p 型半導体へ導入した可視光誘起型 H₂ 発生系を開発し、光利用効率向上の設計指針も提案した (*J. Phys. Chem. C*, 2022)。
- 公募 C 加藤班**** 長波長の可視光を吸収できるペロブスカイト型酸窒化物を Z スキーム水分解の O₂ 生成光触媒として初めて適用し、電子伝達の最適化による効率向上を達成した (*ACS Appl. Energy Mater.* 2021)。
- 公募 C 滝沢班**** 両親媒性分子が水中に形成するベシクルを天然光合成のチラコイド膜にみたく、その人工脂質膜を横断する電子輸送反応を可視光で駆動させ、さらに H₂ 生成系と連結したシステムを構築した。
- 公募 C 大津班**** 生体内の補酵素 NAD のレドックス機能に倣った Zn 錯体を新規に合成し、触媒的 CO₂ 有機ヒドリド還元反応構築に重要なアルコール光酸化を実証、反応機構を解明した (*Chem. Commun.* 2021)。
- 公募 C 白石班**** 高温水熱合成による絶縁体 RF 樹脂の半導体化とポリチオフェンドープによる導電性向上により、太陽光エネルギー変換効率 1% で水と酸素から H₂O₂ を生成する光触媒を開発した (*JACS* 2021)。
- 公募 C 高口班**** 天然光合成の PSII 系を O₂ 発生光触媒、独自のカーボンナノチューブを H₂ 発生光触媒とする天然-人工ハイブリッド型二段階光励起系を構築し、可視光水分解に成功した (*J. Appl. Phys.* 2021)。
- 公募 C 田部班**** メタルヘキサシアノメタレート助触媒機能開拓を目指し構造制御固定化法を開発するとともに、酸窒化タンタル光触媒上での O₂ 生成促進も実証した (*J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 2022)。
- 公募 C 伊藤班**** 微小球状イオン交換樹脂ナノイオンキャリア内部への濃縮を利用し、ごく少量の反応物であっても 70% を超える光誘起電子/エネルギー移動効率を達成した (*J. Photochem. Photobiol. A* 2020)。
- 公募 C 中田班**** 水とジクロロエタンの 2 相溶液界面を横断する電子輸送系を新規に構築し、電荷の再結合を空間的に抑制することで、光触媒的な C-C 結合形成反応の高効率化に成功した (*Dalton Trans.* 2022)。

7 研究発表の状況

研究項目ごとに計画研究・公募研究の順で、本研究領域により得られた研究成果の発表の状況（主な雑誌論文、学会発表、書籍、産業財産権、ホームページ、主催シンポジウム、一般向けアウトリーチ活動等の状況。令和4年6月末までに掲載等が確定しているものに限る。）について、具体的かつ簡潔に5頁以内で記述すること。なお、雑誌論文の記述に当たっては、新しいものから順に発表年次をさかのぼり、研究代表者（発表当時、以下同様。）には二重下線、研究分担者には一重下線、corresponding author には左に*印を付すこと。

現在までに、総数 955 報（重複なし 889 報）、（内訳：計画研究から総数 568 報（重複なし 550 報）、公募研究から総数 387 報（重複なし 339 報））の論文として発表し、うち 194 報（重複なし 129 報）が領域内共同研究の成果である。以下に示す論文はすべて査読あり論文であり、重複はない。代表例のみ示す。【】は領域内における共同研究相手先を示す。

A01 (計画班・沈建仁) 総数 107 件（論文 100 件 書籍・刊行物 7 件）

- 1 Shen L., Tang K., Wang W., Wang C., Wu H., Mao Z., An S., Chang S., Kuang T., *Shen J.-R., *Han G., *Zhang X., (2021) Architecture of the chloroplast PSI-NDH supercomplex in *Hordeum vulgare*, *Nature* 601, 649–654.
- 2 Huang G., Xiao Y., Pi X., Zhao L., Zhu Q., Wang W., Kuang T., *Han G., *Sui S.-F., *Shen J.-R. (2021) Structural insights into a dimeric Psb27-photosystem II complex from a cyanobacterium *Thermosynechococcus vulcanus*. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 118, e2018053118.
- 3 Chen J.-H., Wu H., Xu C., Liu X.-C., Huang Z., Chang S., Wang W., Han G., *Kuang T., *Shen J.-R., *Zhang X. (2020) Architecture of the photosynthetic complex from a green sulfur bacterium. *Science* 370, eabb6350.
- 4 Kato K., Nagao R., Jiang T.-Y., Ueno Y., Yokono M., Chan S. K., Watanabe M., Ikeuchi M., *Shen J.-R., *Akimoto S., *Miyazaki N., *Akita F. (2019) Structure of a cyanobacterial photosystem I tetramer revealed by cryo-electron microscopy. *Nat. Comm.* 10, 4929. 【宮崎班】プレスリリース
- 5 Suga M., Akita F., Yamashita K., Nakajima Y., Ueno G., Li H., Yamane T., Hirata K., Umena Y., Yonekura S., Yu L.-J., Murakami H., Nomura T., Kimura T., Kubo M., Baba S., Kumasaka T., Tono K., Yabashi M., Isobe H., Yamaguchi K., Yamamoto M., Ago H., Shen J.-R. (2019) An open-cubane oxyl/oxo mechanism for O=O bond formation in PSII revealed by XFEL. *Science* 366, 334-338. 【磯部班】プレスリリース
- 6 Pi X., Zhao S., Wang W., Liu D., Xu C., Han G., *Kuang T., *Sui S.-F., *Shen J.-R. (2019) The pigment-protein network of a diatom photosystem II-light harvesting antenna supercomplex. *Science* 365, eaax4406.
- 7 Wang W., Yu L.-J., Xu C., Tomizaki T., Zhao S., Umena Y., Chen X., Qin X., Xin Y., Suga M., *Han G., *Kuang T., *Shen J.-R. (2019) Structural basis for blue-green light-harvesting and energy dissipation in diatoms. *Science* 363, eaav0365. プレスリリース
- 8 Yu L.-J., Suga M., Wang-Otomo Z.-Y., *Shen J.-R. (2018) Structure of photosynthetic LH1-RC supercomplex at 1.9 Å resolution. *Nature* 556, 209–213. 【大友班】プレスリリース

A02 (計画班・野口巧) 総数 50 件（論文 47 件 書籍・刊行物 3 件）

- 1 Sato A., Nakano Y., Nakamura S., *Noguchi T. (2021) Rapid-scan time-resolved ATR-FTIR study on the photoassembly of the water-oxidizing Mn₄CaO₅ cluster in photosystem II. *J. Phys. Chem. B* 125, 4031–4045.
- 2 Tokano T., Kato Y., Sugiyama S., *Uchihashi T., *Noguchi T. (2020) Structural dynamics of a protein domain relevant to the water-oxidizing complex in photosystem II as visualized by high-speed atomic force microscopy. *J. Phys. Chem. B* 124, 5847–5857.
- 3 Sakamoto H., Shimizu T., Nagao R., *Noguchi T. (2017) Monitoring the reaction process during the S₂→S₃ transition in photosynthetic water oxidation using time-resolve infrared spectroscopy. *J. Am. Chem. Soc.* 139, 2022–2029.
- 4 Nakamura S., *Noguchi T. (2017) Infrared determination of the protonation state of a key histidine residue in the photosynthetic water oxidizing center. *J. Am. Chem. Soc.* 139, 9364–9375.

A03 (計画班・民秋均) 総数 119 件（論文 115 件 書籍・刊行物 4 件）

- 1 Matsubara S., *Tamiaki H. (2019) Phototriggered dynamic and biomimetic growth of chlorosomal self-aggregates. *J. Am. Chem. Soc.* 141, 1207–1211. プレスリリース
- 2 Hirose M., Harada J., *Tamiaki H. (2020) In vitro hydrolysis of zinc chlorophyllide *a* homologues by a BciC enzyme. *Biochemistry* 59, 4622–4626. プレスリリース
- 3 *Shoji S., Ogawa T., Matsubara S., *Tamiaki H. (2019) Bioinspired supramolecular nanosheet of zinc chlorophyll assembly. *Sci. Rep.* 9, 14006. プレスリリース
- 4 Shinozaki Y., Urugami C., Hashimoto H., *Tamiaki H. (2020) A synthetic dimer appending fullerene: effect of chlorophyll pairing on (photo)redox properties. *Chem. Eur. J.* 26, 8897–8906. 【橋本班】
- 5 *Tsukatani Y., Harada J., Kurosawa K., Tanaka K., Tamiaki H. (2022) Incomplete hydrogenation by geranylgeranyl reductase from a proteobacterial phototroph *Halorhodospira halochloris*, resulting in the production of bacteriochlorophyll with a tetrahydrogeranylgeranyl tail. *J. Bacteriol.* 204, e00605-21. プレスリリース

B01 (計画班・橋本秀樹) 総数 45 件（論文 44 件 書籍・刊行物 1 件）

- 1 Duan, S.-N., Urugami, C., Horiuchi, K., Hino, K., *Wang, X.-F., Sasaki, S., Tamiaki, H., *Hashimoto, H. (2021) Hydroquinone redox mediator enhances the photovoltaic performances of chlorophyll-based bio-inspired solar cells. *Commun. Chem.* 4, 118. 【民秋班】プレスリリース
- 2 Fujihashi, Y., Shimizu, R., *Ishizaki, A. (2020) Generation of pseudo-sunlight via quantum entangled photons and the interaction with molecules. *Phys. Rev. Res.* 2, 023256.
- 3 Fujihashi, Y., *Ishizaki, A. (2021) Achieving two-dimensional optical spectroscopy with temporal and spectral resolution using quantum entangled three photons. *J. Chem. Phys.* 155, 044101.

- 4 *Ishizaki, A., Fleming, G.R. (2021) Insights into photosynthetic energy transfer gained from free-energy structure: coherent transport, incoherent hopping, and vibrational assistance revisited. *J. Phys. Chem. B* 125, 3286–3295.

B02 (計画班・野澤俊介) 総数 22 件 (論文 22 件 書籍・刊行物 0 件)

- 1 Kim, J.G., Nozawa, S., Kim, H., Choi, E.H., Sato, T., Kim, T.W., Kim, K.H., Ki, H., Kim, J., Choi, M., Lee, Y., Heo, J., Oang, K.Y., Ichiyanagi, K., Fukaya, R., Lee, J.H., Park, J., Eom, I., Chun, S.H., Kim, S., Kim, M., Katayama, T., Togashi, T., Owada, S., Yabashi, M., Lee, S.J., Lee, S., Ahn, C.W., Ahn, D.-S., Moon, J., Choi, S., Kim, J., Joo, T., Kim, J., Adachi, S.-I., *Ihee, H. (2020) Mapping the emergence of molecular vibrations mediating bond formation. *Nature*, 582, 520–524. プレスリリース
- 2 Shimoda, Y., Miyata, K., Funaki, M., Ehara, T., Morimoto, T., *Nozawa, S., Adachi, S.-I., Ishitani, O., *Onda, K. (2021) Determining excited-state structures and photophysical properties in phenylphosphine rhenium(I) diimine biscarbonyl complexes using time-resolved infrared and X-ray absorption spectroscopies *Inorg. Chem.* 60, 7773–7784. 【石谷班、恩田班】
- 3 Kou, Y., Nabetani, Y., Nakazato, R., Pratheesh, N.V., Sato, T., Nozawa, S., Adachi, S.-I., Tachibana, H., *Inoue, H. (2022) Mechanism of the photoreduction of carbon dioxide catalyzed by the benchmarking rhenium dimethylbipyridine complexes; operando measurements by XAFS and FT-IR *J. Catal.* 405, 508–519. 【井上班】
- 4 Sato, K., Yamanaka, K.-I., Nozawa, S., Fukuzawa, H., Katayama, T., Morikawa, T., Nonaka, T., Dohmae, K., Ueda, K., Yabashi, M., *Asahi, R. (2020) Charge trapping process in photoexcited nitrogen-doped titanium oxides *Inorg. Chem.* 59, 10439–10449. 【山中班】

C01 (計画班・阿部竜) 総数 162 件 (論文 149 件 書籍・刊行物 13 件)

- 1 Ogawa, K., Suzuki, H., Zhong, C., Sakamoto, R., Tomita, O., Saeki, A., *Kageyama, H., *Abe, R. (2021) Layered perovskite oxyiodide with narrow bandgap and long lifetime carriers for water splitting photocatalysis. *J. Am. Chem. Soc.*, 143, 8446–8453. プレスリリース
- 2 Nakada, A., Kato, D., Nelson, R., Takahira, H., Yabuuchi, M., Higashi, M., Suzuki, H., Kirsanova, M., Kakudou, N., Tassel, C., Yamamoto, T., Brown, M. C., Dronskowski, R., Saeki, A., Abakumov, A., *Kageyama, H., *Abe, R. (2021) Conduction band control of oxyhalides with a triple-fluorite layer for visible light photocatalysis. *J. Am. Chem. Soc.* 143, 2491–2499. 【中田班】
- 3 Tanahashi Y., Takahashi K., Tsubonouchi Y., Nozawa S., Adachi S., Hirahara M., Mohamed A. E., Zahran N. Z., Saito K., Yui T., *Yagi M. (2021) Mechanism of H⁺ dissociation-induced O-O bond formation via intramolecular coupling of vicinal hydroxo ligands on ruthenium(III) centers. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 118, e2113910118.
- 4 Kuttassery F., Sagawa S., Mathew S., Nabetani Y., Iwase A., Kudo A., Tachibana H., *Inoue H. (2019) Water splitting on aluminum porphyrins to form hydrogen and hydrogen peroxide by one-photon of visible light. *ACS Appl. Energy Mater.* 2, 8045–8051. 【工藤班】

C02 (計画班・工藤昭彦) 総数 71 件 (論文 68 件 書籍・刊行物 3 件)

- 1 Kuttassery F., Kumagai H., Kamata R., Ebato Y., Higashi M., Suzuki H., Abe R., *Ishitani O. (2022) Supramolecular photocatalysts fixed on the inside of the polypyrrole layer in dye sensitized molecular photocathodes: application to photocatalytic CO₂ reduction coupled with water oxidation. *Chem. Sci.* 12, 13216–13232. 【阿部班】
- 2 Yoshino S., Iwase A., Yamaguchi Y., Suzuki T. M., Morikawa T., *Kudo A. (2022) Photocatalytic CO₂ reduction using water as an electron donor under visible light irradiation by Z-scheme and photoelectrochemical systems over (CuGa)_{0.5}ZnS₂ in the presence of basic additives. *J. Am. Chem. Soc.* 144, 2323–2332.
- 3 Yamazaki Y., Miyaji M., *Ishitani O. (2022) Utilization of low-concentration CO₂ with molecular catalysts assisted by CO₂-capturing ability of catalysts, additives, or reaction media. *J. Am. Chem. Soc.* 144, 6640–6660.
- 4 Kumagai H., Tamaki Y., *Ishitani, O. (2022) Photocatalytic systems for CO₂ reduction: metal-complex photocatalysts and their hybrids with photofunctional solid materials. *Acc. Chem. Res.* 55, 978–990.

以下公募班

大友征宇 (総数 7 件)

- 1 Kawakami, T., *Yu, L.-J., Liang, T., Okazaki, K., Madigan, M. T., Kimura, Y., *Wang-Otomo, Z.-Y. (2021) Crystal structure of a photosynthetic LH1-RC in complex with its electron donor HiPIP. *Nat. Commun.* 12, 1104.

庄司光男 (総数 12 件)

- 1 *Shoji M., Isobe H., Shigeta Y., Nakajima T., *Yamaguchi K. (2018) Concerted mechanism of water insertion and O₂ release during the S₄ to S₀ transition of the oxygen-evolving complex in photosystem II. *J. Phys. Chem. B* 122 (25), 6491–6502. 【磯部班、沈班】

石北央 (総数 39 件)

- 1 Tamura H., Saito K., *Ishikita H. (2020) Acquirement of water-splitting ability and alteration of charge-separation mechanism in photosynthetic reaction centers. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 117 16373–16382.

出羽毅久 (総数 8 件)

- 1 Kasagi G., Yoneda Y., Kondo M., Miyasaka H., *Nagasawa Y., *Dewa T. (2021) Enhanced light harvesting and photocurrent generation activities of biohybrid light-harvesting I-reaction center core complexes (LH1-RCs) from *Rhodospseudomonas palustris*. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 405, 112790. 【長澤班】

船橋靖博 (総数 3 件)

- 1 *Hatanaka T., Kusunose H., Kawaguchi H., *Funahashi Y. (2020) Dinitrogen activation by a heterometallic VFe complex derived from 1,1'-bis(arylamido)vanadocene. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2020, 1449–1455.

磯部寛 (総数 2 件)

- 1 *Isobe, H., Shoji, M., Suzuki, T., Shen, J.-R., Yamaguchi, K. (2019) 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. 【沈班】

菓子野康浩 (総数 2 件)

- 1 Hamaguchi T., Kawakami K., Shinzawa-Itoh K., Inoue-Kashino N., Itoh S., Ifuku K., Yamashita E., Maeda K., Yonekura K., *Kashino Y. (2021) Structure of the far-red light utilizing photosystem I of *Acaryochloris marina*. *Nat Commun.* 12, 2333. 【川上班】 プレスリリース

輛達也 (総数 14 件)

- 1 Kato K., Shinoda T., Nagao R., Akimoto S., Suzuki T., Dohmae N., Chen M., Allakhverdiev S. I., *Shen J.-R., *Akita F., *Miyazaki N., *Tomo T. (2021) Structural basis for the adaptation and function of chlorophyll *f* in photosystem I. *Nat. Commun.* 11, 238. 【沈班】 プレスリリース

佐賀佳央 (総数 8 件)

- 1 *Saga Y., Kawano S., Otsuka Y., Imanishi M., Kimura Y., Matsui S., Asakawa H. (2019) Selective oxidation of B800 bacteriochlorophyll *a* in photosynthetic light-harvesting protein LH2. *Sci. Rep.* 9, 3636. 【木村班】 プレスリリース

三野広幸 (総数 4 件)

- 1 Taguchi S., Shen L., Han G., Umena Y., Shen J.-R., Noguchi T., *Mino H. (2020) Formation of the high-spin S₂ state related to the extrinsic proteins in the oxygen evolving complex of photosystem II. *J. Phys. Chem. Lett.* 11, 8908–8913. 【沈班、野口班】

川上恵典 (総数 3 件)

- 1 Kawakami K., Hamaguchi T., Hirose Y., Kosumi D., Miyata M., Kamiya N., *Yonekura K. (2022) Core and rod structures of a thermophilic cyanobacterial light-harvesting phycobilisome. *Nat. Commun.* 13, 3389. 【小澄班】 プレスリリース

西山佳孝 (総数 6 件)

- 1 Jimbo H., Izuhara T., Hihara Y., Hisabori T., *Nishiyama Y. (2019) Light-inducible expression of translation factor EF-Tu during acclimation to strong light enhances the repair of photosystem II. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 116, 21268–21273. プレスリリース

木村行博 (総数 12 件)

- 1 *Kimura Y., Nojima S., Nakata K., Yamashita T., Wang X.-P., Takenaka S., Akimoto S., Kobayashi M., Madigan M. T., *Wang-Otomo Z.-Y. and *Yu L.-J. (2021) Electrostatic charge controls the lowest LH1 Q_y transition energy in the triply extremophilic purple phototrophic bacterium, *Halorhodospira halochloris*” *Biochim. Biophys. Acta* 1862, 148473. 【大友班】

林重彦 (総数 5 件)

- 1 Cheng C., *Hayashi S. (2021) Ab Initio evaluation of the redox potential of cytochrome *c*. *J. Chem. Theory Comput.* 17, 1194–1207.

恩田健 (総数 30 件)

- 1 Kamogawa K., Shimoda Y., Miyata K., *Onda K., Yamazaki Y., Tamaki Y., Ishitani *O. (2021) Mechanistic study of Photocatalytic CO₂ reduction using Ru(II)-Re(I) supramolecular photocatalyst *Chem. Sci.* 12, 9682–9693. 【石谷班】

村上直也 (総数 6 件)

- 1 Shinoda T., Yamaguchi Y., Kudo A., *Murakami N. (2020) In situ photoacoustic analysis of near-infrared absorption of rhodium-doped strontium titanate photocatalyst powder. *Chem. Commun.* 56, 14255–14258. 【工藤班】

小澄大輔 (総数 27 件)

- 1 Hirota Y., Serikawa H., *Kawakami K., Ueno M., Kamiya K., *Kosumi D. (2021) Ultrafast energy transfer dynamics of phycobilisome from *Thermosynechococcus vulcanus*, as revealed by ps fluorescence and fs pump-probe spectroscopies. *Photosynth. Res.* 148, 181–190. 【川上班】

長澤裕 (総数 17 件)

- 1 Yoneda Y., Kito M., Mori D., Goto A., Kondo M., Miyasaka H., *Nagasawa Y., *Dewa T. (2022) Ultrafast energy transfer between self-assembled fluorophore and photosynthetic light-harvesting complex 2 (LH2) in lipid bilayer. *J. Chem. Phys.* 156, 095101. 【出羽班】

山中健一 (総数 3 件)

- 1 Goto Y., *Yamanaka K., Ohashi M., Maegawa Y., *Inagaki S. (2021) Light-harvesting photocatalysis for H₂ evolution by methylacridone-bridged periodic mesoporous organosilica. *Appl. Catal. B: Environ.* 287, 119965.

久富隆史 (総数 3 件)

- 1 Wang S., *Teramura K., Hisatomi T., Domen K., Asakura H., Hosokawa S., *Tanaka T. (2020) Effective driving of Ag-loaded and Al-doped SrTiO₃ under irradiation at $\lambda > 300$ nm for the photocatalytic conversion of CO₂ by H₂O. *ACS Appl. Energy Mater.* 3, 1468–1475.

八井崇 (総数 4 件)

- 1 *Yatsui T., Nakamura Y., Suzuki Y., Morimoto T., Kato Y., Yamamoto M., Yoshida T., Kurashige W., Shimizu N., Negishi Y., Iida K., and Nobusada K. (2020) Increase in CO₂ reduction rate via optical near-field effect. *J. Nanophotonics* 14, 046011. 【根岸班】

寺尾潤 (総数 31 件)

- 1 Masai, H., Yokoyama, T., Miyagishi, V. H., Liu, M., Tachibana, Y., Fujihara, T., Tsuji, Y., Terao, J. (2020) Insulated conjugated bimetallopolymer with sigmoidal response by dual self-controlling system as a biomimetic material in *Nat. Commun.* 11, 408.

定金正洋 (総数 2 件)

- 1 Kokumai K., Sugiarto, *Sadakane, M., (2022) Synthesis, characterization, and multielectron redox property of pyridine-coordinated tetra-Ru-oxo core sandwiched silicotungstate, $[(\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36})_2(\{\text{Ru(VI)(pyridine)}\}_4\text{O}_4(\text{OH})_2)]^{10-}$. *Z. Anorg. Allgem. Chem.* in press.
- 酒井健 (総数 8 件)
- 1 Akamine K., Morita K., *Sakai K., *Ozawa H. (2020) A molecular-based water electrolyzer consisting of two mesoporous TiO_2 electrodes modified with metalloporphyrin molecular catalysts showing a quantitative faradaic efficiency. *ACS Appl. Energy Mater.* 3, 4860–4866.
- 天尾豊 (総数 39 件)
- 1 Katagiri T., *Amao Y. (2022) Visible-light-induced enzymatic reactions using an NADH regeneration system of water-soluble zinc porphyrin and homogeneous colloidal rhodium nanoparticles. *Sustain. Energy Fuels* 6, 2581–2592.
- 石田斉 (総数 2 件)
- 1 *Toyama, M., Takizawa, T., Morita, I., *Nagao, N., Kuramochi, Y., *Ishida H. (2019) Syntheses and characterization of a pair of isomers of heteroleptic bis(bidentate) ruthenium(II) complexes with two different monodentate ligands. *Chem. Eur. J.* 25(79), 16582–16590.
- 根岸雄一 (総数 29 件)
- 1 Kawawaki T., Kataoka Y., Hirata M., Akinaga Y., Takahata R., Wakamatsu K., Fujiki Y., Kataoka M., Kikkawa S., Alotabi A. S., Hossain S., Osborn D. J., Teranishi T., Andersson G. G., Metha G. F., Yamazoe S., *Negishi Y. (2021) Creation of high-performance heterogeneous photocatalysts by controlling ligand desorption and particle size of gold nanocluster. *Angew. Chem., Int. Ed.* 60, 21340–21350. プレスリリース
- 和田亨 (総数 2 件)
- 1 *Nakazono T., *Wada T., (2021) Photochemical water oxidation using a doubly N-confused hexaphyrin dinuclear cobalt complex. *Inorg. Chem.* 60, 1284–1288.
- 浅井智広 (総数 5 件)
- 1 *Azai C., Harada, J., Fujimoto S., Masuda S., Kosumi D. (2020) Anaerobic energy dissipation by glycosylated carotenoids in the green sulfur bacterium *Chlorobaculum tepidum*. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 403, 112828. 【小澄班】
- 池田茂 (総数 20 件)
- 1 *Ikeda S., Nguyen T. H., Okamoto R., Abdellaoui I., Islam M. M., Harada T. Abe R., Sakurai T. (2021) Effects of incorporation of Ag into a kesterite $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin film on its photoelectrochemical properties for water reduction. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 24, 468–476. 【阿部班】
- 秋山賢輔 (総数 1 件)
- 1 *Akiyama K., Nojima S., Takahashi R., Matsumoto Y., Funakubo H., (2019) MOCVD growth of $\beta\text{-FeSi}_2$ film on modified Si surface by silver and enhancement of luminescence. *J. Cryst. Growth.* 506, 131–134.
- 片岡祐介 (総数 9 件)
- 1 *Kataoka Y., Yano N., Handa M., Kawamoto T. (2019) Intrinsic hydrogen evolution capability and theoretically supported reaction mechanism of paddlewheel-type dirhodium complex. *Dalton Trans.* 48, 7302.
- 小林厚志 (総数 6 件)
- 1 Yoshimura N., *Kobayashi A., Kondo T., Abe R., Yoshida M., Kato M. (2021) Interfacial electron flow control by double nano-architectures for efficient Ru-dye-sensitized hydrogen evolution from water. *ACS Appl. Energy Mater.* 4, 14352–14362. 【阿部班】
- 押切友也 (総数 10 件)
- 1 Suganami Y., Oshikiri T., Shi X., *Misawa H. (2021) Water oxidation under modal ultrastrong coupling conditions using gold/silver alloy nanoparticles and Fabry-Perot nanocavities. *Angew. Chem. Int. Ed.* 60, 18438–18442.
- 南本大穂 (総数 8 件)
- 1 Minamimoto, H., Toda, T., *Murakoshi, K. (2021) Spatial distribution of active sites for plasmon-induced chemical reactions triggered by well-defined plasmon modes. *Nanoscale* 13, 1784–1790.
- 加藤英樹 (総数 2 件)
- 1 Kumagai H., Aoyagi R., Kato K., Yamakata A., Kakihana M., *Kato H. (2021) Utilization of perovskite-type oxynitride $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_2\text{N}$ as an O_2 -evolving photocatalyst in Z-scheme water splitting. *ACS Appl. Energy Mater.* 4, 2056–2060.
- 大津英揮 (総数 2 件)
- 1 *Ohtsu H., Takaoka M., Tezuka Y., Tsuge K., Tanaka K. (2021) An NAD^+ -type earth-abundant metal complex enabling photo-driven alcohol oxidation. *Chem. Commun.* 57, 13574–13577.
- 白石康浩 (総数 3 件)
- 1 *Shiraishi Y., Matsumoto M., Ichikawa S., Tanaka S., Hirai, T. (2021) Polythiophene-doped resorcinol-formaldehyde resin photocatalysts for solar-to-hydrogen peroxide energy conversion. *J. Am. Chem. Soc.* 143, 12590–12599. プレスリリース
- 高口豊 (総数 1 件)
- 1 *Tajima T., *Yamagami M., Sagawa R., Miyake H., *Takaguchi Y. (2021) Dye-sensitized H_2 evolution from water facilitated by photoinduced electron transfer between molecules on the inside and the outside of a carbon nanotube. *J. Appl. Phys.* 129, 014303.
- 田部博康 (総数 12 件)
- 1 Tabe H., Oshima H., Ikeyama S., *Amao Y., *Yamada Y. (2021) Enhanced catalytic stability of acid phosphatase immobilized in the mesospaces of a SiO_2 -nanoparticles assembly for catalytic hydrolysis of organophosphates. *Mol. Catal.* 510, 111669. 【天尾班】

伊藤亮孝 (総数 1 件)

1 Yamamoto H., Taomoto M., *Ito A., *Kosumi D. (2020) Electron-transfer behaviors between photoexcited metal complex and methyl viologen codoped in ionic nanospheres. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 401, 112771. 【小澄班】

中田明伸 (総数 2 件)

1 *Nakada A., Miyakawa R., Itagaki R., Kato K., Takashima C., Saeki A., Yamakata A., Abe R., Nakai H., *Chang H.-C. (2022) Photoexcited charge manipulation in conjugated polymers bearing a Ru(II) complex catalyst for visible-light CO₂ reduction. *J. Mater. Chem. A* in press. 【阿部班】

【書籍・刊行物】

領域全体で、総数 81 件の書籍・刊行物について編集や分担執筆に参画した。主な書籍は以下の通りである。

1. Photosynthesis: Molecular approaches to solar energy conversion, Springer-Nature, 2021 (Shen J.-R., Suleyman, Satoh 篇)
2. Encyclopedia of Biological Chemistry, 3rd Edition. vol. 2, Springer-Nature, 2021 (Shen J.-R.)
3. Methods in Enzymology – Vol. 613, Academic Press, 2018 (Shen J.-R.)
4. Methods in Enzymology (MIE) Volume 672, Academic Press, 2021 (Hashimoto H. et al.).

【産業財産権】特願 計 14 件

橋本 秀樹、磯邊 清、堀部 智子、世良 佳彦、山下 栄次、金属化合物ーグラフェンオキサイド複合体、国際特許

【主催のシンポジウム】

毎年 1 回の公開シンポジウム、及び国際会議、シンポジウム、関連集会を多数開催した。主なシンポジウムの例は次の通りである。

1. The 3rd International Solar Fuels Conference (ISF-3) 及び International Conference on Artificial Photosynthesis-2019 (ICARP2019), 2019 年 11 月 20 日 (水) ~24 日 (日)、広島
2. 第 14 回 (2018)、第 15 回 (2019)、第 16 回 (2021) 国際研究集会「化学的にプログラムされた合成色素類の超分子ナノ科学」(International Workshop on Supramolecular Nanoscience of Chemically Programmed Pigments)

【アウトリーチ活動】

1. 新聞、TV 等各種メディア

研究成果のプレスリリースを 23 回行い、新聞や TV 等で 83 回報道された。主な報道内容は以下の通りである。

- (1) 2019. 10. 18 朝日新聞、毎日新聞、山陽新聞『光合成のメカニズムー分子の精密解析に成功』【沈】
- (2) 2019. 09. 20 読売新聞サイエンスボックス『光合成 全容解明が使命』【沈】
- (3) 2017. 11. 20, 21, 22, 24 日経新聞『人間発見 光合成解明 自然に近づけ』【沈】
- (4) 2019. 10. 31, 朝日新聞『人工光合成』実現へ葉緑素 立命館大』【民秋】

2. 一般向け講演

第 56 回日本生物物理学会年会市民講演会 (岡山)、「吸光と発光で開く先端基礎科学」等多数の一般向け講演会を行い、成果の普及に努めた。また C01 班の阿部グループでは、毎年夏休みに小学生対象の「こども環境教室」を開催して、出前講義と体験実験を実施し、その実績が評価されて京都市より表彰を受けた。

3. ホームページ

ホームページ (<http://photoenergy-conv.net/>) にて、領域の基本情報、研究トピックやニュース、シンポジウム開催情報、業績など、定期的な情報公開に務めた。

4. ニュースレター

ニュースレターを 1 か月に 1 回オンラインで発行し、各研究者による専門領域の解説や最新研究成果の紹介、領域が主催するワークショップやセミナー、講習会のレポート、プレスリリースや今後の予定など共有すべき情報を積極的に掲載して公開した。

8 研究組織の連携体制

研究領域全体を通じ、本研究領域内の研究項目間、計画研究及び公募研究間の連携体制について、図表などを用いて具体的かつ簡潔に1頁以内で記述すること。

本研究領域は、最先端の物理計測技術や量子計算技術を駆使して、天然光合成における水分解反応や光エネルギーの高効率利用機構の解明と、水を電子源とする水素生産・二酸化炭素還元等の人工光合成システムの開発を目的としたものである。これらの目的を実現するため、物理学、化学、生物学にまたがる多様な研究者を糾合し、真に「複合領域」の研究であると言える。従って、各研究項目、計画研究と公募研究の間で広範な融合・共同研究を奨励し、推進した。参加研究者数は計画研究16名、公募研究第1期31名、第2期38名（うち3名は途中で辞退）、研究協力者数は計画研究158-186名、公募研究76-142名に達した。この間、領域内共同研究を募集し、選考を経て総括班経費から平成29年7件、平成30年20件、令和元年15件、令和2年23件、令和3年17件、計82件の共同研究を支援した。その結果、これら共同研究やその他の領域内共同研究により、化学と生物、化学と物理、化学と工学、化学と生物と物理等の分野間の融合・共同研究の成果論文として計194篇を発表した。領域内での分野間融合・共同研究の概要および具体例を以下に記す。

【代表的な共同研究成果】

A班では、靱グループ(A公募班)と沈グループ(A01計画班)の共同研究によりクロロフィルfを持つシアノバクテリア由来のPSI三量体の構造をクライオ電子顕微鏡で解析した(Nat. Commun. 2020)。野口グループ(A02計画班)と沈グループ(A01計画班)の共同研究により、PSII微結晶のS状態遷移の効率をFTIRで測定し、結晶中でもS状態が遷移していることが明らかになり(J. Phys. Chem. Lett. 2018; J. Phys. Chem. B. 2020)、また、PSII構造中の脂質の一つであるSQDGを欠損させた変異体のPSIIの構造と機能を明らかにした(J. Biol. Chem. 2018)。大友グループ(A公募班)と沈グループ(A01計画班)の共同研究により、紅色硫黄細菌のLH1-RC超分子膜タンパク質の結晶構造を高分解能で解析した(Nature, 2018; FEBS J. 2018)。庄司グループ(A公募班)と磯部グループ(A公募班)と山口グループ(A01計画班)の共同研究により、PSII水分解触媒の各反応中間体の構造・機構について詳細な理論解析を行った(Phys. Chem. Chem. Phys. 2020他多数)。出羽グループ(A公募班)と長澤グループ(B公募班)の共同研究により、光収穫系のエネルギー移動ダイナミクスが解析された(Photosynth. Res. 2020; J. Photochem. Photobiol. A 2021等)。他にも多数の共同研究が行われ、成果を輩出した。

B班主導の共同研究では、①橋本グループ(B01公募班)と民秋グループ(A03公募班)との共同研究により、クロロフィル色素誘導体を用いて天然光合成を模倣した有機太陽電池の動作機構の解明とヒドロキノン酸化還元媒体を利用した光電変換性能の向上を達成した(Commun. Chem. 2021)。②小澄グループ(B公募班)、神谷グループ(A01計画班)、川上グループ(A公募班)の共同研究により、シアノバクテリア光捕集アンテナにおける高効率エネルギー伝達機構を解明した(Photosynth. Res. 2021; Nature Commun. 2022)。③小澄グループ(B公募班)と伊藤グループ(C公募班)との共同研究により、イオン性ナノスフェアにおける金属錯体とメチルビオロゲン間の電子移動の挙動を解明した(J. Photochem. Photobiol. A 2020)。他にも多数の共同研究を行い、成果を得た。

C班も多くの共同研究を行い、成果を得た。①阿部グループ(C01計画班)と石谷グループ(C02計画班)との共同研究により、貴金属を用いない系としては世界最高効率を示す半導体-分子ハイブリッド型の可視光水分解系を構築した(J. Am. Chem. Soc. 2019)。②阿部グループ(C01計画班)と石谷グループ(C02計画班)との共同研究により、水を電子源とするCO₂還元が外部バイアスの印加なしで定常的に進行する可視光駆動型半導体-金属錯体ハイブリッド系を世界で初めて実証し(J. Mater. Chem. A 2021)、さらに超分子型金属錯体の構造設計と固定化法の改良により飛躍的な高性能化に成功した(Chem. Sci., 2021)。③阿部グループ(C01計画班)と民秋グループ(A03計画班)の共同研究により、クロロフィル分子を増感剤とする分子-半導体ハイブリッド型光触媒を開発し、高効率な可視光水素生成を実証した(J. Photochem. Photobiol. A 2022)。④井上グループ(C01計画班)と工藤グループ(C02計画班)の共同研究により、ポルフィリン誘導体-半導体ハイブリッド型可視光水素生成系を構築し(J. Photochem. Photobiol. A 2018)、さらに過酸化水素を生成できるハイブリッド系も実証した(ACS Appl. Energy Mater. 2019)。この他にも、A班およびB班との班間共同研究を含めた、多数の学際的融合研究を行い、論文公表した。

9 研究費の使用状況

研究領域全体を通じ、研究費の使用状況や効果的使用の工夫、設備等（本研究領域内で共用する設備・装置の購入・開発・運用、実験資料・資材の提供など）の活用状況について、総括班研究課題の活動状況と併せて具体的かつ簡潔に2頁以内で記述すること。また、領域設定期間最終年度の繰越しが承認された計画研究（総括班・国際活動支援班を含む。）がある場合は、その内容を記述すること。

沈班で購入した高速冷却遠心機、絶対分子量・多角度光散乱検出器、粒子径・分子量測定装置、及び試料の急速凍結装置は試料の絶対分子量測定、分子量分布や均一性の検定、及びクライオ電子顕微鏡用試料の急速凍結に活用した。また、GPU ワークステーションや理論計算用ワークステーションは光合成系膜タンパク質複合体の構造解析や理論計算に活用され、上記機械との組み合わせで使用することにより多くの成果を得た。民秋班では、高速液体クロマトグラフィー装置、FTIR 装置、マイクロ天秤を購入し、光捕集アンテナ系の集合状態やそれらをモデルとした人工光捕集装置の作製に利用したほか、B 班の長澤グループと C 班の浅井グループとの共同研究に活用した。

総括班では、無機系のみならず有機系の半導体のバンドレベルを簡易に測定可能な光電子収量分光装置を購入して京大阿部グループに設置し、C01 および C02 さらには公募班に共通機器として広く提供することで、多くの有益な知見を得ると共に、共同研究成果を含めた多数の論文公表へと繋がった。また、同様に比較的高価な光触媒活性自動評価装置も京大をはじめとする一部の研究機関に導入し、共通機器として提供することで、領域内の研究促進を図った。さらに総括班では、高速液体クロマトグラフィー装置を購入し、多くの領域内共同研究に活用した。

さらに、総括班では領域内における研究、特に共同研究の促進を図るため、以下に列挙した総括班支援事業を毎年複数回公募し、広く提供した。

(1) 相互派遣支援（領域内短期留学制度）

本領域内の研究者（若手教員、ポスドク、博士学生が主な対象）を、実質的な共同研究の実施を目的として、領域内の研究機関に派遣する。期間は1週間から1ヶ月程度とし、交通費と滞在費を支給する。多くの若手研究者がこの制度を利用して他の研究室に出向き、実験・ディスカッションを通して異分野の知識を身に着け、研究の推進に役立った。具体的な例としては、C01 阿部班と C02 石谷班の間で、若手スタッフと大学院生を双方向に派遣し滞在させることにより、従前は半導体光触媒と金属錯体光触媒の研究分野間に介在していた、実験手法の違いなどを含めたギャップが解消され、相互理解が進んだ。その結果として、上述したような貴金属を用いない系としては世界最高効率を示す半導体-分子ハイブリッド型の可視光水分解系(J. Am. Chem. Soc. 2019)、世界で初めての水を電子源とする CO₂還元が外部バイアスの印加なしで定常的に進行する可視光駆動型半導体-金属錯体ハイブリッド系(J. Mater. Chem. A, 2021)、超分子型金属錯体の構造設計と固定化法の改良による高性能ハイブリッド系(Chem. Sci., 2021)などの実証につながった。また、班間の異分野相互理解と融合的成果創出にも貢献し、例えば C01 阿部班と A03 民秋班の間では、若手スタッフと大学院生を双方向に派遣し滞在させて実験を進めることにより、天然光合成系に範を得たクロロフィル分子を増感剤とする分子-半導体ハイブリッド型光触媒を開発し、高効率な可視光水素生成を実証した(J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry, 2022)。

(2) 国際相互派遣支援

本領域内の研究者（若手教員、ポスドク、博士学生が主な対象）を、実質的な共同研究の実施を目的として海外の研究機関へ派遣する。また、海外の若手研究者を、班員の研究室（この際、複数の研究室訪問も可能）へ受け入れて、共同研究を実施する。期間は1~6ヶ月程度とし、交通費と滞在費を支給する。本制度は研究開始後の3年間に利用されていたが、後半の2年間は新型コロナの影響でほとんど利用されなくなった。

(3) 招聘支援

共同研究の新規開拓および既存共同研究のさらなる推進のために、海外の研究者を、本領域内の研究室へ招聘する。期間は1週間から1ヶ月程度とし、交通費と滞在費を支給する。本制度を利用して、Prof. Richard J. Cogdell, University of Glasgow, UK, Prof. Hynd REMITA, Universite, Paris-Saclay, France、オランダ・アムステルダム自由大学の Rienk van Grondelle 名誉教授等

の海外著名教授をを招聘し、領域メンバーと共同研究の打ち合わせや研究交流、講演を行った。また、総括班メンバーがオーストラリアのクイーンズランド大学の Lianzhou Wang 教授と共同で申請した Australian Research Council のプロジェクトが採択され、共同研究を開始するなど、国際共同研究を推進した。後半の2年間は新型コロナの関係で海外研究者の招聘、領域研究者の派遣はできなかったが、オンラインでの会議等で打ち合わせや交流を行った。

(4) 国際会議開催支援

本領域における成果の国際発信や、さらなる国際共同研究の推進を目的とする国際会議・シンポジウムの開催を支援する。本制度を利用して、国際会議 The 3rd International Solar Fuels Conference (ISF-3) 及び International Conference on Artificial Photosynthesis-2019 (ICARP2019)を2019年11月20-24日に広島市で開催したほか、The Japan-Italy Bilateral Symposium on Artificial Photosynthesis Using Metal complexes、Japan-France Joint Workshop on the Structure and Function of Photosystem II、2021 International Chemical Congress of Pacific Basin Societiesにおける関連シンポジウム、国際研究集会 第14, 15, 16回「化学的にプログラムされた合成色素類の超分子ナノ科学」(International Workshop on Supramolecular Nanoscience of Chemically Programmed Pigments)、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」、「人工光合成」国際フォーラム：夢の新エネルギー「人工光合成」とは何か、等の国際・国内会議・シンポジウム・研究集会を主催・共催・協賛した。

(5) 若手育成支援

本領域における若手研究者の育成を目的としたシンポジウムやセミナー、勉強会などの開催を支援する。本制度を利用して、2017年若手研究者育成シンポジウム(2017年12月、琵琶湖コンファレンスセンター)、若手育成合同ゼミ(2018年11月、北海道大学)、ISF3-Young(2019年11月、広島カンファレンスセンター)、若手育成オンラインセミナー(2020年12月、オンライン開催)、錯体化学若手の会夏の学校2021(2021年8月、オンライン開催)などを実施した。これらの実施具体例として、2017年若手研究者育成シンポジウムの詳細について紹介する。本企画は、各研究室の助教クラスの若手教員および博士課程を中心とした大学院生の主体性の養成と、活発な議論を通じた鍛錬および相互理解を目指したものである。人工光合成分野を中心として、学生13名による口頭発表が行われた。この際、教授陣も含めて参加した教員は敢えて発言を控えることで、学生主体の活発かつレベルの高い討論が繰り広げられた。また、若手研究者講演と題し、若手助教ら3名が学生時代から現在までの研究を総括した講演を行うことで、アカデミック志望の大学院生へのキャリアパスの一助とした。優れた講演を行った学生を表彰する「最優秀講演賞」の他に、優れた討論を行った「討論敢闘賞」も表彰するなど、学生のモチベーション向上を目指し、実際に、本シンポジウムに参加した修士課程の学生5名がその後博士課程に進学したことから、本企画の意図した効果が期待以上にあったと思われる。また、コロナ禍にオンラインで開催した若手育成オンラインセミナーでは、領域内の各班から多くの若手研究者と大学院生が参加して、活発な討論が繰り広げられるとともに、新たな企画として「若手研究者による融合研究テーマ提案」が行われ、4名からなる異分野研究者がチームを構成して議論して融合テーマを策定してプレゼンし、その内容について投票して優秀なテーマを表彰した。この融合テーマ策定から実際の共同研究に発展した例もあり、若手育成と異分野相互理解において高い効果があったと考えている。

(6) 共同研究テーマ策定会議

本領域では、領域会議に若手研究者や大学院生も参加しやすい雰囲気作りに努めてきたが、領域会議では各研究者が最新成果を発表するのが常で、特に「強み」を主張する傾向にあるため、限られた時間で研究背景や課題を含めた本質を理解するのは不可能である。そこで総括班の支援のもとで共同研究テーマ策定会議を企画して複数回開催し、「強み」だけでなく課題や悩みなど「弱み」も共有する方針で進めたところ、多くのテーマが立ち上がり、融合的な研究成果の創出に繋がった。

10 当該学問分野及び関連学問分野への貢献の状況

研究領域全体を通じ、本研究領域の成果が当該学問分野や関連学問分野に与えたインパクトや波及効果などについて、「革新的・創造的な学術研究の発展」の観点から、具体的かつ簡潔に1頁以内で記述すること。なお、記述に当たっては、応募時に「①既存の学問分野の枠に収まらない新興・融合領域の創成を目指すもの」、「②当該領域の格段の発展・飛躍的な展開を目指すもの」のどちらを選択したか、また、どの程度達成できたかを明確にすること。

本研究領域の目的は、一言でいえば天然光合成系の機構解明とそれをもとにした人工光合成系の開発である。応募時には「②当該領域の格段の発展・飛躍的な展開を目指すもの」を選択したので、以下本領域の成果が当該学問領域や関連学問分野に与えるインパクトや波及効果について記述する。

天然光合成系の機構解明では、光化学系 II による水分解・酸素発生反応の機構について、X線自由電子レーザーを利用したポンププローブ実験による時分割 X線結晶構造解析法により反応中間体の構造を解析し、 S_3 状態で新たな酸素原子（水分子）の挿入による酸素-酸素結合の形成機構を明らかにした。これは、水分解反応機構の解明につながる重大な成果だけでなく、水分解のための人工触媒の合成や、ポンププローブ実験による他の酵素反応中間体の構造解析による反応機構の解明にもよい例を提供した。また、異なる生物種由来光化学系 II-光捕集アンテナ II、光化学系 I-光捕集アンテナ I 超分子複合体のクライオ電子顕微鏡による構造解明により、光合成における光エネルギーの捕集・伝達機構の解明につながるだけでなく、光捕集装置の人工設計・合成による太陽光エネルギーの有効利用にも重要な知見を与えた。

先端計測技術分野では、クロロフィル色素誘導体を用いて天然光合成を模倣した有機太陽電池の動作機構の解明とヒドロキノン酸化還元媒体を利用した光電変換性能の向上に成功した。また、分子内電荷移動特性を有する高等植物由来のカロテノイドを紅色光合成細菌由来の LH1 光捕集複合体に導入し、自然の光エネルギー捕集能力を越える人工光合成アンテナ系の創成に成功し、動作機構の完全解明を行った。これらの成果は、光合成光捕集系の機能を自然から学び、自然の摂理を越えるエネルギー伝達効率を出すための方法を明確に提示したものであり、高効率かつロバストな人工の光捕集アンテナ系創成のための可能な指針を与えた。また、太陽光を模倣する擬サーマル光源として周波数量子もつれ光子対とそれに基づく新規分光計測法について研究を進めた。周波数量子もつれ光子対の非古典的相関を用いることによって、時間分解分光測定と等価な、あるいは、より選択性の高い測定が原理的には可能であることを見出した。この成果は、物質系と光子系のいずれをも量子力学的に取り扱う、新たな学理の創出に向けた基盤を提供した。さらに、光反応性タンパク質や、領域内で合成された多くの均一系・不均一系光触媒について、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が、X線分子動画法と計算化学的アプローチから可視化され、それらの動的情報はより高効率な光触媒材料を合成する際の設計指針を与えた。この成果は、光機能性の効率や選択性を決定する因子を、微視的な構造・電子状態の視点から詳細に提示する、人工光合成研究の新しいアプローチを提示した。

人工光合成分野では、太陽光スペクトルの大半を占める「可視光」を利用できる水分解系や二酸化炭素還元系を多数実証した。従前の各研究分野の単なる延長に留まることなく、本領域内における C 班内そして A 班および B 班との積極的な共同研究を推進することにより、無機半導体、金属錯体、機能性有機分子、酵素などのバイオ系、さらには天然光合成分野、などの相互理解と融合に基づく新たな方法論の提唱そして反応系の構築を実現した。例えば無機半導体と金属錯体（機能性有機分子）の分野間では、相互理解と相補的機能発現の方法論が大きく進展し、従来の物理吸着のみならず化学結合や重合などに基づくより精密な複合化手法を開発し、結果として革新的な半導体-分子ハイブリッド系を構築した。また、水の分解系では、ボトルネックであった水の 4 電子過程による酸素生成に対して世界最小クラスの酸素生成過電圧を有する触媒を実証するとともに、2 電子過程による過酸化水素生成をほぼ 100%の選択性で進行させられる触媒系も開発し、人工光合成の付加価値を大幅に高められる可能性を示した。二酸化炭素の還元資源化においては、従来は困難であった「水を電子源として」かつ「可視光で駆動する」反応系を本領域で数多く実証するとともに、還元生成物については多様化を実現した。さらに、領域内の共同研究により、天然光合成に範を得て設計した分子系、光合成の PSII を適用した系なども構築し、さらには天然光合成系酸素生成触媒の進化過程に対して新たな仮説を提唱するなど、天然光合成と人工光合成の相互理解と融合に基づく革新的成果創成の可能性を世に示した。

11 若手研究者の育成に関する取組実績

研究領域全体を通じ、本研究領域の研究遂行に携わった若手研究者（令和4年3月末現在で39歳以下。研究協力者やポスドク、途中で追加・削除した者を含む。）の育成に係る取組の実績について、具体的かつ簡潔に1頁以内で記述すること。

本研究領域では、若手研究者の積極的な参加をこころがけてきた。その結果、平成29年度100名、平成30年度155名（計画＋公募、以下同）、令和元年度134名、令和2年度155名、令和3年度144名の若手研究者の参加を得た。このうち、研究職（無期雇用の常勤＋有期雇用の非常勤）についての若手研究者は、平成29年度6名、平成30年度19名、令和元年度21名、令和2年度23名、令和3年度29名であった。

以下に、本研究領域推進中における参加研究者の昇任例を挙げる。

菅 倫寛（岡山大・准教授 → 岡山大・教授）、梅名 泰史（岡山大・特任准教授 → 名古屋大・准教授）
Long-Jiang Yu（岡山大・特任助教 → 中国科学院植物研究所・研究員（PI））、蒋 天翼（岡山大・博士後期課程 → 中国南華大学・助教）、川上 恵典（大阪市立大・博士研究員 → 理化学研究所/Spring-8・博士研究員）、宮川 晃一（大阪大・特任研究員 → 筑波大・研究員）、中村 誠（愛媛大・博士後期課程 → 日東電工株式会社・研究員）、小笠原 伸（立命館大・博士研究員 → 立命館大・客員准教授）、庄司 淳（立命館大・博士研究員 → 北大・特任助教）、崔 雨瀟（立命館大・博士研究員 → スウェーデン王立工科大・博士研究員）、篠崎 喜脩（立命館大・博士研究員 → ダルムシュタット工科大・研究員）、中野 健央（立命館大・博士研究員 → 京都工芸繊維大・特任助教）、松原 翔吾（立命館大・博士後期課程 → 立命館大・博士研究員 → 名古屋工業大・助教）、浦上 千藍紗（関西学院大・理工学部研究員 → 関西学院大・専任講師）、藤橋 裕太（分子科学研究所・特任研究員 → 奈良先端大・博士研究員）、金子 正徳（東京大・博士後期課程 → 京都大・博士研究員）、東 正信（京都大・助教 → 大阪市立大・特任准教授）、鈴木 肇（京都大・博士後期課程 → 大阪大・博士研究員（学振PD） → 京都大・助教）、尾崎 大智（京都大・博士後期課程 → 住友化学・研究員）、松岡 輝（京都大・博士後期課程 → 住友化学・研究員）、小川 幹太（京都大・博士後期課程 → インペリアルカレッジロンドン・博士研究員（学振海外PD））、大崎 譲（東京都立大・博士後期課程 → 九州大・博士研究員）、佐野 奎斗（東京都立大・博士後期課程 → 京都大・博士研究員）、中里 亮介（東京都立大・博士後期課程 → 北大・博士研究員）、Abin Sebastian（東京都立大・博士後期課程 → 産総研・博士研究員）、宮瀬 雄太（東京理科大・博士後期課程 → 豊田中央研究所・研究員）、Rekha Goswami Shrestha（東京理科大・博士研究員 → 物質材料研究機構・研究員）、岩瀬 顕秀（東京理科大・講師 → 明治大・准教授）、吉野 隼矢（東京理科大・博士後期課程 → 東京理科大・博士研究員）、飯田 健二（分子科学研究所・助教 → 北海道大・准教授）、矢野 なつみ（島根大・博士後期課程 → 島根大・助教）、浜口 祐（理化学研究所・研究員 → 東北大・准教授）、大塚 滉喜（北海道大・博士後期課程 → 東京大・特任研究員）、押切 友也（北海道大・特任准教授 → 東北大・准教授）、伊藤 亮孝（高知工科大・講師 → 高知工科大・准教授）、中田 明伸（京都大特定助教 → 中央大・助教 → 京都大・講師）

また、上述のように、本領域では領域会議に若手研究者や大学院生も参加しやすい雰囲気作りに努めると同時に、領域会議とは別に若手研究者の育成を目的としたシンポジウムやセミナー、勉強会などの開催を積極的に後押しした。本制度を利用して、2017年若手研究者育成シンポジウム（2017年12月、琵琶湖コンファレンスセンター）、若手育成合同ゼミ（2018年11月、北海道大学）、ISF3-Young（2019年11月、広島カンファレンスセンター）、若手育成オンラインセミナー（2020年12月、オンライン開催）、錯体化学若手の会夏の学校2021（2021年8月、オンライン開催）などを実施し、博士課程への進学者数の増加や若手発信型の共同研究テーマが複数立ちあがるなど、若手育成に大きな貢献ができたと考えている。

12 総括班評価者による評価

研究領域全体を通じ、総括班評価者による評価体制（総括班評価者の氏名や所属等）や本研究領域に対する評価コメントについて、具体的かつ簡潔に2頁以内で記述すること。

(Richard Cogdell)

I am pleased to provide an external evaluation of this important area of science that has the long-term aim of tackling climate change by learning from photosynthesis how to convert atmospheric carbon dioxide into useful molecules. I was able, prior to the Covid emergency, to attend the ICARP meeting that this research program organised in Hiroshima. This gave me the opportunity to hear about all the working that was going on under this project and to discuss its aims and progress with the major scientific groups involved.

I was extremely impressed with the project. It had first class and challenging aims. There was clear evidence of collaboration among the different groups. I also particularly liked the very strong involvement of the younger researchers how showed real excitement and commitment in the project.

I have received the list of the published work generated during this research program. It is remarkable. All of the sub-projects have been impressively productive. The group leaders are to be congratulated. I am involved with other international teams carrying out research in this general area of science and none of them are as productive as this Japanese group. The published work goes from very basic science right through to more applied aspects in the area of catalytic systems for the activation of atmospheric carbon dioxide. It is very important that these different areas of science speak to each other on a regular basis. Such cross fertilisation is essential if real progress is to be made. This research program clearly achieves this. I very much hope it will continue to be funded in the future as it is tackling a problem that is very important for the future of mankind as well as the health of our planet.

【腰原 伸也】

天然光合成（A班）、人工光合成研究（C班）ともに、試料の発展によって、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が可能となり、さらには新規な人工光合成系の提案につながる貴重な知見を得るに至った。従来から試料合成・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本新学術研究がもたらすこととなった。またこの物質面での先進性を活かすべく、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）を本新学術は成功させた。そして、従来の「自然を模倣する光合成デバイス」から、自然界を超える性能を持った物質系の開拓や、デバイス形態設計指針など、「自然界を超える人工系」開拓の土台を作り上げるに至った。

今後は、膨大な物理データの深層学習による解析、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など、今後の基礎科学・学術の新たな地平を切り開く重要な分野として、さらなる飛躍が期待される。それにあたっては、本新学術領域で育成された新世代の研究者達が、まさにその先駆けとなってゆくと期待している。

【伊藤 繁】

領域全体の成果は、期待以上、画期的であったといえる。優秀な研究グループが個別に成果をあげただけでなく、領域全体としての「光合成」に関する共通理解、目的が共有されたことが成果を生んだ。生み出された研究展開方法は今後の研究スタイルを変えるだろう。広範な所属の研究者らが、天然・生物系、人工有機・無機化合物と大きく異なる実験系を対象に、広い意味での共同研究を進め、最先端の知識、素材、手法をくみあわせ、共通課題「光合成」を考えたことが、新しい科学領域の創出につながった。領域内外での共同研究の奨励がさらに大きな成果を生み出した。

天然系ではPSII超複合体内部の微細構造変化と反応の時間分解解明に成功し、タンパク質内部のMn錯体の4段階の高速構造変化過程が直接観測され、構成原子単位での変化、タンパク質の動き、水分子の開裂と移動のダイナミクスが明らかにされ、競争の激しいこの分野の研究で世界をリードする画期的な成果をあげた。遺伝子操作による分子改変研究ともあわせ、ピンポイントでの仮説検証にも成功した。この「多面的・超微細・高速」反応研究法は、今後多くの生体系、人工光合成系研究に応用されるだろう。すでに多様な光合成系について、成果が出つつある。光補修系の研究では、天然の多様な色素系とその集積状態、その中での超高速エネルギー移動が新しい発想と実験技術で明らかにされた。天然・人工を超えた多様な色素集積系が開発され、新規システムの開発が進んだ。天然系の一部を人工色

素分子で置き換えた天然・人工ハイブリッドアンテナ系も作成され、新しい光合成系の開発がすすみつつある。ハイブリッド系の研究は、30億年をこえる光合成進化の分子面からの理解を進めるであろう。これに必要な研究の、共同、集中のモデルが作られた。

人工系では新たに可視光分解に適した層状化物、2段階光分解系、CO₂直接還元系、半導体光触媒、Ru, Os, Re 多核錯体などで優れた系が開発された。新材料を組織的に作成・評価するには天然系研究との共同が役立つことがわかった。CO₂削減、sustainable energy 開発に重要な新素材が広く開発された。高度に最適化された天然系の作動原理の研究に、人工系の開発者がリアルタイムで触れ、逆に天然系の研究者が、素材、方法で自由な人工系研究に触れることで、35億年の地球史の中で進化してきた「光合成」を広く深く理解し、問い直すことができた。新たな素材天然-人工ハイブリッド系研究も進んだ。本領域の研究は「光合成」の研究上、天然・人工を合わせ、大きな成果を上げ、さらに学理上での強い刺激を生み出し、人工化への有用技術を多数生み出したといえる。画期的な成果が得られた。

【佐藤 公行】

地球上の生物が営む光合成を支配する学理を究明し、天然系を凌ぐ光-物質変換系を創製することを目標にして研究が展開された。

天然系に関しては、水分解中心と光エネルギー捕集系を中心に、構造生物学的な解析が理論計算との協調の下で進められ、反応機構の解明が大きく進展した。

理論化については未だ課題を残すが、人工系に関しては変換系の諸局面をターゲットにした多彩な挑戦が行われ、諸々の部分反応について高効率な系の創製に成功している。今後は、光-物質変換の全反応系としての構築、更には自己形成・反応調節や安定性の維持など、タンパク質を基本環境として機能する天然系に備わる特性を付与することが課題となる。

本研究を通して数多くの新しい研究が芽生え、新しい人材が育成されたものと見受けられる。

【堂免 一成】

本新学術領域は、自然界の光合成システムの構造及び反応機構解明を目的とするグループと人工的に光エネルギー変換系を開発するいわゆる人工光合成グループ、さらに両グループを結びつける役割を果たすと考えられるレーザー分光や放射光分光を用いた解析グループからなっている。当初は自然界の光合成を研究するグループと人工光合成の研究を行うグループの研究対象がかなり異なるので、新学術領域としてうまくまとまって有機的に機能するか、やや不安があった。しかし、研究終了時点で俯瞰的に見てみると、研究対象のかなり異なるグループが解析グループを媒介としてうまく融合し、互いに刺激しあって優れた研究成果を生み出したと判断される。Nature や Science などの high impact factor ジャーナルへの多くの論文を含めて発表論文数が900件近くあり、研究成果は客観的に見ても世界のトップレベルにあると考えられる。このような素晴らしい成果をベースに、今後は自然界の光合成の完全な理解とその知見をベースとした実用的な人工光合成系の開発が行われていくことを期待したい。

(Etsuko Fujita)

Photosynthesis is essential for the sustainability of life on Earth and for climate processes. The scientific goal of this project is: (1) to obtain a detailed mechanistic understanding of the process of photosynthesis at atomic/molecular levels using various sophisticated time-resolved spectroscopy, state-of-the-art imaging methods and advanced theoretical calculations/simulations; and (2) to develop sunlight-powered systems for generating fuels and valuable materials at high efficiency using the knowledge obtained through investigations of natural photosynthesis. This logical approach successfully contributed important insights that underpinned the development of several functional systems.

The researchers involved in this interdisciplinary project are outstanding and, in many cases, world class leaders in natural and artificial photosynthesis, and have deep and wide-ranging expertise in the application of techniques mentioned above. I am extremely impressed by the remarkable progress of this project, as seen from their excellent publication records in leading scientific journals, despite the challenges of COVID-19 pandemic restrictions. In addition, I am very pleased to note that young researchers have developed significant leadership credentials in their own fields and have shown the ability to collaboratively work toward the goals of this project. Overall, this project was clearly successful, and I hope this type of research project will continue to be funded.