

令和元年6月28日現在

機関番号：50102

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K18065

研究課題名(和文) 大気圧下のイオン・分子反応速度係数の決定が可能な新型イオン移動度測定装置の開発

研究課題名(英文) Development of ion mobility measurement system to determine rate coefficients of ion-molecule reactions

研究代表者

奥山 由 (Okuyama, Yui)

苫小牧工業高等専門学校・創造工学科・助教

研究者番号：50761699

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、大気圧下におけるイオン移動度測定をもとにして、大気圧プラズマの基礎データとなるイオン・分子反応の反応速度係数の決定について検討を行った。大気圧の酸素ガス中を主として、イオン移動度測定を行い、それらの結果と反応速度係数を用いたシミュレーションの比較によって、これまでに報告例の少ない、大気圧下におけるクラスター反応を含んだ種々の反応速度係数について検討を行った。その結果、大気圧プラズマ中におけるラジカル生成の核となるH₂Oをはじめとした、種々の微量に含まれるガス分子とのイオン・分子反応について、重要な知見を得ることが出来た。

研究成果の学術的意義や社会的意義

近年、バリア放電を含む大気圧プラズマの応用研究のために、移動度や拡散係数などの輸送係数や、イオン・分子反応の反応速度係数などの基礎データが重要となっている。本研究では、これまでの低ガス圧力下で得ることの難しかったイオン・分子反応の反応速度係数を大気圧移動度測定結果より決定することを試みた。酸素中を主とした幾つかの反応について、低ガス圧力下では得ることの難しい領域において、反応速度を推定することができ、今後のプラズマの応用研究をはじめとして重要な知見を得ることができたと考えられる。

研究成果の概要(英文)：In this research, determination of the rate coefficients for ion-molecule reactions were investigated for the fundamental data of atmospheric pressure plasmas based on the results of ion mobility measurement at atmospheric pressure. The rate coefficients of ion-molecule reactions including clustered ions in atmospheric pressure were investigated by the comparison between the results of mobility measurement and simulations. As the results, the important knowledge could be obtained that the ion-molecule reactions for the trace substances such as H₂O which is one of the core species for the radical generations in atmospheric pressure plasmas.

研究分野：放電基礎

キーワード：負イオン移動度 イオン・分子反応 反応速度係数 酸素 大気圧プラズマ

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

1) 本研究に関連する国内・国外の研究動向及び位置づけ

近年、誘電体バリア放電を含む大気圧プラズマの応用研究が医療や農業に至るまでの幅広い分野で展開されている。これらの応用研究を進める上で、その基礎データである移動度や拡散係数などの輸送係数や、イオン・分子反応の反応速度係数などの収集は重要な課題であり、古くから研究が行われ、いくつかのデータベースとしてまとめられている¹⁾。しかしながら、これらの実験は大気圧よりも低いガス圧力中で行われることが主であり、大気圧プラズマ中で形成されるクラスターイオンを含む基礎データは、低ガス圧力下のデータと比べて報告が少ないのが現状である。一方で、イオン移動度測定から派生したと言える“ Ion Mobility Spectrometry ” (IMS) が、大気圧下で、薬物、爆発物やカビの検出といった化学分析技術として幅広く用いられ始め²⁾、これらの基礎データとしても大気圧下におけるイオン・分子反応やイオン移動度などの需要が高くなっている。

2. 研究の目的

大気圧下においてはイオンのクラスター化反応が生じ、これらの基礎データは従来まで行われてきた低ガス圧力下における実験では得ることが困難であると言える。そこで本研究は、このような需要に応えるために、大気圧下のイオン移動度及び反応速度係数の決定を目的とした。

3. 研究の方法

本研究では、大気圧下のイオン移動度及び反応速度係数を決定するために、当初は新しいタイプのイオン移動度測定装置を開発、製作する予定であった。しかしながら、2016年度に研究代表者の所属機関変更に伴う研究計画の見直しが必要となり、実験装置について、これまでに用いていたものを改良することによって、研究を進めた。このようにして、本研究では(1)負イオン移動度の測定を行い、得られた移動度データから(2)イオン種の同定及び反応速度係数の検討を行った。

(1) 負イオン移動度の測定

図1は本研究で使用した大気圧イオン移動度測定装置の概略図である。大気圧下におけるイオン移動度測定には、御所らの提案した手法³⁾を基に改良した大気

圧イオンドリフトチューブ HPIDT (High Pressure Ion Drift Tube) を用いている。実験容器 CH 内に高気圧イオンドリフトチューブが固定台 B と支柱 S によって取り付けられている。HPIDT は、平行平板電極 A と C、ガードリング電極 D からなるイオンドリフト空間 G_1 と、針電極 P と平板電極 A からなるイオン検出ギャップ G_2 からなる。また A の中央はメッシュ電極 M であり、紫外光や負イオンが通過可能である。CH はロータリーポンプとターボ分子ポンプによって真空引きし、到達真空度が 1×10^{-8} Torr 以下になってからガスを導入し、測定を行った。

本手法による負イオン生成は、メッシュ電極 M 及び陰極 C へのパルス紫外光照射によって放出した光電子の O_2 への電子付着作用を利用した。パルス紫外光は直径 15 mm の球電極間 (ギャップ長 1 mm) の火花放電光を利用し、1 秒間に 1 回の頻度で CH 外部から石英ガラスを通して照射した。パルス紫外光照射によって M と C それぞれの電極表面で、2 つの負イオン群が形成され、それらは P に向かってドリフトし、 G_2 で検出される。従って、2 つの負イオン群の到着時間差から負イオン移動度を求めることが可能である。

(2) イオン種の同定及び反応速度係数の検討

図2は、 O_2 中に不純物として H_2O , N_2 , CO_2 が入った場合の、イオン・分子反応の反応経路図である。光電効果によって放出された 0 eV 程度をもつ低エネルギーの電子は、低電界下においては 3 体衝突による電子付着によって O_2^- を形成する。その後、電界下を図2の反応経路図にしたがって、イオン種を変化させながらドリフトしていくが、その変化はドリフト時間の経過と共に定常状態となり、一定の移動度を得ることができる。したがって、実験で観測される各イオンの移動度は図2の反応経路を経たものである。したがって、各反応の反応速度によってイオン種の変化を追うことが可能である。同図において、比較的サイズの小さいイオンについては低ガス圧力下において観測されやすく、種々の反応速度が報告されている。しかしながら、サイズが大きいものについては高ガス圧力下で観測されやすく、反応速度係数の報告例は少ないのが現状である。したがって、低ガス圧力下で報告されている反応速度係数をもとに、高ガス圧

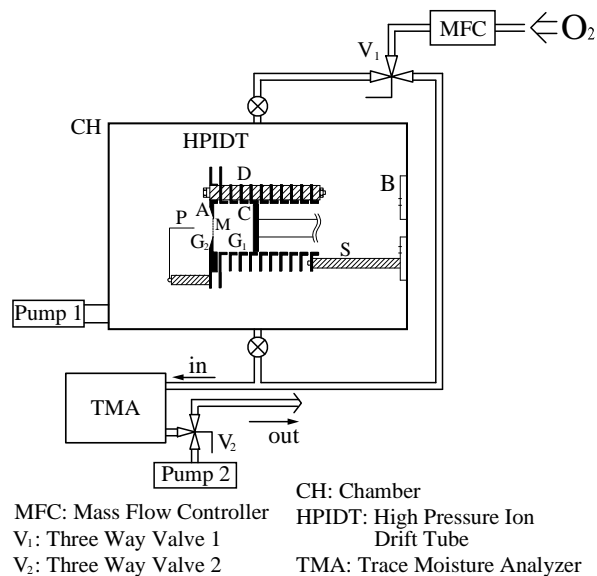


図1 大気圧イオン移動度測定装置の概略図

力下において観測される反応について、本実験で得られたイオン移動度より推定することが可能であると考えた。

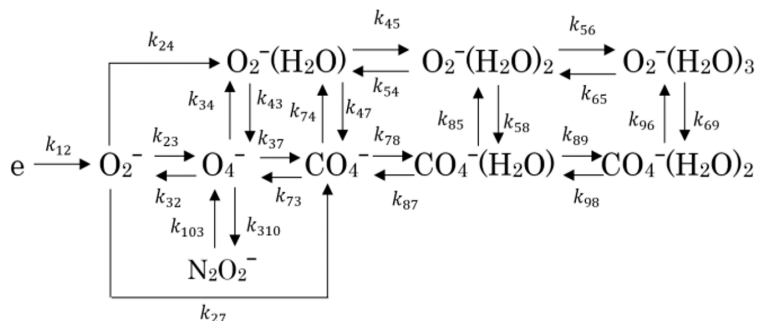


図 2 O₂ 中に不純物として H₂O, N₂, CO₂ が入った場合の、イオン・分子反応の反応経路

4. 研究成果

(1) O₂ 中の H₂O によるイオン移動度とイオン・分子反応の検討

図 3 は超高純度 O₂ 中の H₂O 濃度 Hc に対するイオン移動度測定と、反応経路にしたがって計算したイオンの相対強度のシミュレーション結果であり、図 4 はシミュレーションに用いた O₂ 中に H₂O が含まれていた場合のイオン・分子反応の反応経路である。高ガス圧力下であるため O₂⁻の移動度は観測されず、本研究において 2.39 cm²/V·s の移動度をもつと考えられる O₄⁻から O₂⁻·(H₂O)₃の移動度まで観測されたが、Hc が 450 と 4600 ppb を境にステップ状に減少する傾向がみられた。そこで、これにフィットするようにイオンの相対強度を計算した。この計算は、それぞれの報告されている反応の反応速度係数 $k_1 \sim k_6$ を用いたが、比較的サイズが小さいイオン種については、低ガス圧力下の実験においても十分に観測されるものであり J. L. Pack and A. V. Phelps や、L. G. McKnight and J. Sawina、J. D. Payzant and P. Kebarle らをはじめとした複数の研究者によって報告されている。これに対し、 $k_{4,2}$ については研究代表者の知る限り D. A. Parkes が報告しているのみであり、 $k_{5,1}$, $k_{5,2}$, $k_{6,1}$, $k_{6,2}$ については、実験結果が J. D. Payzant and P. Kebarle によってのみ報告されている。特に、 $k_{6,1}$ について反応としては、O₂⁻·(H₂O)と H₂O と O₂ による 3 体衝突であるが 3 Torr を超えると第 3 体である O₂ 密度に依存しなくなり、2 体衝突を意味する結果が報告されているが、第 3 体への依存性については、まだ実験方法の信頼性がやや疑問のある領域であることを述べている。図 2 における相対強度の計算については、 $k_{6,1}$ を 3 体衝突として取扱い、これらの反応速度係数が実験結果に一致するように、サイズの大きい反応速度を推定して行った結果であり、推定した反応速度係数は報告されているものと比べていずれの係数も 1 桁以内の範囲に収まった。このようにして、これまでの低ガス圧力下において検討することの難しかったクラスターサイズの大きい反応について検討し、反応速度を推定することができたが、観測された移動度のステップ状の減少は本手法に依存する可能性が考えられることや、位置分布を考慮していないイオンの相対強度のみでフィッティングしていることによる影響については、今後も詳細に検討していかなければならない点である。

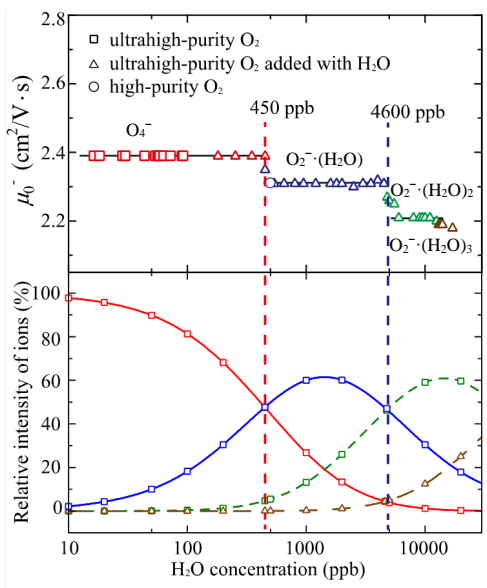


図 3 O₂ 中の H₂O 濃度に対する移動度とイオンの相対強度

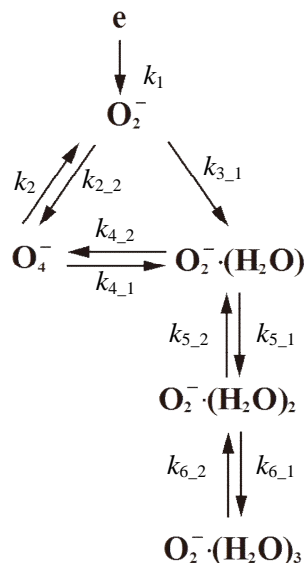


図 4 O₂ 中に H₂O が含まれていた場合の反応経路

(2)異なるガス純度の O₂ 中におけるイオン移動度とイオン・分子反応の検討

大気圧下においては極微量な不純物によってイオン種が変化する。そこで、O₂ 中の H₂O によるイオン・分子反応の検討に続き、純度の異なる O₂ を用いて、H₂O 以外の微量な不純物による影響について検討した。使用した O₂ のガス純度と、含有不純物の公称値、また本実験で測定した H₂O 濃度 Hc を表 1 にまとめた。それぞれの公証値は、ガスボンベのラベル記載の値であるが、a:Ultrahigh-purity の H₂O と CO₂ の濃度は、ガス精製器(Saes Pure Gas Inc.: Microtorr)の仕様である。

a: Ultrahigh-purity は純度 99.99995% の O₂(Taiyo Nippon Sanso Co., Ltd)をガス精製器に通すことによって得られ、O₂ 中の H₂O 及び CO₂ 濃度は 100ppt 未満まで除去可能とされている。b:High-purity1 は純度 99.99995% の O₂、即ち、a をガス精製器に通さずに使用し、c:High-purity2 は純度 99.9999% の O₂(Toatsu Yamazaki Co., Ltd)を用いた。a, b, c の O₂ 容器には N₂, CO, CO₂, Ar, THC(Total Hydro Carbon)の不純物とその濃度が表示されているのに対し、純度 99.9% の 500 ppm 未満と表示されているのみである。したがって、d の O₂ 中には CO, CO₂ も入っている可能性がある。Hc については、a では先に述べた通り 100 ppt 未満であり、b と c はガスボンベのラベル記載の値によると、露点で -80 以下、d は -70 以下、即ち約 0.5 ppm と 2.5 ppm 程度未満となっている。本実験装置における Hc の測定結果については表 1 の通りであるが、a においては 15 ~ 100 ppb とガス精製器で除去されるよりも高い値を観測した。CO₂ 濃度については測定を行っていないが、Hc と同程度の可能性がある。これらは、実験装置の放出ガスの影響と考えられ、実際に実験装置を通さないで測定した場合には、H₂O 濃度計の測定下限に近い 2.3 ppb が観測された。

表 1. 使用した O₂ 中に含まれる不純物とその濃度

		a: Ultrahigh-purity	b: High-purity 1	c: High-purity 2	d: Low-purity
Gas purity		99.99995% with the purifier	99.99995%	99.9999%	99.9%
Impurities	nominal values	< 100 ppt	< -80	< -80	< -70
	measurement values	15 ~ 100 ppb	500 ppb	550 ppb	400 ~ 600 ppb
H ₂ O					
N ₂		< 0.2 ppm	< 0.2 ppm	< 0.2 ppm	N ₂ + Ar + THC < 500 ppm
CO		< 0.02 ppm	< 0.02 ppm	< 0.1 ppm	
CO ₂		< 100 ppt (15 ~ 100 ppb)	< 0.02 ppm	< 0.1 ppm	
Ar		< 0.05 ppm	< 0.05 ppm	< 0.1 ppm	
THC		< 0.02 ppm	< 0.02 ppm	< 0.1 ppm	

図 3 は a, b, c, d の O₂ 中で得られた移動度を Hc に対してまとめた結果である。a 及び b, c に含まれる不純物濃度の範囲では、Hc により 2.39 及び 2.31 cm²/V·s の異なる移動度が観測され、これらは(1)で示した様に、O₄⁻ と O₂⁻·(H₂O)の移動度と考えられ、既に報告している結果とよく一致した。これらに対し d では、2.41 と 2.50 cm²/V·s の 2 種類の移動度が観測された。このように、Hc は b と c の O₂ 中と同程度の 400 ~ 600 ppb であるにも関わらず、b, c 中とは異なる移動度が得られた。

これまでに報告されたイオン種の移動度の結果から、2.41 cm²/V·s は Snuggs ら、Elford and Rees、Perkins ら^②によって報告されている CO₄⁻、また、2.50 cm²/V·s は Sabo ら^②によって報告されている N₂O₂⁻に相当している。d 中には H₂O 以外に N₂, CO₂ などが不純物として含まれていたと考えられる。また、それらの形成は図 2 に示した反応経路に従うものと考えられる。

本研究の前報において、a の O₂ 中では Hc が 100 ppt 未満と考えていたが、本実験で 15 ~ 100 ppb であることが新たに明らかとなった。そこで、このような Hc において O₄⁻の移動度が観測されるか、イオン・分子反応とその反応速度係数から検討した。O₂ 中に H₂O が存在している場合、主として(4.1)式によって O₄⁻ は O₂⁻·(H₂O)に変化する。

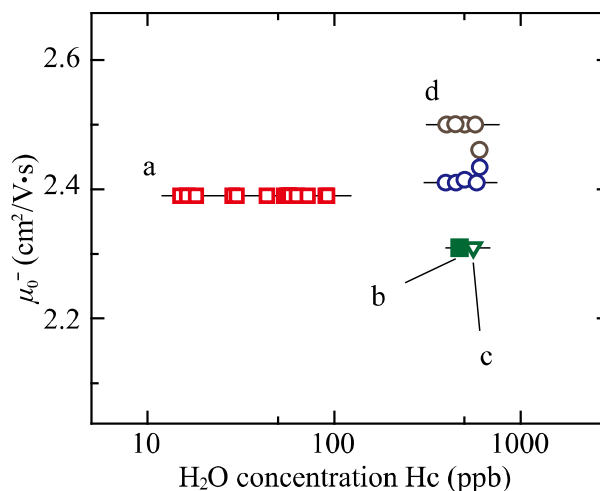
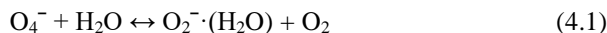


図 5 異なるガス純度の O₂ 中において観測される H₂O 濃度に対する移動度



したがって、 O_2 中の H_2O が少なく(4.1)式の反応による $\text{O}_2^-(\text{H}_2\text{O})$ の生成が少なければ、 $2.39 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ の移動度をもつ O_4^- が形成され、 H_2O が多い場合には $\text{O}_2^-(\text{H}_2\text{O})$ が形成され $2.31 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ が観測される。これらの移動度は、広い E/N の範囲で一定の値として観測され、その範囲においてイオン種の変化がない、即ち、(1)などのイオン・分子反応が平衡状態にあることを示している。図3の結果においては、従来までの実験における $p_0 = 760 \text{ Torr}$ よりも高い $p_0 = 819 \text{ Torr}$ で実験を行ったが、上述したように広い E/N 、即ちドリフト時間において平衡状態にあると考えられるので、ガス圧力の違いによる影響は少なく考慮しなくて良い。

このような平衡状態下においては、(4.1)式における反応速度をそれぞれ k_1 及び k_2 とすると以下の(4.2)式が成立する。

$$k_1[\text{O}_4^-][\text{H}_2\text{O}] = k_2[\text{O}_2^-(\text{H}_2\text{O})][\text{O}_2] \quad (4.2)$$

ここで、 $[]$ はそれぞれのイオンあるいはガス分子の密度を示している。したがって、 $[\text{O}_2^-(\text{H}_2\text{O})]$ は(4.3)式によって求めることができる。

$$[\text{O}_2^-(\text{H}_2\text{O})] = \frac{k_1 [\text{H}_2\text{O}]}{k_2 [\text{O}_2]} [\text{O}_4^-] \quad (4.3)$$

ここで、 $k_1 = 1.5 \times 10^{-9} \text{ cm}^3/\text{s}$ 、 $k_2 = 2.5 \times 10^{-15} \text{ cm}^3/\text{s}$ を使い、 O_2 中の H_2O 濃度、即ち $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{O}_2]$ を 100 ppb とすれば、 $[\text{O}_2^-(\text{H}_2\text{O})]$ は $[\text{O}_4^-]$ に対して 6.0×10^{-2} 倍、即ち 6% と少ない存在割合であり、ドリフトしているイオンのほとんどが O_4^- であれば、 $2.39 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ が観測されたと考えられる。

これに対し、 H_2O 濃度が b の O_2 中で得られた 500 ppb の場合、同様に求めると $\text{O}_2^-(\text{H}_2\text{O})$ が 30% に増加する。このような $\text{O}_2^-(\text{H}_2\text{O})$ の増加が観測される移動度の 2.39 から $2.31 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ へと変化し始める原因となりえる。ここで、J. D. Payzant and P. Kebarle の報告している k_2 の値については、(1)でも述べたように報告例が少なく、今後詳細に検討していかなければならない。このようにして、大気圧 O_2 中で観測される種々のイオン移動度とそれらに関するイオン・分子反応についての貴重なデータが得られた。

<引用文献>

- H. W. Ellis, R. Y. Pai and E. W. McDaniel, "TRANSPORT PROPERTIES OF GASEOUS IONS OVER A WIDE ENERGY RANGE", Atomic Data & Nuclear Data Tables, Vol. 17, 1976, 177-210
- H. W. Ellis, E. W. McDaniel, D. L. Albritton, L. A. Viehland, S. L. Lin, E. A. Mason, "TRANSPORT PROPERTIES OF GASEOUS IONS OVER A WIDE ENERGY RANGE. PART II", Atomic Data & Nuclear Data Tables, Vol. 22, 1978, 179-217
- H. W. Ellis, M. G. Thackston, E. W. McDaniel and E. A. Mason, "TRANSPORT PROPERTIES OF GASEOUS IONS OVER A WIDE ENERGY RANGE. PART III", Atomic Data & Nuclear Data Tables, Vol. 31, 1984, 113-151
- L. A. Viehland and E. A. Mason, "TRANSPORT PROPERTIES OF GASEOUS IONS OVER A WIDE ENERGY RANGE. PART IV", Atomic Data & Nuclear Data Tables, Vol. 60, 1995, 37-95
- Z. Lj. Petrović, Z. M. Raspopović, V. D. Stojanović, J. V. Jovanović, G. Malović, T. Makabe, J. de Urquijo, "Data and modeling of negative ion transport in gases of interest for production of integrated circuits and nanotechnologies", Appl. Surf. Sci., Vol.253, 2007, 6619-6640
www.lxcat.net
- M. Sabo, M. Malásková and Š. Matejčík, "Laser desorption with corona discharge ion mobility spectrometry for direct surface detection of explosives", Analyst, Vol. 139, 2014, 5112-5117
- T. Keller, A. Schneider, E. Tutsch-Bauer, J. Jaspers, R. Aderjan and G. Skopp, "Ion Mobility Spectrometry for the Detection of Drugs in Cases of Forensic and Criminalistic Relevance", IJIMS, Vol. 2, 1999, 22-34
- Y. Goshō and A. Harada, "A new technique for measuring negative ion mobilities at atmospheric pressure", J. Phys. D Vol. 16, 1983, 1159-1166
- Y. Okuyama, T. Kimura, S. Suzuki, and H. Itoh, "Measurement of negative ion mobility in O_2 at high pressures using a point plate gap as an ion detector", J. Phys. D, Vol. 45, 2012, 195202
- 奥山 由, 鈴木 進, 伊藤 晴雄, 「異なる純度の O_2 中における負イオン移動度と H_2O 濃度の同時測定」, 電学論 A, Vol. 138, No. 2, 2018, 50-56
- 奥山 由, 「大気圧イオン移動度測定における換算電界強度に対する移動度ヒストグラム」, 平成 31 年電気学会全国大会, 2019, 1-068
- 奥山 由, 新井 洸太郎, 鈴木 進, 伊藤 晴雄, 「 O_2 中の極微量 H_2O に対する負イオン移動度とイオン・分子反応」, 平成 28 年度電気・情報関係学会北海道支部連合大会, 2016, 147
- J. L. Pack and A. V. Phelps, Electron attachment and detachment. I. Pure O_2 at low energy", J Chem. Phys., Vol. 44, 1966, 1870-1883
- L G McKnight, J Sawina, "Drift Velocities and Interactions of Negative Ions in Oxygen. II O_4^- ", Phys. Rev. A, Vol. 4, 1971, 1043-1046

- J. D. Payzant and P. Kebarle, Kinetics of Reactions Leading to $O_2^-(H_2O)_n$ in Moist Oxygen”, J. Chem. Phys., Vol. 56, 1972, 3482-3487
- D. A. Parkes, “Electron attachment and negative ion-molecule reactions in pure oxygen”, Trans. Faraday Soc., Vol. 67, 1971, 711-729
- 奥山 由, 鈴木 進, 伊藤 晴雄, 「 O_2 中の負イオン移動度と不純物の影響」, 電学論 A, Vol.133, 2013, 578-584
- R. M. Snuggs, J. H. Schummers, D. W. Martin, E. W. McDaniel, and D. J. Volz, “Mobilities and Longitudinal Diffusion of Mass – Identified Potassium Ions and Positive and Negative Oxygen Ions in Oxygen”, Phys. Rev. A, Vol.3, 1970, 477-480
- M. T. Elford and J. A. Rees, “The Mobility of Negative Ions in Oxygen (293 K)”, Aust. J. Phys., Vol.27, 1974, 335-355
- ⑪ M. D. Perkins, F. L. Eisele, and E. W. McDaniel, “Temperature dependent mobilities – NO_2^- , NO_3^- , CO_3^- , CO_4^- , and O_2^+ in O_2 ”, J. Chem. Phys., Vol.74, 1981, 4206
- ⑫ M. Sabo and Š. Matejčík, “Ion Mobility Spectrometry for Monitoring High-Purity Oxygen”, Anal. Chem., Vol.83, 2011, 1985-1989

5 . 主な発表論文等

[雑誌論文](計2件)

奥山 由, 鈴木 進, 伊藤 晴雄, 「異なる純度の O_2 中における負イオン移動度と H_2O 濃度の同時測定」, 電気学会論文誌 A (基礎・材料・共通部門誌), 査読有, Vol. 138, No. 2, 2018, pp. 50-56

DOI: 10.1541/ieejfms.138.50

奥山 由, 「超高純度酸素中に添加した極微量水分によって形成されるクラスターイオン $O_2^-(H_2O)_n$ の移動度測定」, 千葉工業大学プロジェクト研究年報, 査読無, 2016, pp. 63-64
https://www.it-chiba.ac.jp/files/chiba_institute_of_technology_project_2016_01/pageview/pageview.html#page_num=1

[学会発表](計15件)

池田 一樹, 奥山 由, 菅原 広剛「大気圧イオン移動度測定における換算電界強度に対する移動度ヒストグラム」, 平成 31 年電気学会全国大会, 2019

Kazuki Ikeda, Yui Okuyama, Hirotake Sugawara, “Comparison between experimental and simulation results of negative ion mobility in O_2 ”, The 37th JSST Annual International Conference on Simulation Technology, 2018

Yui Okuyama, “Mobility Measurement in Different Purities O_2 Using High Pressure Ion Drift Tube”, 22nd International Conference on Gas Discharges and Their Applications, 2018

Yui Okuyama, “Variations of ion-molecule reactions and observed ion mobility in O_2 with a little amount of impurities”, 24th Europhysics Conference on Atomic and Molecular Physics of Ionized Gases, 2018

Yui Okuyama, “Investigation of ion-molecule reactions in O_2 with a little amount of impurities based on negative ion mobility measurement”, The 10th Asia-Pacific International Symposium on the Basics and Applications of Plasma Technology, 2017

Yui Okuyama, Kotaro Arai, Susumu Suzuki, Haruo Itoh, “Negative ion mobility and ion-molecule reactions in O_2 with a trace amount of moisture”, The XXXIII edition of International Conference on Phenomena in Ionized Gases, 2017

奥山 由, 新井 洸太郎, 鈴木 進, 伊藤 晴雄, 「 O_2 中の極微量 H_2O に対する負イオン移動度とイオン・分子反応」, 平成 28 年度電気・情報関係学会北海道支部連合大会, 2016

Yui Okuyama, Susumu Suzuki, Haruo Itoh, “Effects of gas purity on negative ion mobility in O_2 ”, 23rd Europhysics Conference on Atomic and Molecular Physics of Ionized Gases, 2016

6 . 研究組織

(1)研究分担者

なし