多分散ナノ粒子測定用のラグ付フィボナッチ数列型 指数サンプリング相関器の開発

Development of an Exponential Sampling Correlator with Lagged Fibonacci Series for Polydisperse Nanoparticles

山口 哲司^{a,b}, 河原林 成行^a, 奥山 喜久夫^b

Tetsuji Yamaguchi, Shigeyuki Kawarabayashi, Kikuo Okuyama

Received 10 July 2007 ; Accepted 18 October 2007

Correlator of a photon correlation spectroscopy (PCS) apparatus for measuring nanoparticles with a polydisperse distribution has been developed with unique data sampling methods. In the present exponential sampling correlator, the sampling times are increased by various geometrical ratios, each of which relates the integral multiples of minimum sampling time to the individual channels. The geometrical progressions are able to transform the data into the lagged Fibonacci series. Simulation results show that the newly developed correlator has an improved performance over the conventional exponential sampling correlator because no rounding errors occur in the processing of the data.

Keywords : Photon correlation spectroscopy, Exponential sampling correlator, Geometrical ratio, Lagged Fibonacci series, Rounding error, Bias noise

1. 緒 言

近年、さまざまな分野でナノ粒子に関する研究が盛んにおこなわれている。これに合わせて、対象となるナノ粒子を計測評価する技術の必要性が増している。

筆者らは、ナノ粒子の計測に有力な計測手法の一つである光子相関法 (Photon Correlation Spectroscopy, 以下、PCS と言う)¹⁾ を用いた装置の開発を進めている²⁾。ナノ粒子の粒子径分布を測定するためには、10nm 以下の粒子径を持つナノ粒子 (以下、シングルナノ粒子と言う) からミクロン粒子の測定用に最適化された PCS 装置を開発することが必要であ

る。そこで、筆者らは、これまでブラウン運動するシングルナノ粒子からの散乱光パルス等を等間隔で確実に捉えるために、線形サンプリングのユニタウマルチビットコリレータ (Uni-Tau Multi-Bit Correlator 以下、UMC と言う)³⁾ を製作し、単分散粒子に対する静的な場における基本性能の評価を行ってきた。一方、近年、自動車、環境、IT、バイオなど種々分野で、微粒子計測の需要が高まり、単一の粒子径ではない種々の粒子径の粒子が混合された静的場や、時間とともに粒子径が変化する動的場における測定の要求が高まっている。すなわち、2 山、もしくは、3 山など複数のピークをもった多分散粒子径分布を示すことが多い。従来、このような多分散系を一度に測定するために、指数サンプリングコリレータ (Exponential-Tau Multi-Bit Correlator, 以下、EMC と言う)⁴⁾ が広く用いられている。従来の EMC では、できるだけ少ないチャンネル数で、広い範囲の自己相関関数 (Auto Correlation Function, 以下、ACF と言う) を得るために、指数的にサンプリング間隔を長くして測定する。このため、ACF の横軸である遅れ時間の速い時間帯では、解析時にデータの点数が不足して正確な

a 株式会社堀場製作所

(〒601-8510 京都府京都市南区吉祥院宮の東町 2)

TEL 075-313-8121

HORIBA, Ltd.

(2 Miyano Higashi, Kisshoin, Minami-ku, Kyoto 601-8510, Japan)

b 広島大学大学院 工学研究科 物質化学システム専攻

(〒739-8527 広島県東広島市鏡山 1-4-1) TEL 0824-24-7716

Department of Chemical Engineering, Graduate School of Engineering, Hiroshima University

(1-4-1, Kagamiyama, Higashi-hiroshima, Hiroshima 739-8527, Japan)

分布が得られないという問題を引き起こす。また、各チャンネル間のバイアスノイズの問題で測定精度に影響されることが報告されている⁵⁾。これに対して、著者らは、UMC にはバイアスノイズがなく、EMC と比較して優位性があることを証明し提言した⁶⁾。今回、この UMC の精度を保ったままで、多分散系に対応する広い時間範囲の情報を得ることが可能であるラグ付フィボナッチ数列型指数サンプリングコリレータ (Lagged-Fibonacci-Series Exponential-Tau Multi-Bit Correlator, 以下、LFS-EMC という) を設計した。

本論文では、LFS-EMC の基本方式と性能について、シミュレーション結果と合わせて報告する。

2. 測定原理と装置設計の課題

2.1 光子相関法

PCS に関しては、成書に詳述されており良く知られているので¹⁾、ここでは簡単に説明する。PCS では、波長 λ_0 のレーザ光をブラウン運動している粒子に照射すると、それぞれの粒子固有の動きや振動により、散乱光が位相差のために揺らぎを生じる。散乱光の強度は光子の数として検出されるので、ある時刻 t における粒子からの散乱光子数 $n(t)$ と、時間 τ 後の散乱光子数 $n(t+\tau)$ との ACF をとる。実際には、測定場には種々の粒子が存在するので、統計的に集合平均をとると、ACF は次式のように与えられる。

$$G_2(\tau) = \frac{\langle n(t) \cdot n(t+\tau) \rangle}{\langle n(t) \rangle^2} \quad (1)$$

$$G_2(\tau) = 1 + |G_1(\tau)|^2 \quad (2)$$

$$G_1(\tau) = e^{-\Gamma\tau} \quad (3)$$

$$\Gamma = q^2 D \quad (4)$$

$$q = \frac{4\pi n_0}{\lambda_0 \cdot \sin(\theta/2)} \quad (5)$$

$$D = \frac{KT}{3\pi\eta_0 d} \quad (6)$$

ここで、Eq. (1) より、測定装置などの応答関数を含んだ二次の ACF である $G_2(\tau)$ が観測され、粒子の動きそのものの一次の ACF である $G_1(\tau)$ とは、Eq. (2) の関係で表せる。一般的に $G_1(\tau)$ は、Eq. (3) のような特性減衰時間 $1/\Gamma$ を指数とする指数関数となるので、これを測定結果から求めると、Eq. (4) と Eq. (5) の散乱ベクトル q を用いて、粒子のブラウン拡散係数 D が算出でき、Eq. (6) の Stokes-Einstein

Fig. 1 Block diagram of the UMC

式からナノ粒子の粒子径 d が算出できることになる。

2.2 コリレータ

UMC のブロック図を Fig. 1 に示した。各チャンネルのレジスタ内の計数値は最新の観測計数値と乗算器 (Multiplier) で掛け合わされ、その結果と累算器 (Accumulator) 内の累積値を加算器 (Adder) で加算し、その結果をストレージメモリ (Storage Memory) に保存した。この各メモリの数値が ACF の各チャンネルの数値となる。EMC のコリレータのブロック図を Fig. 2 に示した。

UMC による ACF を、Eq. (7a) で示した。UMC では、隣のチャンネルとの時間間隔が等間隔のサンプリング間隔を持つ。また、EMC の場合は、Eq. (7b) となり、隣のチャンネルとの時間間隔が、公比 r の等比数列的に増加するサンプリング間隔を持つ。

$$G(t_i) = \frac{N \cdot \sum n(0) \cdot n(t_i)}{\{\sum n(0)\}^2} \quad (7a)$$

$$t_i = i \cdot \tau \quad (i = 1, 2, 3, \dots)$$

$$G(t_i) = \frac{N \cdot \sum n(0) \cdot n(t_i)}{\{\sum n(0)\}^2} \quad (7b)$$

$$t_i = r^{i-1} \cdot \tau \quad (i = 1, 2, 3, \dots)$$

2.3 従来コリレータの課題

市販装置で良く使われている EMC は、一般に 7 桁以上の広いレンジを測定可能粒子径対象としており、サンプリング間隔をチャンネル後段へ行くほど等比数列的に長くして、少ないチャンネル数で広い粒子径範囲の

Fig. 2 Block diagram of the EMC

観測を可能としている。しかし、散乱光パルス进行をカウントするタイミングと ACF 演算の遅延時間のタイミングが必ずしも一致せず、各チャンネルにおいて、重複、あるいは、欠落し、これに伴い ACF のベースラインが不安定となる等の問題が指摘されている⁵⁾。また、公比 r は、実際に、コリレータのクロックやデータ点数、チャンネル数の関係から、 $1 < r < 2$ が最適値となる。これは前述のとおり、計算上、各チャンネルが示す ACF の遅れ時間 τ と各チャンネルが光子パルスをカウントするサンプリング時間の区切りが一致しないことに起因する。このような問題を解決するために、全チャンネルで同一のサンプリング間隔（ユニタウ）で動作し、マルチビットで測定場の情報の重複や欠落が無い UMC が開発された³⁾。この UMC では、光子パルスをカウントするサンプリング間隔が ACF の遅延時間と一致しているために実現できる。この UMC を使うことにより、シングルナノ粒子のブラウン運動を高速サンプリングで正確に捉え、高速演算処理により瞬時の測定が可能となる。しかし、7 桁以上の広いレンジを測定可能粒子径対象とした場合に、同じ精度で演算するには少なくとも 6 桁以上のチャンネル数を必要とし、チャンネル数が不足した場合には、ACF の後段の演算が打ち切られてしまう問題があった。

3. 相関器設計の最適化

3.1 ラグ付フィボナッチ数列型指数サンプリング法

7 桁以上の広いレンジを持つ多分散粒子径分布を測定対象とし、従来の指数サンプリング法を用いるが、情報量が欠落することなく、チャンネル間のバイアスノイズもなく測定を可能とする解決策の一つに LFS-EMC を考案した。この LFS-EMC は、連続する好適な公比 r をもつ等比数列となり、広い測定レンジを全チャンネルで測定できるようにカバーするような公比 r が設定できる。

従来法では、サンプリング間隔が、直前のサンプリング間隔のみで決まるため、好適な公比 r が決まり、Eq. (9a) でサンプリングレート f_n が決まる。結果的に生成された数列によるサンプリング時間が、ACF の遅延時間のタイミングに合わない場合には、サンプリング間隔を調整して比較的条件に近いサンプリング間隔で妥協することになった。

しかし、LFS-EMC の最大の特徴は、UMC のサンプリング間隔 T_0 単位の整数倍で得られるサンプリング間隔 T_n を決めるサンプリングレート f_n が、要素

$f_{n-1}, f_{n-2}, f_{n-3}, \dots, f_1$ などの適当な組み合わせで、すなわち、 f_n を、その要素である $f_{n-1}, f_{n-2}, f_{n-3}, \dots, f_1$ の加算で構成できるという性質を利用するところである。つまり、公比 r の整数倍の等比数列が、たとえば、有名なフィボナッチ数列のような整数列と置き換えられることになる。具体的には、公比 r の等比数列を用いる指数サンプリングでは、 n チャンネル目のサンプリング間隔 T_n は、Eq. (8a) と表せる。ここで T_0 が最小サンプリング間隔をなす基本クロックとすると、デジタル相関器のサンプリング間隔や遅延時間は、基本クロックを単位として、その個数で決まり、 T_n は、Eq. (8b) で表される。さらに、 f_n は n チャンネル目の T_0 の個数となり、Eq. (9a) で表される。従来法では、 $T_n, T_{n-1}, \dots$ は、 r が $1 < r < 2$ であるならば実数であり、 r^n も実数となることから f_n も実数である。そこで、 f_n を整数化して整数値のサンプリングレート $[f_n]$ を適用していた。

つまり、 ε_n を n チャンネルにおける整数化による誤差とすると、 f_n は Eq. (9b) で表せることから、サンプリング時間が本来値より $r\varepsilon_{n-1}T_0$ だけ増減することになり、その間にパルスがきたとき、重複してカウントするか、見逃すかという不都合が生じ、精度が下がる原因となっていた。

$$T_n = r \cdot T_{n-1} = r^n \cdot T_0 \quad (8a)$$

$$T_n = f_n \cdot T_0 \quad (8b)$$

$$f_n = r \cdot f_{n-1} = r^n \cdot f_1 \quad (9a)$$

$$f_n = r \cdot (f_{n-1} + \varepsilon_{n-1}) \quad (9b)$$

そこで以下のように、本質的に f_n が整数となり、整数化処理が不要な等比数列の構成法を考案した。

等比数列は、その要素 $f_{n-1}, f_{n-2}, f_{n-3}, \dots, f_1$ の適当な組み合わせの漸化式で構成できる。漸化式を何項間から作るか、あるいは、何項を使うかによってさまざまな公比 r を作ることが可能となる。そのうちの数例を証明すると、3 項間の漸化式の場合は、Eq. (10a) から Eq. (10e) のように、 f_n は $f_{n-1}, f_{n-2}, \dots, f_1$ のうち f_{n-1} と他の 1 要素を用いて、

$$f_n = r \cdot f_{n-1} = f_{n-1} + (r-1) \cdot f_{n-1} \quad (10a)$$

$$= f_{n-1} + f_{n-2} + \{r \cdot (r-1) - 1\} \cdot f_{n-2} \quad (10b)$$

$$= f_{n-1} + f_{n-3} + \{r^2 \cdot (r-1) - 1\} \cdot f_{n-3} \quad (10c)$$

$$= f_{n-1} + f_{n-4} + \{r^3 \cdot (r-1) - 1\} \cdot f_{n-4} \quad (10d)$$

$$= \dots$$

$$= f_{n-1} + f_1 + \{r^{n-2} \cdot (r-1) - 1\} \cdot f_1 \quad (10e)$$

と表すことができる。

同様に、 f_{n-2} とそれ以前の他の 1 要素 $f_{n-3}, f_{n-4}, \dots, f_1$ を用いた場合には、Eq. (11a) から Eq. (11e) のように、

$$f_n = r^2 \cdot f_{n-2} = f_{n-2} + (r^2 - 1) \cdot f_{n-2} \quad (11a)$$

$$= f_{n-2} + f_{n-3} + \{r \cdot (r^2 - 1) - 1\} \cdot f_{n-3} \quad (11b)$$

$$= f_{n-2} + f_{n-4} + \{r^2 \cdot (r^2 - 1) - 1\} \cdot f_{n-4} \quad (11c)$$

$$= f_{n-2} + f_{n-5} + \{r^3 \cdot (r^2 - 1) - 1\} \cdot f_{n-5} \quad (11d)$$

$$= \dots$$

$$= f_{n-2} + f_1 + \{r^{n-3} \cdot (r^2 - 1) - 1\} \cdot f_1 \quad (11e)$$

と表すことができる。

以上より、一般的に、 f_n を f_{n-i} と f_{n-j} の 3 項間の漸化式で表すと、Eq. (12a) から Eq. (12c) のように、

$$f_n = f_{n-i} + f_{n-j} + \{r^{j-i} \cdot (r^i - 1) - 1\} \cdot f_{n-j} \quad (12a)$$

$$i = 1, 2, \dots, \quad (12b)$$

$$j = i + 1, i + 2, \dots, \quad (12c)$$

と表すことができる。

さらに、 f_n は、 f_{n-1} と f_{n-2} と他の 1 要素を用いた 4 項間の漸化式の場合には、Eq. (13a) から Eq. (13e) のように、

$$f_n = r \cdot f_{n-1} = f_{n-1} + (r - 1) \cdot f_{n-1} \quad (13a)$$

$$= f_{n-1} + f_{n-2} + \{r \cdot (r - 1) - 1\} \cdot f_{n-2} \quad (13b)$$

$$= f_{n-1} + f_{n-2} + f_{n-3}$$

$$+ \{r \cdot \{r \cdot (r - 1) - 1\} - 1\} \cdot f_{n-3} \quad (13c)$$

$$= f_{n-1} + f_{n-2} + f_{n-4}$$

$$+ \{r^2 \cdot \{r \cdot (r - 1) - 1\} - 1\} \cdot f_{n-4} \quad (13d)$$

$$= \dots$$

$$= f_{n-1} + f_{n-2} + f_1$$

$$+ \{r^{n-3} \cdot \{r \cdot (r - 1) - 1\} - 1\} \cdot f_1 \quad (13e)$$

と表すことができる。

証明は省略するが、同様にして、多項間の漸化式が、すべて f_n の漸化式で表されることが分かる。

このように 3 項間の場合は、Eq. (12a) の最後の項を $R(r)$ とすると、 $R(r) = 0$ となる r に収束する。このことは、 f_{n-i} と f_{n-j} の加算により f_n が、Eq. (14) で構成できることを示している。

$$f_n = f_{n-i} + f_{n-j} \quad (14)$$

また、この関係の一般式を、 $k < n - 1$ である k と、 $l < n - 2$ である l を用いて Eq. (15e) とし、 u, v を Eq. (15f) とおくと、Eq. (15g) に帰着する。この算出は省略するが、 $x^2 + ux + v = 0$ の根を α, β とする

と、一般項は、解析的に求めることができ Eq. (15i) と解くことができる。

$$f_{n-1} = r \cdot f_{n-2} = r^2 \cdot f_{n-3} = r^3 \cdot f_{n-4} = \dots \quad (15a)$$

$$f_{n-2} = \frac{1}{r} \cdot f_{n-1}, f_{n-3} = \frac{1}{r^2} \cdot f_{n-1}, \dots \quad (15b)$$

$$f_k = \frac{1}{r^{n-1-k}} \cdot f_{n-1} \quad k = n-2, n-3, \dots \quad (15c)$$

$$f_l = \frac{1}{r^{n-2-l}} \cdot f_{n-2} \quad l = n-3, n-4, \dots \quad (15d)$$

$$f_n = f_k + f_l = \frac{1}{r^{n-1-k}} \cdot f_{n-1} + \frac{1}{r^{n-2-l}} \cdot f_{n-2} \quad (15e)$$

$$u = \frac{1}{r^{n-1-k}}, v = \frac{1}{r^{n-2-l}} \quad \text{とおくと} \quad (15f)$$

$$f_n = u \cdot f_{n-1} + v \cdot f_{n-2} \quad (15g)$$

$$f_n = \frac{\alpha^{n-1} - \beta^{n-1}}{\alpha - \beta} \cdot f_2 + \frac{\alpha \cdot \beta^{n-1} - \beta \cdot \alpha^{n-1}}{\alpha - \beta} \cdot f_1 \quad (15i)$$

$$u = \alpha + \beta, v = -\alpha \cdot \beta \quad (15j)$$

これによって、①適当な r が求まれば、②Eq. (14) の i, j が求まり、③公比 r の整数等比数列が算出され、④Eq. (15i) のように初期値 f_2, f_1 によって、一般項が算出される。これによって、指数サンプリングの各チャネルの光子数のカウントに重複や欠落を生じることがなく、ペースラインの不安定性を生じることのないコリレータのサンプリングシステムが構成できる。

4. 実験結果と考察

前述の具体例を以下に示すと、Eq. (10b) の第 3 項が 0 とすると、Eq. (16a) のように、フィボナッチ数列となる。このとき、 $r = 1.618$ を公比とする等比数列 Eq. (16b) を構成する。

$$f_n = f_{n-1} + f_{n-2} \quad (16a)$$

$$f_n = 1.618 \cdot f_{n-1} \quad (16b)$$

また、Eq. (10c) の第 3 項が 0 とすると、Eq. (17a) のような数列となる。このとき、 $r = 1.466$ を公比とする等比数列 Eq. (17b) を構成する。

$$f_n = f_{n-1} + f_{n-3} \quad (17a)$$

$$f_n = 1.466 \cdot f_{n-1} \quad (17b)$$

また、Eq. (10d) の第 3 項が 0 とすると、Eq. (18a) のような数列となる。このとき、 $r = 1.380$ を公比とする等比数列 Eq. (18b) を構成する。

Fig. 3 Channel architecture of the UMC, the EMC and three kinds of the LFS-EMC

Fig. 4 Calculated ACF from 1nm particles to 10μm particles

$$f_n = f_{n-1} + f_{n-4} \quad (18a)$$

$$f_n = 1.380 \cdot f_{n-1} \quad (18b)$$

Fig. 3 に、UMC、EMC、および、LFS-EMC のサンプリングのタイミングチャートを示した。このチャートから、UMC は、基本クロックの倍数でサンプリングされていくのに対して、EMC は、基本クロックと一致しない時間までのサンプリングを行う必要があること。そして、LFS-EMC はいずれも EMC と同様の

Fig. 5 Relationships between channel and delay time in the EMC and three kinds of the LFS-EMC

整数値でない公比を持つにもかかわらず、基本クロックの整数倍のサンプリング時間に一致したタイミングでサンプリングされていることが分かる。

Eq. (3) より粒子径が 1nm, 10nm, 100nm, 1μm, 10μm の場合の ACF を計算したものを **Fig. 4** に示した。これらの ACF から、1nm から 10μm の遅延時間

Table 1 Sampling rate on each channel of EMC and LFS-EMC

EMC			LFS-EMC		
CH	$f_n = 1.414 \times f_{n-1}$		$f_n = f_{n-1} + f_{n-2}$ $f_n = 1.618 \times f_{n-1}$	$f_n = f_{n-1} + f_{n-3}$ $f_n = 1.466 \times f_{n-1}$	$f_n = f_{n-1} + f_{n-4}$ $f_n = 1.380 \times f_{n-1}$
n	f_n	$[f_n]$	f_n	f_n	f_n
1	1.000	1	1	1	1
2	1.414	1	2	2	2
3	2.000	2	3	2	3
4	2.828	3	5	3	4
5	4.000	4	8	5	5
6	5.657	6	13	7	7
7	8.000	8	21	10	10
8	11.314	11	34	15	14
9	16.000	16	55	22	19
10	22.627	23	89	32	26
11	32.000	32	144	47	36

は7桁必要であり、10ns から 100ms の広い領域で測定する必要があることが分かる。**Fig. 5** に、公比 $r=1.414$ をもつ EMC の場合と、Eq. (16a), Eq. (17a), Eq. (18a) を使った LFS-EMC の場合のチャンネル数と遅れ時間の関係を示した。得られた ACF から粒子径分布を演算するために必要なチャンネル数を考えて、いずれも 64 チャンネル以下で、10ns から 100ms までは測定可能で、少ないチャンネル数で広い範囲の測定ができることが確認できた。

Table 1 に、チャンネル番号 n とサンプリングレート f_n との関係を示した。EMC で通常良く使われている公比 $r=1.414$ を持った等比数列と、LFS-EMC を使って、それぞれの公比が $r=1.618, 1.465, 1.380$ である三つの等比数列をもつサンプリングレートを比較して示した。EMC の場合は、公比 $r=1.414$ であることからサンプリングレート f_n はすべて実数となる。この実数は整数化処理されて $[f_n]$ として扱われる。

しかし、LFS-EMC の場合は、等比数列であるとともに、それぞれが漸化式でも書き換えられる。この時、サンプリングレートがすべて整数値となっていることが分かる。このことから LFS-EMC の場合は、本質的に、サンプリングレートが基本サンプリング間隔の整数倍であり、カウント数と演算に用いるパルス数に重複や欠落がなく、整合良く ACF が求められるので測定精度が向上することが証明された。

5. 結 言

本研究で、多分散粒子径分布測定をする上で最適な LFS-EMC サンプリング方法を考案し検証した結果、実際にカウントするサンプリング時間と、ACF 演算の遅れ時間とが一致しており、丸め誤差による光子パルス数の重複や欠落が生じないことが、シミュレーションを通して明らかになった。

Nomenclature

D	: diffusion coefficient	(m^2/s)	T	: absolute temperature	(K)
d	: diameter of particle	(m)	T_0	: fundamental sampling time	(s)
f	: sampling rate	(-)	T_n	: sampling time at n channel number	(s)
$G_1(\tau)$	: first order correlation function	(-)	u	: ratio	(-)
$G_2(\tau)$	: second order correlation function	(-)	v	: ratio	(-)
i	: channel number	(-)	x	: variable	(-)
j	: channel number	(-)	α	: solution	(-)
K	: Boltzmann constant	(J/K)	β	: solution	(-)
k	: channel number	(-)	Γ	: characteristic decay constant	(1/s)
l	: channel number	(-)	η_0	: viscosity	($\text{mPa} \cdot \text{s}$)
n	: channel number	(-)	θ	: scattering angle	(deg)
n_0	: solvent refractive index	(-)	λ_0	: wavelength of light in vacuum	(m)
$n(t)$	: count number of photon at time t	(-)	τ	: delay time	(s)
$n(t+\tau)$	: count number at time $t+\tau$	(-)	$\langle \rangle$	: ensemble average	(-)
q	: absolute value of scattering vector	(-)	$[]$	: integer	(-)
$q_0\%$	: frequency of histogram	(%)			

References

- 1) Berne, J. B. and R. Pecora : "Dynamic Light Scattering", pp. 48-50, Dover Publications, Inc. N. Y. (2000)
- 2) Yamaguchi, T., Y. Azuma and K. Okuyama : "Development of Photon Correlation Spectroscopy Instrument for Size Analysis of Nanometer-Sized Particle of below 10nm", *J. Soc. Powder Technol., Japan*, **42**, No. 1, 11-16 (2005)
- 3) Yamaguchi, T. and K. Okuyama : "Development of PCS Apparatus for Polydisperse Single Nanoparticles and Its Performance Evaluation", *J. Soc. Powder Technol., Japan*, **44**, No. 1, 19-27 (2007)
- 4) Ostrowsky, N., D. Sornette, P. Paker and E. R. Pike : "Exponential Sampling Method for Light Scattering Polydispersity Analysis", *Optica Acta*, **28**, 1059 (1981)
- 5) Schatzel, K., M. Drewel and S. Stimac : "Photon Correlation Measurements at Large Lag Times : Improving Stastical Accuracy", *J. Modern Optics*, **35**, No. 4, 711-718 (1988)
- 6) Yamaguchi, T. and S. Kawarabayashi : "Bias Free Correlator with Real Time Sampling to Measure Particle Size", Abst. 7th Int. Conf. on OPC 2004, p. 84 (2004)