# Tip processing of quartz optical fiber for dental therapy

メタデータ	言語: jpn
	出版者:
	公開日: 2017-10-03
	キーワード (Ja):
	キーワード (En):
	作成者:
	メールアドレス:
	所属:
URL	https://doi.org/10.24517/00007703

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial-ShareAlike 3.0 International License.



論 文

# レーザ歯科治療に用いる光ファイバ先端の加工

杉原成良\*1, 古本達明\*2, 上田隆司\*2

Tip processing of quartz optical fiber for dental therapy

Naruyoshi SUGIHARA, Tatsuaki FURUMOTO and Takashi UEDA

Nd:YAG レーザを用いた歯科治療では、出射したレーザ光を石英光ファイバで口腔内部に伝送し、レーザ光をレンズで集光させることなく患部に照射して治療が行われる。これまで、患部に対して効果的にレーザ光を吸収させるため、歯質表面に墨等の吸収剤を塗布してレーザ照射が行われていたが、治療部位は吸収剤の塗布が困難な箇所がほとんどであった。本研究では、治療部位に対して Nd:YAG レーザ光の吸収を効果的にする方法として、伝送用光ファイバの先端を酸化チタン粉末で加工する手法を提案している。加工したファイバ(TP ファイバ)先端において、レーザ光は直進レーザ光、側面レーザ光、熱エネルギに分かれており、加工条件がエネルギ分配割合に与える影響について調べている。また、象牙質に対してレーザ照射実験を行い、表面の観察や除去体積を調べてTPファイバと未加工ファイバの特性を比較している。

Key words: Nd:YAG laser, titanium oxide processed fiber, energy partition, dentin, eliminated volume

#### 1. 緒 言

1964 年に、レーザ光を歯科治療に適用することを目的として基礎研究が開始されて以来<sup>1)</sup>、Nd:YAGレーザ、Er:YAGレーザ、炭酸ガスレーザ、半導体レーザなど、工業分野で用いるほとんど全てのレーザ光が歯科分野でも適用されている。当初は、歯科の二大疾病の一つであるう蝕(虫歯)の除去を目的としたものや<sup>2)</sup>、う蝕の予防を目的とした歯質表面の耐酸性増強に関するものなど、硬組織に関する研究が主であったが<sup>3)</sup>、その後、二大疾病のもう一つである歯周病など軟組織の治療に関する研究も行われ<sup>4)</sup>、今日ではさまざまな臨床で応用されている<sup>5)</sup>.

Nd:YAGレーザ光は,波長が 1064nmと近赤外光であり,歯質や歯肉の主成分である水に対する吸収が小さい<sup>6</sup>. そのため,歯質に対して効果的にレーザ光を吸収させるには,照射前に墨などの吸収剤を表面に塗布する必要がある. また,歯質は半透過性材料であるため,吸収されずに透過したレーザ光が歯髄組織まで到達して壊死させることも懸念される. したがって,レーザ治療における前処置や条件設定は慎重に行う必要があった. そこで,このような課題を解決する方法として,レーザ伝送用の光ファイバ先端を加工して,レーザ光の出射形態を変える手法が種々提案されている. ファイバ先端を加工して出射したレーザ光を減衰し,その分を先端付近からの側面光や熱エネルギに変換することで,レーザ光そのものを

そこで本研究では、臨床医が容易にファイバ先端の加工を行える手法として、酸化チタン粉末を用いた方法を提案する.酸化チタン粉末は、一般的に臨床医が洗口液として用いる乳液に含まれているため入手が容易で、また、食品添加物としても使用されることから、生体に対して安全であることが確認されている。まず初めに、酸化チタン粉末で加工したファイバ(TPファイバ)におけるレーザ光の出射特性を調べるため、フォトダイオードや積分球を組み合わせた測定装置を製作し、TP処理条件がファイバ先端からの直進レーザ光、側面レーザ光、熱エネルギの割合に及ぼす影響について検討した。また、ファイバ先端を象牙質に接触させてレーザ照射実験を行い、未加工ファイバと比較してTP処理の効果を検証したので、以下に報告する.

# 2. 酸化チタン粉末によるファイバ先端の加工

酸化チタンの各種物性を**表 1** に、実験に用いる酸化チタン粉末のSEM画像を**図 1** に示す<sup>9)</sup>. 酸化チタンは、結晶構造の違いなどによってルチル、アナターゼ、ブルカイトに分類される. 本実験では、一般的に光触媒として利用されるアナターゼではなく、安定したルチル型の酸化チタン粉末を用いる. 粉末は、粒径が 0.05μm~50μmで分布し、その平均粒径が

〈学会受付日:2007年11月5日〉

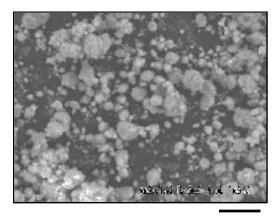
利用した殺菌効果,および生じた熱でレーザメスとしての利用ができるなど,Nd:YAGレーザ光を用いた臨床が大幅に改善されることが期待される.これまで,物理的にファイバ先端を先鋭加工する手法や<sup>7)</sup>,炭素粒子をファイバ先端に付着させ,レーザ照射によってファイバ先端を加工する方法などが提案されている<sup>8)</sup>.しかしながら,これらの手法ではファイバ先端を加工することが困難で,また,加工ファイバ先端の持続性や性能にばらつきがあるなどの課題を有していた.

<sup>\*1</sup> 杉原歯科クリニック:〒168-0074 東京都杉並区上高井戸1-8-27 Sugihara Dental Clinic

<sup>\*2</sup> 金沢大学大学院:〒920-1192 石川県金沢市角間町 Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University

表1 各種酸化チタンの仕様

	ルチル	アナターゼ	ブルカイト
結晶系	正方晶系	正方晶系	斜方晶系
密度 kg/m³	4270	3900	4130
融点 ℃ 1825		転位(915℃)	転位(650℃)
屈折率	2.72	2.52	2.63
比熱 J/kg•K 708		708	_
モース硬度	$7.0 \sim 7.5$	5.5~6.0	5.5~6.0



20 µm

図1 ルチル型酸化チタン粉末

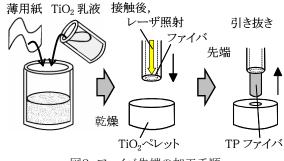
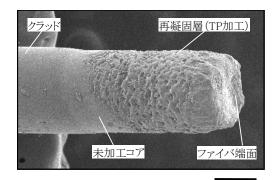


図2 ファイバ先端の加工手順

1μmであるものを用いた.この粉末は,他の金属材料と比較して屈折率が 2.72 と非常に大きく,融点は 1825℃である.

石英ファイバ先端の加工方法を図2に示す.まず初めに、酸化チタン乳液((株)ミヤコケミカル製:アバントゥースリキッド XBS)を薄用紙に染み込ませ、その薄用紙を容器に押し込んで乾燥させ、固形の酸化チタン含有ペレットを作成する.このとき、薄用紙内部の酸化チタン粉末の分布がペレット内部でほぼ均等になっていることを確認している.次に、先端をペレットに押し当てながら石英ファイバからレーザ光を出射すると、ファイバから出射されたレーザ光がペレット内部の酸化チタン粉末に吸収され、そのとき生じた熱によってファイバを覆っているクラッドが消失して、コアが露出する.さらにレーザ出射を継続すると、コアも生じた熱で加熱、溶融、再凝固して表面が荒らされる.数秒間レーザ出射した後、ファイバ先端をペレッ



200 µm

(a) SEM 画像



(b) He-Ne 入射時 図3 TPファイバ先端の観察

トから引き抜くと,ファイバ端面から出射されるレーザ光に加え, 荒らされたコア表面から側面方向に出射されるレーザ光,出 射レーザ光が再凝固層で吸収されて生じる熱に分配される.

TP 処理したファイバの先端を SEM(日本電子(株)製: JSM -6390LVU)で観察した結果、および TPファイバから He-Neレーザ光を出射したときの様子を観察した結果を図3 に示す.ファイバ先端は、図3(a)に見るように前述した TP 処理過程を得て側面全体に再凝固層が形成されていることがわかる.この領域からレーザ光が出射されることは、図3(b)からも見ることができる.

# 3. 実験方法

# 3. 1 TP ファイバ先端のビームプロファイル測定

TP 処理したファイバ先端におけるレーザ光の分布を調べるため、ビームプロファイラ(オフィール製:BeamStar-FX50)を用いて TP 処理前後におけるプロファイルを測定して比較した. 測定に用いた入射レーザ光は He-Ne レーザ(波長: $\lambda$ =670nm, レーザパワーP=3mW)であり、ファイバ先端とプロファイル受光面との距離は 9mm で一定とした.

# 3.2 TP ファイバ先端のエネルギ分配割合の測定

実験に用いるレーザ治療器((株)アルテック製:STREAK-I)の発振条件を**表2**に示す. 発振されたレーザ光は,コア径400μm の石英ファイバで伝送され先端から出射される. レーザパルス幅,出射エネルギ等は任意に設定できる.

図 4 は、ファイバ内に入射したレーザ光がTPファイバ先端 から出射するとき、そのエネルギの分配を模式的に示したものである. 入射したレーザ光は、TPファイバの出射端で直進

表2 レーザ治療器の仕様

レーザ		Nd:YAG
波長	λ	1064 nm
ピークパワー	P	1 - 4 kW
照射エネルギ	E	50 - 990 mJ/pulse
パルス幅	τ	50, 100, 200, 400 μs
周波数	f	1 - 99 Hz
ファイバ		石英
コア径	$\phi$	400 μm
開口数	NA	0.37
拡がり角	ξ	21.72°

表3 フォトダイオードの仕様

遮断周波数	25MHz
受光面積	1.13 mm <sup>2</sup>
感度波長範囲	320-1100 nm
最大感度波長	960 nm

レーザ光,側面レーザ光,反射レーザ光,熱エネルギ(ファイバの表面凝固層における吸収熱の輻射)に分けることができる. TP処理前のファイバ端面では 4%程度の反射があるが<sup>10</sup>, TP処理したファイバ先端は前述したように再凝固層で覆われ,どの程度の反射があるかはTP処理の程度に依存して変化すると考えられる. そこで, TPファイバ先端におけるエネルギ分配割合のうち,端面の反射に関する分は考慮しないことにする. したがって, TPファイバ先端におけるエネルギを直進レーザ光,側面レーザ光,熱エネルギの 3 つで表し,それらの分配割合を求めることとする.

入射レーザ*E*は、TP処理する前のファイバ先端からの出射レーザを測定することで得られる. 測定に用いるフォトダイオード(浜松ホトニクス製:S5821)は、**表 3** に示すように本実験で用いるレーザ光に対して感度を有しており、応答速度が十分に速い. また、受光面積が 1.13mm<sup>2</sup>であるため、ファイバ先端をフォトダイオードに十分近づけて測定することで、直進レーザ光のみを検出することができる<sup>11,12</sup>.

直進レーザ光の割合 $E_l/E$ は、TP処理前後におけるファイバからの出射レーザ $E_l$ を測定することで得られる。TP処理前のファイバから出力されるレーザEをフォトダイオードで検出し、電圧信号に変換して得られる出力を $V_p$ 、TP処理後の出力を $V_a$ とすると、直進レーザ光の割合 $E_l/E$ は、以下の式で表される。

$$E_{\rm f} / E = \frac{V_{\rm a}}{V_{\rm p}} \times 100 \tag{1}$$

側面レーザ光の割合 $E_s/E$ を測定するために用いる積分球の断面模式図を**図 5** に示す。積分球の内面は、Nd:YAGレーザ光をほぼ 100%反射する硫酸バリウム粉末が塗布されている $^{13)}$ . TP処理したファイバ先端を積分球に挿入してレーザ光

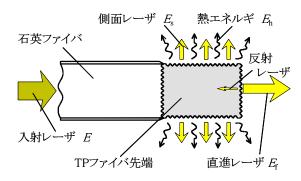


図4 TPファイバ先端のエネルギ分配

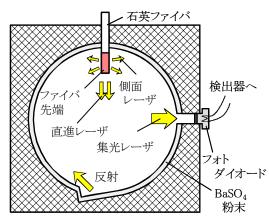


図5 積分球断面の模式図

を出射すると、ファイバ先端から出射したレーザ光E、ファイバ側面から出射したレーザ光Eが、それぞれ反射を繰り返し検出部に導かれる。すなわち、積分球を介すことで直進レーザ光と側面レーザ光を積算したレーザ(E<sub>1</sub>+E<sub>2</sub>)を知ることができる。検出部には、直進レーザ光の割合を測定するのと同じフォトダイオードが用いられている。積分球を通して得られるTP処理前における入射レーザEの出力をV<sub>hp</sub>、TP処理後のレーザ(E<sub>1</sub>+E<sub>2</sub>)に対する出力をV<sub>ha</sub>とすると、側面レーザ光の割合E<sub>8</sub>/Eは、以下の式で表される。

$$E_s / E = \frac{V_{ha} \cdot V_p - V_{hp} \cdot V_a}{V_{hp} \cdot V_p} \times 100$$
 (2)

TPファイバの先端では、直進レーザ光*E*および側面レーザ 光*E*。に加えて熱エネルギ*E*が存在している。すなわち、

$$E_{\rm f} + E_{\rm s} + E_{\rm h} = E \tag{3}$$

したがって、熱エネルギの割合 E<sub>n</sub>/Elは、積分球を通して得られるTP処理前後の出力から以下の式で表される.

$$E_{\rm h} / E = \frac{V_{\rm hp} - V_{\rm ha}}{V_{\rm hp}} \times 100 \tag{4}$$

表4 TP 処理条件

波長	λ	1064 nm
ピーク出力	P	1 - 4 kW
照射エネルギ	Е	100 - 800 mJ/pulse
パルス幅	τ	50 - 400 μs
周波数	f	10 Hz
加工時間	t	1 - 7 s

表5 象牙質表面へのレーザ照射条件

波長	λ	1064 nm
ピーク出力	P	3 kW
照射エネルギ	E	600 mJ/pulse
パルス幅	τ	200 μs
周波数	f	1 Hz

以上の方法により、TPファイバ先端における直進レーザ光、 側面レーザ光、熱エネルギの割合が求まる.

TP処理条件は、**表4**に示すようにファイバへの入射レーザやレーザパルス幅を変化させ、処理条件の違いによるエネルギ割合の変化について調べた. なお、各エネルギの割合を測定するとき、ファイバに対する入射レーザ条件はE =600 mJ/pulse、 $\tau$  =400 $\mu$ s,f =1Hzで一定とした.

#### 3.3 象牙質に対するレーザ照射実験

TP処理したファイバの特性を調べるため、ヒトの抜去歯に対 してレーザ照射実験を行い、除去形状や除去体積について 未加工ファイバで形成したものと比較した. 実験に用いるのは ヒト象牙質であり, 抜去後直ちに生理食塩水で保存したもの である. 実験は、まず図6に示すように斜線部を#400のダイヤ モンド砥石で研削加工し、厚さ2mmの切片を切り出した. その 際、研削熱による試料表面の変質を防ぐため、クーラントとし て水を用いた. そして, 研削面に対して垂直にレーザ光が照 射されるようにファイバ位置を調整し、ファイバ先端を切片に 接触させてレーザ照射を行った. このとき, 歯質表面にレーザ 光の吸収剤として墨((株)エス・エル・ティ・ジャパン製: MK2404)を塗布して行った. なお, ファイバ先端から出射され るレーザ光のTP処理による効果を調べるため、TPファイバに よるレーザ照射実験においても、同様に表面に墨を塗布して 実験した. 得られた除去形状は, 3次元表面粗さ計(テーラー ホブソン製:S4)を用いて測定し、その結果から除去体積を算 出した. レーザ照射条件を表5に示す.

# 4. 実験結果および考察

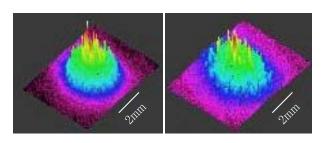
#### 4. 1 ファイバ先端の TP 処理

## 4. 1. 1 TP ファイバ先端のビームプロファイル

TP 処理前後において、ファイバ先端から出射されるレーザ 光のビームプロファイルを測定した結果を**図 7** に示す。未加 エファイバのビームプロファイルは、図 7(a)に示すようにコアと の境界におけるエッジがクリアであるのに対して、TP ファイバ のビームプロファイルは、図 7(b)に示すようにレーザ光の出射 領域が拡がっており、その分、全体的にレーザ光が弱くなっ



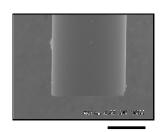
図6 象牙質の切り出し方法



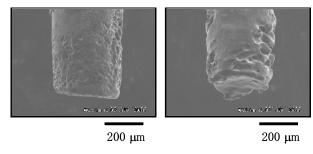
(a) TP 処理前

(b) TP 処理後

図7 TP 処理前後におけるビームプロファイルの比較



**200 μm** (a) 加工前のファイバ先端



(b) t = 1 s

(c) t = 2 s

図8 TP 処理時間の違いによるファイバ先端の比較

ている様子が観察できる.

# 4. 1. 2 TP 処理時間の影響

TP 処理時間の違いによるファイバ先端の形状を比較するため、処理条件を  $E=600 \mathrm{mJ/pulse}$ ,  $\tau=400 \mu \mathrm{s}$ ,  $f=1 \mathrm{Hz}$  で一定とし、各処理時間におけるファイバ先端を SEM で観察した結果を図 8 に示す. なお、比較のため TP 処理前の結果も併せて示す.

TP 処理時間が t =1s のとき, 図 8(b)に示すようにファイバ表面のみが荒らされているのに対して, 処理時間が t =2s となると, 図 8(c)に示すように深さ方向に対して加工が進行し,ファイバ先端の変形が大きくなっている. そこで, TP 処理時間

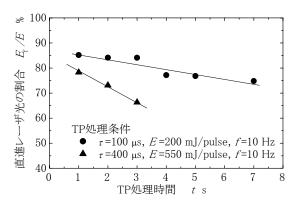


図9 TP 処理時間と直進レーザ光の割合との関係

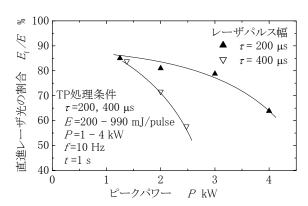


図10 TP 処理条件と直進レーザ光の割合との関係

と直進レーザ光の割合との関係を調べた結果が**図9**である. グラフから、いずれの TP 処理条件においても、ファイバに入射したレーザ光のうち、ファイバ先端から出射される直進レーザ光の割合は、ファイバ先端に対する処理時間が長い条件ほど減少する傾向が認められた. これは、処理時間の増加につれてファイバ先端の変形が大きくなり、先端でレーザ光が吸収されて熱変換されるエネルギの割合が増えたためと考えられる.

#### 4.1.3 TP 処理条件の影響

TP 処理時間を t =1s で一定としたとき、ピークパワーと直進レーザ光の割合との関係を調べた結果を図 10 に示す. 直進レーザ光の割合は、各レーザパルス幅においてピークパワーの増加とともに小さくなっている. これは、ピークパワーの増加とともにファイバ先端で処理に使われたエネルギが増えたためと考えられる.

図 11 は、TP 処理時間を t =1s で一定としたときのレーザパルス幅と直進レーザ光の割合との関係を示している。図から、レーザパルス幅が大きくなるにつれて、直進レーザ光の割合は小さくなっている。一方、ピークパワーPを変化させても、入射レーザ E が同一であれば、直進レーザ光の割合に大きな違いがみられない。したがって、直進レーザ光の割合は、ピークパワーPよりむしろ入射レーザ Eに大きく影響を受けて変化することがわかる。

### 4.1.4 入射レーザとエネルギ分配割合との関係

入射レーザとTPファイバ先端のエネルギ分配割合との関

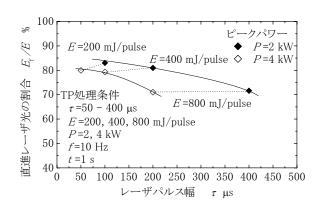


図11 TP 処理条件と直進レーザ光の割合との関係

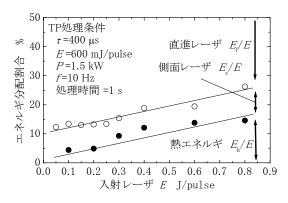


図12 TPファイバ先端のエネルギ分配割合

係を図 12 に示す. ●プロットが積分球を用いて測定した熱エネルギの割合 $E_n/E$ , ○プロットが直進レーザ光の割合 $E_n/E$ を測定した結果である. よって, 両プロットに挟まれた領域が側面レーザ光の割合 $E_n/E$ を示している.

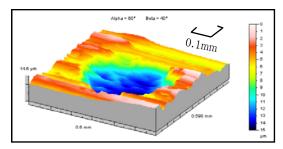
直進レーザ光の割合は、入射レーザが大きくなるにつれて減少している。これに対して、熱エネルギは入射レーザの増加とともに増えている。臨床医が、これまで経験的に用いているTP処理条件であるE=600mJ/pulseでは、約75%が直進レーザ光として、約10%が側面レーザ光として、残りの約15%が熱エネルギとして出射されている。一方、側面レーザ光の割合は、入射レーザの違いによってあまり変化が見られない。これはTP処理時間をt=1sで一定としているためであり、処理時間を変えることで得られる再凝固層の領域も変わり、側面レーザ光の割合も変更できると考えられる。

以上の結果から、TP処理時間やTP処理条件を検討することで、TPファイバ先端における出射エネルギの分配割合を任意に決定できることがわかる。歯質の除去を目的とする場合は直進レーザ光の割合を増やし、また、レーザメスとして使用する場合は熱エネルギの割合を増やすなど、臨床現場において用途に応じたTPファイバ先端のエネルギ分配割合を得ることができ、より効果的な治療が可能となると考えられる。

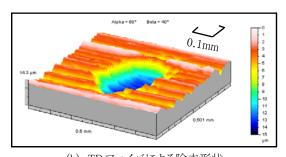
#### 4.2 TP ファイバの特性

## 4.2.1 歯質表面の除去形態への影響

象牙質表面に形成した除去形状を測定した結果を**図13**に示す. 未加工ファイバを用いて形成した形状は, 図13(a)に示



(a) 未加工ファイバによる除去形状



(b) TPファイバによる除去形状 図13 象牙質へのレーザ照射実験結果

すように中心部付近が最も深く除去され、エッジに近接するにつれて浅くなっている。これに対して、TPファイバで形成した形状は、図13(b)に見るように全体的に小さく、その深さも浅くなっている。ファイバ先端をTP処理することで、直進レーザ光の割合が減少した効果が表れているといえる。

# 4.2.2 歯質表面の除去体積への影響

象牙質表面に形成した形状について、レーザ治療条件と除去体積との関係を調べた結果を図14に示す。治療に用いる入射レーザ点で整理したもので、TPファイバの直進レーザ光の割合は、E/E=20%のときの結果である。象牙質表面の除去体積は、未加工ファイバ、TPファイバともに治療エネルギの上昇につれて直線的に大きくなっている。この結果から、本実験の範囲において、象牙質を単位体積除去するのに必要な治療エネルギを求めたところ、未加工ファイバでは644J/m³、TPファイバでは1176J/m³となった、TPファイバのエネルギが約500J大きくなっているが、このエネルギがTPファイバ先端で側面レーザ光や熱エネルギになっていると考えることができる。

#### 5. 結 言

本研究では、臨床医が容易にファイバ先端の加工を行える 手法として、酸化チタン粉末を用いた加工方法を提案し、TP 処理条件がファイバの特性に及ぼす影響を調べるとともに、 TPファイバ先端における出射レーザ光のエネルギ分配割合 を求めた. また、TPファイバと未加工ファイバを用いて、歯質 表面にレーザ照射実験を行って、その特性を調べた. 以下に、 得られた結果を要約する.

(1) 酸化チタンペレットでファイバ先端を加工すると、ファイ

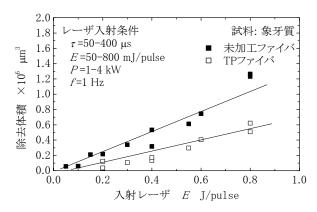


図14 象牙質に対する入射レーザと除去体積の関係

バへの入射レーザは直進レーザ光,側面レーザ光,熱 エネルギに分配され,処理時間が長くなると直進レーザ 光の割合が減少する.また,入射レーザが大きくなると直 進レーザ光の割合が減少し,その分が側面レーザ光や 熱エネルギとして出射される.

- (2) TP 処理に用いるレーザ入射条件や TP 処理時間を検討することで, TP ファイバ先端におけるエネルギ分配割合を任意に決めることができる. *E*=600mJ/pulse の TP 処理条件のとき, 75%が直進レーザ光として, 10%が側面レーザ光として, 残りの 15%が熱エネルギとして出射される.
- (3) TPファイバを用いて象牙質表面に形成した除去形状は、 未加工ファイバより体積が小さく、TP処理による直進レー ザ光減衰の効果が確認できた。また、本実験の範囲に おいて象牙質を単位体積除去するために必要なエネル ギを求めたところ、未加工ファイバの場合 644J/m³、TPフ ァイバの場合 1176J/m³となった。

#### 6. 参考文献

- L. Goldman, P. Hornby, R. Meyer et al: Impact of the Laser on Dental Caries, Nature, 203 (1964) 417.
- L. Goldman, J. A. Gray, J. Goldman, B. Goldman and R. Meyer: Effect of Laser Beam Impact on Teeth, J Am Dent Assoc, 70 (1965) 601.
- R. H. Stern, R. F. Sognnaes, F. Goldman: Laser Effect on in Vitro Enamel Permeability and Solubility, J Am Dent Assoc, 73 (1966) 838.
- J. M. White, H. E. Goodis and C. M. Rose: The Use of the Pulsed YAG Laser for Intraoral Soft Tissue Surgery, Lasers Surg Med. 11 (1991) 455.
- T. FUKUDA, K. MATSUI, T. YOSHIDA et al: Effect of Nd:YAG, Er:YAG Laser Irradiation on Gingival Surface Anesthesia, J. Jpn. Soc. Laser Dent., 17, 2 (2006) 118 (in Japanese).
- M. NISHIMURA: Er:YAG LASER treatment for dental clinics: J. Jpn. Soc. Abras. Technol., 50, 12 (2006) 696 (in Japanese).
- 7) 吉田格: 半導体レーザにおける安全性と治療効果を考える, クインテッセンス, 21, 3 (2002) 44.
- 8) W. P. Vandertop, R. M. Verdaadonk and C. F. R. VanSwol: Laser assisted neuroendoscopy using a Nd:YAG or Diode contact laser with pretreated fiber tip, J. Neurosung, 88, 1 (1998) 82.
- 9) 大谷文章: 光触媒のしくみがわかる本, ㈱技術評論社, 東京, (2003) 108.
- 10) 日本学術振興会 薄膜第 131 委員会編: 薄膜工学ハンドブック, オーム社, 東京, (1964) II -295.
- 11) Data sheet of Si PIN photo diode, Hamamatsu Photonics K. K., (2007).
- F. Grum and G. W. Luckey: Optical Sphere Paint and a Working Standard of Reference, Appl Opt, 7, 11 (1968) 2289.