

# 量子常誘電体における第二音波

固体物理 第 45 卷 No.2 pp.111–122 (2010)

是枝聡肇, 齊官清四郎

## 1 はじめに

固体の熱伝導は熱伝導方程式によって記述されることは広く知られている。熱伝導方程式は拡散的な時空間プロファイルを解に持ち、我々が日常的に経験する熱伝導現象をよく説明しているように思われる。物性物理学でも熱伝導問題は熱伝導方程式を用いて議論するのがふつうである。

しかしながら、あまり広くは知られていないが、ある条件が満たされると固体中の熱輸送過程は「拡散」から「伝搬」へと姿を変えることができ、「温度の波動」が存在できるようになる。このような「温度の波動」あるいは「熱の波動」は、「第二音波」という名で呼ばれる（その理由については本文で述べる）。超流動液体ヘリウム（HeII）においては第二音波の存在が比較的良好に知られているが [1]、固体における第二音波は HeII の場合とは本質的に異なり、すべての結晶が本来持っている格子振動の非調和性にのみ基づいている [2]。しかし、現実には固体における第二音波の伝搬条件は非常に厳しく、実際に第二音波が観測された固体は、固体ヘリウム [3]、フッ化ナトリウム (NaF) [4,5]、ピスマス [6] の、わずかに 3 例しかなかった。

量子常誘電体として知られるチタン酸ストロンチウム ( $\text{SrTiO}_3$ ) は様々な興味ある物性を提供する重要な物質である。また、物質中のほとんどの物性量は温度を重要なパラメータに持つ。したがって、もし  $\text{SrTiO}_3$  やその関連物質において第二音波が存

在し、さらに第二音波を積極的に励振し制御することなどが出来れば、この「温度の波動」の注入によって、量子常誘電体に存在する様々な興味ある素励起を劇的に変調することも可能となるかもしれない。

本稿では固体の熱伝導について再考察した後、非平衡熱力学を用いて低周波数光散乱スペクトルの一般的な表式を導く。さらに、新たな結晶第二音波の媒質としての「量子常誘電体」を紹介し、 $\text{SrTiO}_3$  を中心に、低周波数光散乱実験と非平衡熱力学による最近の研究結果について紹介する。

## 2 誘電体結晶における熱伝導

### 2.1 熱伝導方程式のパラドックス

ここでは熱伝導の基本方程式である（と信じられている）「熱伝導方程式」に潜むパラドックスを紹介する。

熱伝導方程式はエネルギー保存則および「フーリエの法則」から導かれる。1次元の場合にはこれらはそれぞれ次のように表される：

$$\rho C_p \frac{\partial T(x, t)}{\partial t} + \frac{\partial Q(x, t)}{\partial x} = 0 \quad (1)$$

$$Q(x, t) = -\kappa \frac{\partial T(x, t)}{\partial x}, \quad (2)$$

ここで  $\rho$  は密度、 $C_p$  は低圧比熱、 $Q$  は熱流密度ベクトル、 $\kappa$  は熱伝導率である。 $T(x, t)$  は局所温度であるが、ここでは平均温度からの変化分と解釈する。エネルギー保存側 (1) は熱エネルギーに対する「連続の式」である。フーリエの法則 (2) は「熱流

が温度勾配に比例する」ことを表しており、熱伝導率はその比例係数として定義される。式 (1) に (2) を代入すると、よく知られた熱伝導方程式（あるいは熱拡散方程式）が得られる：

$$\frac{\partial T(x,t)}{\partial t} = D_{th} \frac{\partial^2 T(x,t)}{\partial x^2}, \quad (3)$$

ここで  $D_{th}$  は熱拡散係数であり、

$$D_{th} = \frac{\kappa}{\rho C_p}, \quad (4)$$

で定義される。式 (3) の熱伝導方程式はいわゆる放物型偏微分方程式である。無限の長さの棒の問題ではこの方程式の解は以下のような形式となることが知られている：

$$T(x,t) = \frac{1}{2\sqrt{\pi D_{th}t}} \exp\left[-\frac{(x-x_0)^2}{4D_{th}t}\right]. \quad (5)$$

この解で表されるような時空間プロファイルは拡散的であり、たとえば時刻  $t = 0$  に  $x = x_0$  の点に点熱源を与えれば、その熱エネルギーはじわじわと棒の両端方向へと拡散していく。この様子は我々が日常経験する熱伝導現象をよく説明している。しかし、式 (5) は  $t > 0$  でいかなる  $x$  座標の点においても  $T > 0$  を与える。つまり式 (5) は無限遠の点においてさえゼロでない温度上昇を与え、無限の速さで熱エネルギーが伝わることを意味している。物理的には無限の速さで伝わるエネルギーは存在し得ないので、このような矛盾はしばしば「熱伝導方程式のパラドックス」と呼ばれる [7-9]。このパラドックスは、フーリエの法則が熱流の成立と温度勾配（温度差）の成立が同時であると仮定しており、「温度」の統計的成立に対するダイナミクスを無視していることに起因する。

## 2.2 温度の波動伝搬（第二音波）

熱伝導方程式はすでに様々な熱伝導問題において頻繁に用いられており、それ自体は非常に有用な解析手法を与える。しかしながら、対象とする系の時間・空間スケールが相対的に小さくなってくると、熱流や温度が統計的に確立するまでに要する時間そのものが問題になってくるため、フーリエの法則の欠陥が無視できなくなる。

そこで、「緩和時間」を導入することによって、次式のようにフーリエの法則 (2) を拡張してみる [7-9]：

$$Q(x,t) + \tau \frac{\partial Q(x,t)}{\partial t} = -\kappa \frac{\partial T(x,t)}{\partial x}, \quad (6)$$

ここで  $\tau$  は熱流の成立に要する時間であり、実質的には熱エネルギーの担体粒子（誘電体においてはフォノン）の散乱における平均自由時間と見なせる。式 (6) のように拡張されたフーリエ則とエネルギー保存則 (1) とを併せると、今度は次式のような双曲型の偏微分方程式を得る：

$$\frac{\partial^2 T(x,t)}{\partial t^2} + \frac{1}{\tau} \frac{\partial T(x,t)}{\partial t} = \frac{D_{th}}{\tau} \frac{\partial^2 T(x,t)}{\partial x^2}. \quad (7)$$

これは減衰を含む「波動方程式」(電信方程式)であるから、「温度の波動」が存在することを示している。この方程式の表す「波動」の伝搬速度は  $\sqrt{D_{th}/\tau}$  であるから、無限の伝搬速度のパラドックスは取り除かれ、熱伝導問題にはその根底に「熱の波動伝搬」という物理的本質が隠れていたことがわかる。この「温度の波動」は、以下に示すように、その伝搬速度  $\sqrt{D_{th}/\tau}$  が固体中の音波（弾性波）よりもやや遅くなるため、実時間の観測では音波の到着に次いで検出される。そのためこの温度の波動は「第二音波」(second sound) という名で呼ばれる。誘電体における熱輸送は「フォノン気体」の運動論・流体力学を考えることによって議論できる。このフォノン気体モデルにおいて、すべてのフォノンが等方的に平均速度  $c$  で飛行しているものとし、フォノン間散乱の平均自由時間を式 (6) における  $\tau$  と同一視すると、熱拡散係数は  $D_{th} = \frac{1}{3}c^2\tau$  と表されるので、第二音波の伝搬速度  $\sqrt{D_{th}/\tau}$  は

$$\sqrt{D_{th}/\tau} \equiv v_{ss} = \frac{1}{\sqrt{3}}c \quad (8)$$

のように音速よりやや遅いことが導かれる。

フォノン気体において温度を決定しているのはフォノンの統計的分布であるから，第二音波はフォノン気体における分布の濃淡の波動，つまり「フォノン気体の圧力波（疎密波）」であると言える．固体中のフォノンの熱分布は高温になるほど増加するから，温度が高いほど平均自由時間  $\tau$  は短くなる．よって十分に高温では第二音波の減衰定数  $1/\tau$  は非常に大きくなり，第二音波は過減衰となる．この過減衰の極限では式 (7) において近似的に  $\tau \rightarrow 0$  とすることが許されよう．すると，式 (7) は熱伝導方程式 (3) に帰着する．つまり熱伝導方程式は「熱波動方程式」の近似的表式であり，熱伝導方程式が記述するような（日常的な）熱伝導現象は「第二音波の過減衰状態」であることが理解できる．

### 2.3 局所熱平衡について

たとえば，空気中の音波が密度波として定義されるためには，その波長の尺度の中に十分な数の気体分子が（正確には分子間衝突が起こって）いなければならない．さもないと統計的に密度や圧力といった巨視的物理量が定義できないからである．第二音波に対してもこれと全く同様に，「温度の波動」が存在するためには，その波長の尺度，あるいは振動周期の尺度の中で，十分に頻りにフォノン間衝突が起こっている必要がある．このような要請を「局所熱平衡」の要請と言う．

局所熱平衡が成立するか否かを知る指標として流体力学では「クヌーセン数 (Kn)」が用いられる．クヌーセン数とは，気体分子の平均自由行程  $l$  を，着目するある長さスケール  $\Lambda$  で割った値（平均自由時間  $\tau$  を，着目する時間スケール  $T$  で割った値と考えてもよい）で定義される：

$$\text{Kn} \equiv \frac{l}{\Lambda} = \frac{\tau}{T}.$$

$\text{Kn} \ll 1$  の場合には分子間衝突が十分に頻りに起こっていると見なせるので局所熱平衡が速やかに実現されるが，逆に  $\text{Kn} \gg 1$  の場合には局所熱平衡は破れており，流体力学を（少なくとも何らの拡張

もしない形で）適用することはできない．

長さのスケール  $\Lambda$  は，ヒートパルス実験等では試料の寸法に相当するが，光や中性子による散乱実験では散乱波数  $q$  の逆数に相当する．よって散乱実験で誘電体の熱輸送を扱う場合のクヌーセン数は

$$\text{Kn} \equiv ql$$

で定義される．本稿で紹介する光散乱実験における散乱波数ベクトルの大きさ  $q$  は，屈折率  $n$ ，波長  $\lambda$ ，散乱角  $\theta$  を用いて

$$q = \frac{4n\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2} \quad (9)$$

と表されるので，光散乱実験における特性長さ  $q^{-1}$  は数十ナノメートルのオーダーとなる．一方，フォノンの平均自由行程は多くの物質において，室温では数ナノメートル程度であるが，極低温では数マイクロンから数ミリにまで及ぶこともある [10]．そのため，光散乱実験における Kn の値はある温度で 1 を横切ることになり，温度変化によって局所熱平衡の成立状況が劇的に変化することに注意しなければならない [11]．

温度の波動方程式 (7) は  $\tau$  が小さい極限では熱伝導方程式（熱拡散方程式）(3) に帰着し，それ以外では常減衰した第二音波（underdamped second sound）を与える．しかし，局所熱平衡の成立という観点からよく考えてみると，この式もまだ不完全である．というのは，局所熱平衡が破れる  $\tau \rightarrow \infty$  の極限では式 (7) は無減衰の第二音波を与えるが，これは結晶を冷却するといかなる条件でも必ず無減衰の第二音波が観測されることになってしまい，実験結果と矛盾する．つまり，式 (6) におけるフーリエ則の拡張だけでは局所熱平衡の破れへの対応が不十分であり，さらなる拡張が必要であることを示唆している．

### 3 非平衡度の高い場合への拡張

#### 3.1 拡張された熱力学 (Extended Thermodynamics)

近年発展している「拡張された熱力学」(extended thermodynamics; 以下 ET) は局所熱平衡の破れがある場合にも適用可能な理論体系であると考えられており, すでに出版されているモノグラフ [7, 8] では, 希薄(実在)気体, 光子気体, フォノン気体, 粘弾性液体, 衝撃波構造, 電子論, 宇宙論など, さまざまな非平衡現象への適用例が紹介されている. 特に筆者らが着目したのは Dreyer と Struchtrup [7, 12] によるフォノン気体における ET 理論と, この理論に基づく, NaF 結晶中のヒートパルス実験 [4, 5, 13] に対するシミュレーション結果であった. NaF におけるヒートパルス実験では, 音波, 熱拡散, 第二音波, バリステック熱伝導などによる, 種々のエネルギー輸送過程が複雑に絡み合った実時間パルス波形が観測されていたが, Dreyer と Struchtrup によるシミュレーションはそのような複雑なパルス波形を見事に再現した. そこで我々は彼らの理論式から結晶における低周波数光散乱実験に対応するスペクトルの表式を計算し, 長年懸案となっていた量子常誘電体の熱輸送過程の解明に用いることを考えた. なお, 本稿で ET の詳細に立ち入ることは紙面の都合上困難であり, 何より筆者らの力量を超えているので, ぜひ参考文献 7, 8, 9 などをご参照いただきたい.

Dreyer と Struchtrup のフォノン気体に対する ET 理論構成式は, 緩和時間近似を導入した Boltzmann-Peirls 方程式と動力学理論における Grad のモーメント法から導かれる [12]. ここで, 「構成式」とは, (散逸的なものも含めた)すべての熱力学変数(モーメント)に対する釣り合いの式(連続の式)からなる無限の階層構造をなす一連の偏微分方程式群である. 具体的には低次のものから順に, エネルギー, 運動量, 粘性, … etc. のような物理量の釣

り合いの式が無限に並び, 階層が深くなるほど高次の散逸的熱力学変数が登場する(ただし, 高次のモーメントが表す物理量の直感的解釈は困難である). Dreyer と Struchtrup の ET 理論における構成式は以下のように与えられる:

$$\frac{\partial e}{\partial t} + c^2 \frac{\partial p_x}{\partial x} = 0 \quad (10)$$

$$\frac{\partial p_x}{\partial t} + \frac{1}{3} \frac{\partial e}{\partial x} + \frac{\partial N_{\langle xx \rangle}}{\partial x} = -\frac{1}{\tau_R} p_x, \quad (11)$$

$$\frac{\partial N_{\langle xx \rangle}}{\partial t} + \frac{4}{15} c^2 \frac{\partial p_x}{\partial x} + \frac{\partial M_{\langle xxx \rangle}^{(3)}}{\partial x} = -\left(\frac{1}{\tau_R} + \frac{1}{\tau_N}\right) N_{\langle xx \rangle} \quad (12)$$

⋮

上式で  $e = e(x, t)$  はフォノン気体のエネルギー流密度,  $p = p(x, t)$  は同じく運動量密度,  $N_{\langle xx \rangle} = N_{\langle xx \rangle}(x, t)$  は同じく粘性テンソルの “traceless symmetric part” である.  $M^{(3)}, M^{(4)}, \dots$  はより高次の「散逸的流束」と呼ばれる量である [7].

$\tau_R$  はフォノン-フォノン散乱の「抵抗過程」(Resistive Process) に対する平均自由時間(緩和時間)であり, ウムクラップ過程と不純物・欠陥等によるフォノンの散乱過程を併せて考える. これらの抵抗過程によるフォノン間散乱では(結晶)運動量が保存しないため, フォノン気体に与えられた熱流は散逸し, 熱抵抗を生じる, つまり熱伝導率が有限の値となる. なお, ウムクラップ過程とは波数の大きな(第一ブリルアン域の周辺付近に属する)フォノンどうしが衝突する非調和散乱過程であり, 散乱前のフォノン運動量が散乱後には逆格子ベクトルの分だけ折り返されるため運動量が保存しない(ただしエネルギーは保存する). いっぽう,  $\tau_N$  は正常過程(Normal Process)における平均自由時間である. 正常過程とは波数の小さな(ブリルアン域の  $\Gamma$  点近傍に属する)フォノンどうしが衝突する非調和散乱過程であり, 散乱の前後の波数ベクトルが第一ブリルアン域におさまるためエネルギーも運動量も保存する. したがって, 正常過程だけが存在する

フォノン気体では、いったん系に与えられた熱流は散逸することなく無減衰の第二音波として伝わることになる。式 (11) の右辺 (=生成を表す項) に  $1/\tau_R$  だけが現れているのは、上記のような事情を反映している。

式 (12) の下の縦のドットで省略された部分は無限に続く方程式の階層を表している。式 (1) および (6) で表されるエネルギー保存則と修正されたフーリエ則は、それぞれ式 (10), (11) と等価であり、第 3 次以降の高次の散逸的流束 ( $N, M^{(3)}, \text{etc}$ ) を近似的に無視した形であると解釈される。これら高次の散逸的流束を積極的に取り込むことによって局所熱平衡の破れがある非平衡度が高い状況にも対応できるようになると考えられている。原理的にはすべて (無限個) の散逸的流束を取り込むことによって、 $\tau \rightarrow \infty$  の極限 (これを「バリスティック極限」と呼ぶことにする) を取り扱うことも可能であると考えられている [8]。

ET における構成式に Fourier-Laplace 変換を用いると、(あくまで形式的にはあるが) 実質的にすべての次数の構成式を取り込むことができる [8]。低周波数光散乱 (Rayleigh-Brillouin 散乱) では熱ゆらぎや密度ゆらぎに相当するスペクトルが観測されるが、本稿では特にフォノン気体における熱ゆらぎからの寄与に着目する。式 (10), (11), (12),  $\dots$  の Fourier-Laplace 変換から、フォノン気体における熱ゆらぎ (正確にはエネルギー流密度のゆらぎ) に対するパワースペクトルを計算すると、次式のようになる [14]：

$$\langle e^*(q, 0)e(q, s) \rangle = \frac{1}{s + \frac{\frac{1}{3}c^2q^2}{s + \frac{1}{\tau_R} + \gamma_3(q, s)}}. \quad (13)$$

ここで、 $s$  は Laplace 演算子である。また、 $\gamma_3(q, s)$  は Fourier-Laplace 空間における一般化された粘性

の寄与であり、次式のような「連分数」で表される：

$$\gamma_3(q, s) = \frac{\alpha_3 c^2 q^2}{s + \frac{1}{\tau} + \frac{\alpha_4 c_{(0)}^2 q^2}{s + \frac{1}{\tau} + \frac{\alpha_5 c_{(0)}^2 q^2}{s + \frac{1}{\tau} + \dots}}}, \quad (14)$$

ただし、ここでは  $\tau$  を改めて

$$\frac{1}{\tau} \equiv \frac{1}{\tau_R} + \frac{1}{\tau_N}. \quad (15)$$

のように、非調和フォノン散乱における抵抗過程と正常過程の合成緩和時間として表した。また、各項の係数  $\alpha_n$  は次式で定義される：

$$\alpha_n \equiv \frac{(n-1)^2}{4(n-1)^2 - 1}. \quad (16)$$

実際に散乱実験で観測されるスペクトルは  $\langle e^*(q, 0)e(q, s) \rangle$  の  $s$  に  $i\omega$  を代入したものの実部で与えられ [7]、

$$\begin{aligned} S_1(q, \omega) &= \text{Re} [\langle e^*(q, 0)e(q, s) \rangle|_{s=i\omega}] \\ &= \text{Re} \left[ \frac{\left(\frac{1}{\tau_R} + \gamma_3'\right) + i(\omega + \gamma_3'')}{(\omega_0^2 - \omega^2 - \gamma_3''\omega)^2 + i\omega\left(\frac{1}{\tau_R} + \gamma_3'\right)} \right] \\ &= \frac{\omega_0^2 \left(\frac{1}{\tau_R} + \gamma_3'\right)}{(\omega_0^2 - \omega^2 - \omega\gamma_3'')^2 + \omega^2 \left(\frac{1}{\tau_R} + \gamma_3'\right)}, \quad (17) \end{aligned}$$

と表される [14]。ただし、複素量  $\gamma_3(q, s)|_{s=i\omega}$  を

$$\gamma_3(q, s)|_{s=i\omega} = \gamma_3' + i\gamma_3'' \quad (18)$$

のように実部と虚部に分けて書いた。式 (17) は (無減衰の) 第二音波のグリーン関数が非平衡粘性 ( $\gamma_3$ ) という自己エネルギー項によって renormalize されていると解釈することもできる。

### 3.2 第二音波の存在条件

ここでは第二音波が「温度の波動」として伝搬するための条件を導く。そのためには以下の 2 点が同時に満たされる必要がある：

1. 温度の波動が常減衰となること。

2. 温度が局所的に定義できること(局所熱平衡が成立すること).

1 番目の条件は, 温度の波動の固有周波数が線幅より大きいこと, 解釈される. 第二音波の固有周波数は無減衰の場合の位相速度 (8) を用いて

$$\omega_0 \equiv qv_{ss} = \frac{1}{\sqrt{3}}cq \quad (19)$$

と表される. また, 第二音波の線幅は, スペクトルの表式 (17) から

$$\Gamma_{ss} \equiv \frac{1}{2} \left( \frac{1}{\tau_R} + \gamma'_3 \right)$$

と定義できる. よって常減衰条件は

$$\omega_0 \gg \Gamma_{ss}$$

と表される. 線幅に現れる  $\gamma_3$  については,  $\gamma_3(q, s) \approx \frac{4}{15}c^2q^2\tau_N$  と近似できるので, 概ね

$$\Gamma_{ss} \approx \frac{2}{15}c^2q^2\tau_N + \frac{1}{2\tau_R} \quad (20)$$

と表せる [14]. そのため, 第二音波の減衰を小さくするには抵抗過程を抑制して  $\tau_R$  を長くすればよい.

2 番目の条件(局所熱平衡の成立条件)では正常過程と抵抗過程を区別して考える必要がある. 正常過程と抵抗過程におけるフォノンの平均自由行程をそれぞれ,  $l_N = c\tau_N$ ,  $l_R = c\tau_R$  と定義すると, 局所熱平衡の成立条件は  $ql_N \ll 1$  または  $ql_R \ll 1$  のいずれかが成立すること, と解釈される.  $ql_N = qc\tau_N = \sqrt{3}\omega_0\tau_N$ ,  $ql_R = qc\tau_R = \sqrt{3}\omega_0\tau_R$  を考慮すればこれらは

$$\omega_0\tau_N \ll 1 \text{ または } \omega_0\tau_R \ll 1$$

とも書ける.

以上から, 条件 1, 2 を同時に満たすには

$$\Gamma_{ss} \ll \omega_0 \ll \frac{1}{\tau_N} \quad (21)$$

あるいは

$$\frac{1}{\tau_R} \ll \omega_0 \ll \frac{1}{\tau_N}. \quad (22)$$

という不等式が成立する必要があることが導かれる. この不等式を第二音波の「周波数の窓」あるいは「窓の条件」(Window Condition) と呼ぶ [2, 15]. この不等式の右側は局所熱平衡が十分に頻繁な正常過程のフォノン散乱によって達成されなければならないことを意味している. そして不等式の左側は抵抗過程によるフォノン散乱を抑制して第二音波の減衰定数  $\Gamma_{ss}$  を極力小さくすべしと主張している.

通常の品質の結晶では, 不純物や欠陥の濃度によって低温における  $\tau_R$  の大きさが決まっており, 極低温では一定値へと近づく, 一方,  $\tau_N$  は温度が下がると長くなるので, ぶつうは (22) のような「窓」はほとんど開かない. 光散乱で唯一第二音波が観測された NaF の実験 [16] では, まず同位体レベルで純粋な, 「ほぼ完全な」NaF 結晶を準備したうえで結晶を冷却し, かつ  $\omega_0$  が低温での  $\tau_N^{-1}$  を超えてしまわないよう, 波長  $10.6\mu\text{m}$  の  $\text{CO}_2$  レーザーと, 約  $2^\circ$  という非常に小さな散乱角を用いて, 式 (9) で表される  $q$  の値を小さくしていた. その結果, 15K 前後の温度で  $\omega_0/2\pi \approx 6\text{MHz}$  の第二音波が観測されているが, 通常品質の結晶の抵抗散乱頻度が GHz を超えるオーダーであることと比べると, いかにも彼らの試料が pure であったかが分かる. しかし純粋な NaF の示す他の物性は, 後述する  $\text{SrTiO}_3$  などのペロフスカイト系酸化物が示すような種々の特異な諸物性ほど複雑怪奇ではなく, NaF において第二音波と他の素励起との相互作用を期待することは難しそうに思える.

### 3.3 フォンモード間の相互作用を考慮する場合

ここまではフォノン気体モデルにおいて, 1 本の音響フォノンモードしか考えなかったが, Dreyer と Struchtrup は現実の結晶と同様に縦波と 2 本の横波音響モード (LA と TA モード) を考え, さらに

にモード間の相互作用も取り入れた ET 方程式を導いている [12] . この「混合気体モデル」では「LA フォノン気体における第二音波」と、「TA フォノン気体における第二音波」がエネルギーと運動量を交換する .

導出の詳細は割愛するが、この混合気体モデルにおいてエネルギーのゆらぎに起因するスペクトルを計算すると、スペクトルは次式のような 2 つの成分から構成されることが分かった [14] :

$$S_1(q, \omega) = \frac{\omega_0^2 \left( \frac{1}{\tau_R} + \gamma'_3 \right)}{(\omega_0^2 - \omega^2 - \omega \gamma'_3)^2 + \omega^2 \left( \frac{1}{\tau_R} + \gamma'_3 \right)}, \quad (23)$$

$$S_2(q, \omega) = \frac{1}{2cq} \left[ \tan^{-1}(\omega + cq)\tau - \tan^{-1}(\omega - cq)\tau \right] \quad (24)$$

$S_1$  は式 (17) に示した単一モードのみを考慮した場合のスペクトルと同じものであり、混合フォノン気体の全エネルギーに対するゆらぎを記述している . 一方、 $S_2$  はフォノンモード間の相互作用 (フォノン気体における粘性) によって現れる成分であり、流体の光散乱で Mountain モードと呼ばれる散乱強度に対応する . このモデル自体は極めて一般的なものであり、このような二つの光散乱成分は結晶において普遍的に見出されるものであると考えるべきである .

### 3.4 スペクトルの計算結果

図 1 にシミュレーションによって得られたスペクトルの変化の様子を示す . スペクトルは

$$S_{\text{total}}(q, \omega) = S_1(q, \omega) + S_2(q, \omega)$$

で計算した . この図においてグラフはすべて両対数でプロットしてある . 16 枚のグラフの並び方は、横方向は右 (左) に向かうほど抵抗散乱過程が希薄 (頻繁) であり、縦方向は上 (下) に向かうほど正常散乱過程が希薄 (頻繁) であるような順に配置されている . 0.1 ~ 100 までの数字はクヌーセン数を表し、数字が大きいほど衝突が希薄であることを意味

する . ただし、正常過程、抵抗過程のクヌーセン数を、それぞれ  $K_{nN} = qc\tau_N$  ,  $K_{nR} = qc\tau_R$  と書いた .

図 1 において一番左の列は熱拡散レジーム ( $K_{nR} \gg 1$ ) に対応する . このレジームでは低周波数に  $S_1$  で表される熱拡散モード (いわゆる熱 Rayleigh 散乱) がセントラルピークとして現れ、より高周波数領域に  $S_2$  で表される Mountain モードが  $S_1$  を乗せるような形で現れる . 式 (23) , (24) において  $K_{nR} \gg 1$  とすると、 $S_1(q, \omega)$  と  $S_2(q, \omega)$  はそれぞれ、半値半幅  $D_{th}q^2$  ,  $1/\tau_R$  のローレンツ型セントラルピークとなることが簡単に導ける .

図 1 の右下のグループ ( $K_{nN} \ll 1 \ll K_{nR}$ ) は第二音波レジームに対応する . 実際、Window Condition (22) は  $K_{nN} \ll 1 \ll K_{nR}$  と書ける . この領域では第二音波が常減衰 (underdamp) になるので、 $S_1$  のスペクトルは伝搬する第二音波による非弾性散乱を与える . 一方、 $S_2$  のほうは線幅が  $1/\tau_N + 1/\tau_R$  となること以外は熱拡散レジームと変わらないので、トータルのスペクトルは幅の広い中心ローレンツィアン ( $S_2$ ) の上に第二音波のピーク ( $S_1$ ) が乗るような形となる . また、逆に言えば、第二音波が光散乱で観測される場合には必然的に第二音波ピークの他に広いローレンツィアンが伴わなければならない . このことは後述する SrTiO<sub>3</sub> におけるスペクトル解析においても重要な判断基準を与える .

図 1 の右上のグループ ( $K_{nN}, K_{nR} \gg 1$ ) は局所熱平衡の破れる非平衡レジームである . この場合、 $S_1$  と  $S_2$  は本質的に区別ができなくなり、スペクトルは区間  $[-cq, cq]$  にのみフラットな強度を持つ矩形のスペクトルへと漸近してゆく . ただし、第二音波レジームとの境界に近いスペクトルでは、図 1 の挿入図に示すように、第二音波的な非弾性ピークの構造が弱く残る . このことから分かるようにここで述べた各レジーム間の境界線は決して明瞭ではないことに注意して頂きたい .

フォノン気体において実際に観測される (熱ゆら

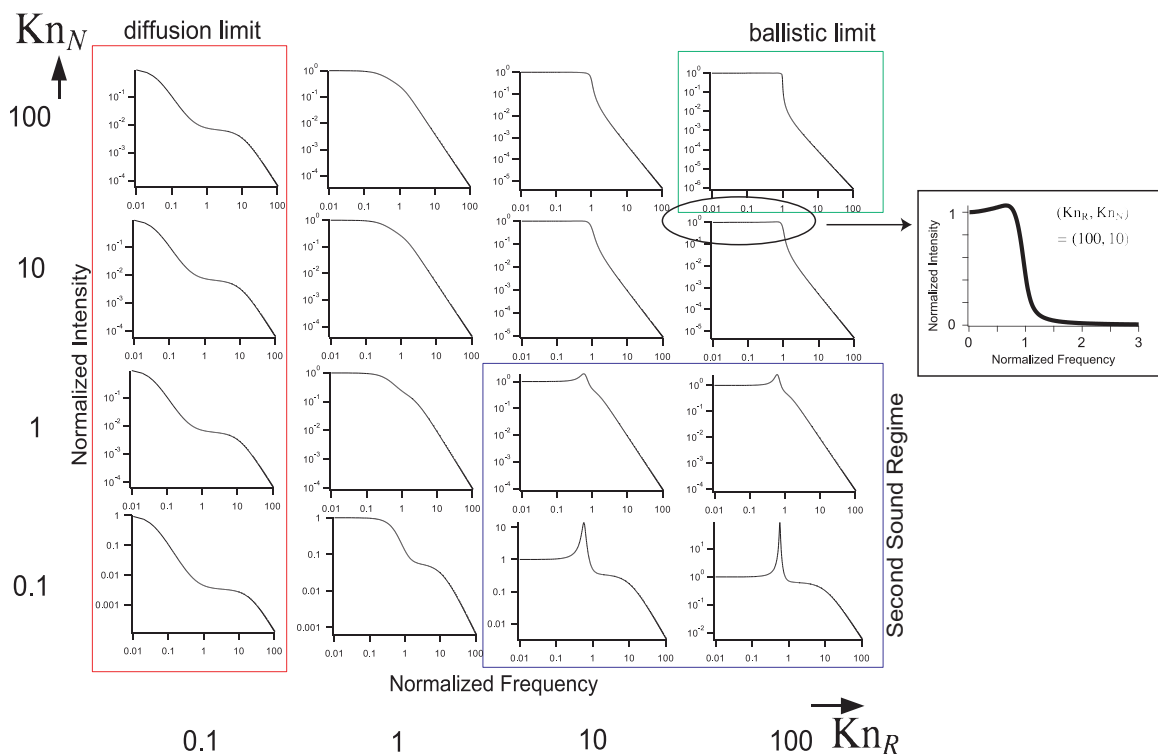


図1 LA-TA 混合フォノン気体における光散乱スペクトルのシミュレーション．スペクトルはすべて両対数プロットである．16枚のグラフの並び方は，横方向は右（左）に向かうほど抵抗散乱過程が希薄（頻繁）であり，縦方向は上（下）に向かうほど正常散乱過程が希薄（頻繁）であるような順に配置されている．右下の4枚のグラフに現れている非弾性ピークが第二音波による散乱スペクトルである．挿入図は楕円で囲った部分の線形プロットによる拡大図である．

ぎに関連する) スペクトルは，概ね図1に示したグラフのどれかに対応することになり，ETによるスペクトルの導出によって，高温から低温までカバーするほぼすべてのレジームのスペクトルを網羅できたと考えている．

#### 4 量子常誘電体におけるフォノン

チタン酸ストロンチウム ( $\text{SrTiO}_3$ ) やタンタル酸カリウム ( $\text{KTaO}_3$ ) は「量子常誘電体」あるいは「前駆強誘電体」と呼ばれ，これらの物質が本来持つ強誘電性が零点振動によって妨げられていると考えられている [17, 18]．変位型強誘電体では強誘電性を担う長波長・低エネルギーの横型光学フォノン(「ソフトモード」)のエネルギーが温度の低下と

共に低くなり，相転移点でイオンの変位が凍結することによって自発分極を生じる．しかし量子常誘電体ではソフトモードの $\Gamma$ 点におけるエネルギーは温度と共に低下するものの，極低温まで冷却しても決して凍結せずに低い周波数帯にとどまる(したがって誘電率は非常に大きな値となる) [18]．通常の誘電体であれば，低温下では音響モードしか熱励起されないの，(フォノン-フォノン散乱の) 正常過程に参加できるフォノンの状態密度には音響フォノンの寄与しかない．ところが，量子常誘電体では音響フォノンに加えてソフトモード(横型光学モード)も大きく正常過程に寄与する．このように，量子常誘電体は正常過程に寄与する $\Gamma$ 点近傍のフォノン状態密度が低温で過剰であるという著



しい特徴を有している。

さらに, Gurevich と Tagantsev はこの特性に着目し, 量子常誘電体では低温下で第二音波が存在でき, 可視光を用いた光散乱実験によってもそのスペクトルを観測できる可能性を理論的に指摘した [19]. 第二音波の速度は音速の平均値 (横波の音速に近い) の  $1/\sqrt{3}$  程度であるため, その光散乱スペクトルは音響フォノンのスペクトルよりやや低い周波数シフトを持つ. そのような周波数領域の光散乱はとくに「ブリルアン散乱」と呼ばれ,  $1\text{cm}^{-1}$  以下の周波数分解能をもつ分光器 (ファブリー・ペロー干渉計を用いるのが一般的である) で観測可能である. なお, 分子動力学計算 (MD 計算) の大家 Schneider と Stoll も非調和性を有する変位型強誘電体を模した結晶格子モデルにおいてエネルギーゆらぎのスペクトルをシミュレートし, ソフトモード由来の第二音波がスペクトルに非弾性ピークを与えることをすでに 1970 年代中頃に指摘していた [20].

## 5 光散乱スペクトルの観測

量子常誘電体における第二音波は, Gurevich と Tagantsev によって光散乱での観測を予言され [19], 1990 年代以降実際にいくつかの光散乱スペクトルが第二音波の候補として報告された [21–23]. しかし, それらのスペクトルの解釈に対してはその後否定的な報告が多く [24–26], 近年においても結論には至っていなかった. この論争の主な原因としては, (i) 広い温度範囲・周波数範囲をカバーする詳細なデータの欠如, および, (ii) 局所熱平衡下でしか適用できないスペクトル関数が長らく解析や議論に使用されてきたこと, が挙げられる. 筆者らはより広い周波数範囲と温度範囲に渡る高分解能光散乱分光と, 新たに ET 方程式によるスペクトル解析を組み合わせ, 量子常誘電体における低周波数領域の光散乱スペクトルの新たな解釈を試みた.

まず図 2 に室温において観測される  $\text{SrTiO}_3$  の低

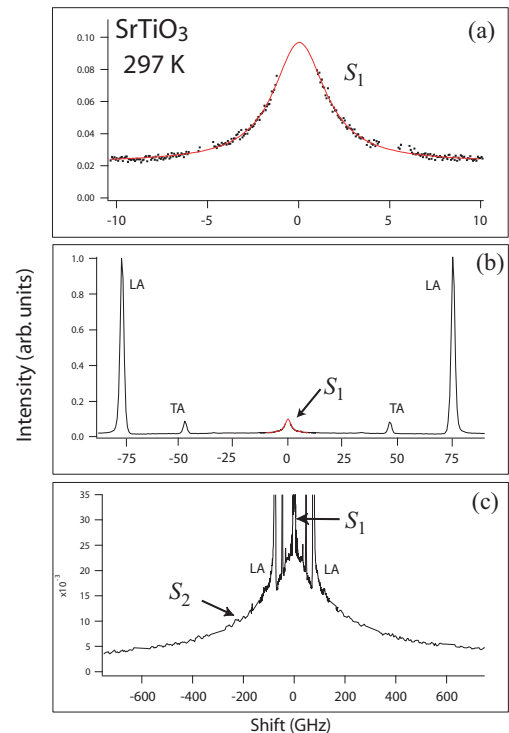


図 2  $\text{SrTiO}_3$  における低周波数領域の光散乱スペクトル (室温); (a) 熱拡散による準弾性光散乱 (熱 Rayleigh 散乱), (b) 音響フォノンによる非弾性散乱ピーク, (c) フォノン気体の粘性による広い準弾性散乱成分

周波数領域における光散乱スペクトルの構成を示す [11]. 図 2 では (c) (b) (a) の順で周波数分解能が高くなっている. 図 2 (a) は周波数シフトが約 10GHz までの高分解能スペクトルであり, 装置幅は約 0.1GHz (1GHz は約  $1/30\text{cm}^{-1}$ , 約  $4.1\mu\text{eV}$  に対応する) である. このローレンツ型の準弾性散乱 (セントラルピーク) 成分の線幅は  $D_{\text{th}}q^2$  とほぼ一致し, 熱レイリー散乱であることが古くから知られている [11, 27]. よってこの成分は式 (23) の  $S_1(\omega)$  で表されるスペクトルである. 図 2 (b) は約 100GHz までの範囲を示しており, LA・TA と記した鋭い非弾性ピークはそれぞれ LA・TA フォノンによるブリルアン散乱である. なお, 本稿で紹介した理論ではこの音響モードによるブリルアン散乱

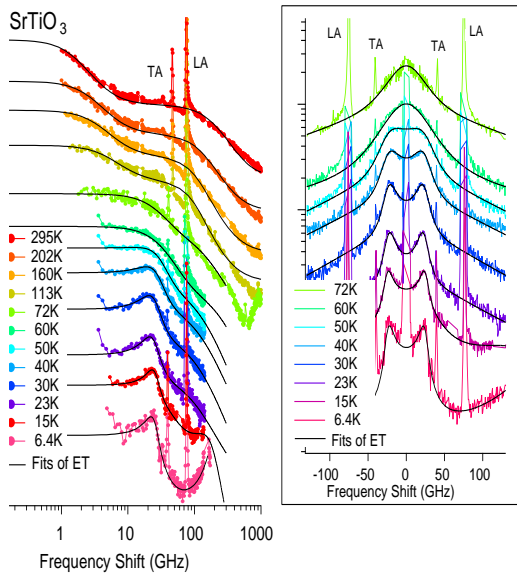


図3 SrTiO<sub>3</sub>における光散乱スペクトルの温度変化（両対数プロット）．実線はET理論によるフィッティング結果である．15Kと6.4Kでは裾を合わせるために適当なバックグラウンドを足し合わせているが、他については定数のゲタである．挿入図は低温部のスペクトルを縦軸のみ対数軸にしてプロットしたものである．約40K以下の温度で中心の成分がダブルットへと分裂していく様子が見取れる．

は計算に入っていないことを断っておく．この図で中心に小さく見えているのが熱レイリー散乱  $S_1$  である．図2(c)は約800GHzまでの範囲を示しており、幅の広い第二のセントラルピークが支配的となっている．この広い準弾性散乱成分に（ Brillouin 散乱と）熱レイリー散乱  $S_1$  が乗っていることが分かる．この成分の起源は Lyons と Fleury の最初の報告（1976年）から30年以上の長きに渡って必ずしも明らかではないままであったが、この成分は本稿で紹介した  $S_2$ 、すなわちフォンの粘性による Mountain モードであるという新しい解釈を与えることができた<sup>\*1</sup>．

<sup>\*1</sup> 本稿では割愛したが、この解釈は本質的には従来の解釈（2次ラマン散乱）と等価であることを示せる [14]．

図3にスペクトルの温度変化を示す．ただし、グラフは両対数目盛でプロットしてある．296Kでは図2に示した二成分の準弾性散乱 ( $S_1$  と  $S_2$ ) が明瞭に観測される、このスペクトル形状は図1の熱拡散レジームにおけるシミュレーション結果と一致している．温度が下がるにつれて  $S_1$  の幅は広がっていくが、逆に、 $S_2$  の幅は温度が下がるにつれて狭くなっている．これらの振る舞いは  $S_1$  と  $S_2$  の線幅がそれぞれ、 $D_{th}q^2$  と  $1/\tau_R$  と表されること、および熱拡散係数の運動論的表式

$$D_{th} = \frac{1}{3}c^2\tau_R \quad (25)$$

から説明できる（当然、温度が下がると  $\tau_R$  は長くなる）．

つぎに72K以下のスペクトルに着目しよう．なお、72K以下の温度変化は図3の挿入図にも片対数でプロットしてある．挿入図で明らかのように中心付近のセントラルピークが次第に幅の広い非弾性ピークのダブルットへとスプリットしていく．このようなダブルットは1993年に初めて報告され [21]、1995年に第二音波である可能性が提案されたが [22]、スペクトルの全体像と広い準弾性散乱成分の起源が明らかではなかったため、近年まで論争が続いていた [25, 26, 28]．過去の報告 [22, 26] ではこのスペクトルを単純な減衰調和振動子のスペクトル関数と広いローレンツ関数の和でフィッティングしていたが、両者の線幅が独立に調整されていたり、また、広い準弾性散乱成分の起源が不明なままであったため非物理的な線幅でフィッティングされているなど、解析の信頼性が低かった．一方本稿で紹介した  $S_1$  と  $S_2$  は決して独立な成分ではなく、両者の線幅は共通のパラメータである  $\tau_N$ 、 $\tau_R$ 、 $c$  を用いて統一的に記述される．さらに  $\tau_R$  については Impulsive Stimulated Thermal Scattering (ISTS) 法 [29] という方法で熱拡散係数  $D_{th}$  を実測して、式 (25) の関係式から独立に見積もった [11]．また、 $c$  は実際の音速から初期値を絞り込める上にあまり

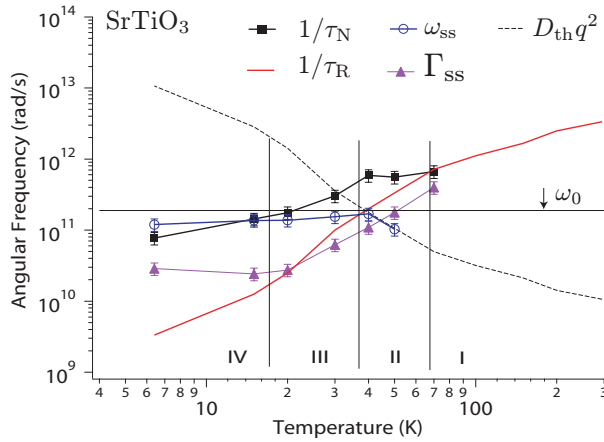


図4 SrTiO<sub>3</sub>におけるフォノン散乱周波数の温度依存性．領域IIIにおいてはWindow Condition (22)が満足されている．

温度依存性を示さない量である．したがって，スペクトルの形状（特に線幅）を決める因子としては実質的に $\tau_N$ だけが調整パラメータであると言っても良く，もし $S_1$ と $S_2$ の線形結合でスペクトルをフィットできれば，非常に低い任意性で $\tau_N$ を決定できる．なお，正常過程は熱抵抗（熱伝導率）に寄与しないため，熱伝導率や超音波減衰の測定から $\tau_N$ を決定することはできない．しかし光散乱スペクトルの解析を用いれば，独立に測定された $\tau_R$ の寄与を差し引いてやることで $\tau_N$ の値を知ることができる場合がある．

## 6 $\tau_N$ と $\tau_R$ の温度依存性

図4に示すのはSrTiO<sub>3</sub>において決定された $\tau_N$ と $\tau_R$ の温度依存性である[14,30]．なお，前述のように $\tau_R$ については独立に行ったISTS実験の結果から見積もっている． $\omega_{ss}$ は第二音波の（共鳴）周波数であり，

$$\omega_{ss} = \sqrt{\omega_0^2 - \Gamma_{ss}^2} \quad (26)$$

で定義される．このプロットにおいては図中にI~IVで示したような四つの温度領域が定義できる．

### 領域I： $T \gtrsim 70\text{K}$

この領域では $\Gamma_{ss} > \omega_0$ であり，第二音波は過減衰となり，( $q^{-1}$ という長さスケールでは)熱は拡散的に伝わる．したがって，光散乱スペクトルは線幅 $D_{th}q^2$ を持つ熱レイリー散乱および，線幅 $\tau^{-1} \approx \tau_R^{-1}$ を持つMountainモード(いずれもローレンツ型)の二成分からなる準弾性散乱で構成される．約300Kの室温から温度を下げてゆくと，両者の線幅は互いに近づいてゆく．この領域におけるスペクトルのフィットは $\tau_N$ にほとんど依存しておらず， $\tau_N$ の値を得ることはできなかった．

### 領域II： $40 \lesssim T \lesssim 70\text{K}$

この領域では $\omega_0 \approx \Gamma_{ss}$ であり，第二音波は臨界減衰となり，拡散から伝搬へと形態を変え始める．スペクトルのフィッティングでは $\tau_R$ とは独立な緩和時間である $\tau_N$ の値を適切に導入しない限り実験結果を再現できなくなる．この領域ではまだ $\tau_N^{-1}$ も $\tau_R^{-1}$ も $\omega_0$ より大きいいため，正常過程と抵抗過程の両方によって局所熱平衡が達成されている．

### 領域III： $20 \lesssim T \lesssim 40\text{K}$

この領域では $\tau_R^{-1} < \omega_0 < \tau_N^{-1}$ が成立している．この不等式は，不等号が $\ll$ ではなく $<$ ではあるが，式(22)のWindow Conditionが辛うじて満たされていることを示している．この温度領域におけるスペクトルは図3に示したように， $S_2$ 成分の上に $S_1$ のプロード・ダブルレットが乗った形となっており，図1に示したものと定性的に一致している（これが重要な判断基準になることは既に3.4で述べた）．これらの事実はすでにこのダブルレットが第二音波によるものであることが示唆する．

さらに過去の報告にある「プロード・ダブルレット」の周波数シフト[22]と線幅[31]の $q$ 依存性の実験結果は，ETから導かれたスペクトル関数が表す第二音波スペクトルに対する $q$ 依存性と一致している．これらの事実からも，SrTiO<sub>3</sub>における「プロードダブルレット」は第二音波によるものであるとすることができる．

領域 IV :  $T \lesssim 20\text{K}$

最も温度の低い領域 IV では正常過程の頻度も下がって、 $\tau_N^{-1}, \tau_R^{-1} < \omega_0$  となっている。この場合、もはや局所熱平衡は破れてしまい、 $q^{-1}$  という長さのスケールではフォノン気体における巨視的な物理量が定義できなくなる。「温度の波動」である第二音波は Window Condition で正常過程による局所熱平衡の成立を前提とするため、この領域 IV においては少なくとも従来の意味での第二音波を定義できない。しかしながら図 3 に示したように、このような状況下においてもスペクトルには大きな変化はなく、依然としてダブレット状の構造を維持している。計算されたスペクトルでも非平衡度レジームと第二音波レジームとの境界においては、図 1 の挿入図に示したようにスペクトルが肩を示す。この状態の素励起をどのように言うべきかはなかなか難しいが、敢えて言うならば「希薄なフォノン気体の密度波」となる。ある容器の中の空気を真空ポンプでかなり希薄な状態にし、残った希薄な空気の中を伝わる「音」を想像していただくと理解して頂けるかもしれない。

## 7 KTaO<sub>3</sub> における光散乱

本稿では紙面の都合上あまり詳しく述べることはできないが、他の量子常誘電体である KTaO<sub>3</sub> の結果 [32] についても簡単に触れておこう。KTaO<sub>3</sub> においても SrTiO<sub>3</sub> と似たようなブロードダブレットが 15K 前後の温度で報告されている [33, 34]。筆者らの最近の解析によると KTaO<sub>3</sub> における第二音波の窓は確かに開いている(つまり  $\tau_R^{-1} < \tau_N^{-1}$ ) ことが分かった。しかしながらこの「周波数の窓」が  $\omega_0$  よりも低い周波数帯に存在するため ( $\tau_R^{-1} < \tau_N^{-1} < \omega_0$ )、ブロードダブレットが観測される温度領域では局所熱平衡が破れてしまっている。そのため、KTaO<sub>3</sub> における状況は SrTiO<sub>3</sub> における温度領域 IV のような状況であると考えられる。つまり KTaO<sub>3</sub> のブロード・ダブレットの起源は(局所熱平衡を仮定す

る)第二音波であるとは言えない。しかし  $q$  の大きさを 1/10 程度にできれば  $\omega_0$  が小さくなり、 $\omega_0$  が周波数の窓に入り、第二音波と呼べる波動として観測できると考えられる [32]。

## 8 おわりに

量子常誘電体 SrTiO<sub>3</sub> における低周波数光散乱実験と非平衡熱力学による解析からスペクトル成分を再解釈し、SrTiO<sub>3</sub> に「温度の波動」である第二音波が励起されることを紹介した。物質中のほとんどの物性量は温度を重要なパラメータに持つ。また、SrTiO<sub>3</sub> は様々な興味ある物理の舞台を提供するよく知られた重要な物質である。したがって、もし SrTiO<sub>3</sub> およびその関連物質においてパルスレーザー等を用いて「コヒーレントな第二音波」を励振出来れば、この「温度の波動」の注入によって様々な素励起を劇的に変調することが可能となるかもしれない。また、第二音波の存在は、これまでひとりに熱浴と呼ばれてきた散逸的な「熱フォノンの集団」にれっきとした「固有状態」が存在することを意味する。したがって、他の励起状態と「熱浴」との相互作用(エネルギー移動過程)の結果として逆に第二音波を放出させることも可能となるかもしれない。このように、「温度の波動」、つまり「熱の固有状態」の存在は、SrTiO<sub>3</sub> およびその関連物質における新しい物理の実験的・理論的な開拓に道を開くものと期待される。なお、著者らの導いた非平衡動的構造因子はフォノン気体のみならず、マグノン気体など他の系における光・X 線・中性子散乱スペクトルの解析にも広く拡張が可能であると期待される。

本稿の執筆を薦めてくださった東工大応セラ研の谷口博基氏にはこの場を借りて御礼申し上げたい。なお、本研究は村田学術財団研究助成および科研費若手研究(B)の援助を得て行われた。

## 参考文献

- [1] L. D. Landau and E. M. Lifshitz: “Fluid Mechanics”, Butterworth Heinemann, Oxford, 2 edition (1984).
- [2] N. W. Ashcroft and N. Mermin: “Solid State Physics”, Thomson Learning, London (1976).
- [3] C. C. Ackerman, B. Bertman, H. A. Fairbank and R. A. Guyer: “Second sound in solid helium”, *Phys. Rev. Lett.*, **16**, 18, pp. 789–791 (1966).
- [4] T. F. McNelly, S. J. Rogers, D. J. Channin, R. J. Rollefson, W. M. Goubau, G. E. Schmidt, J. A. Krumhansl and R. O. Pohl: “Heat pulses in naf: Onset of second sound”, *Phys. Rev. Lett.*, **24**, 3, pp. 100–102 (1970).
- [5] H. E. Jackson, C. T. Walker and T. F. McNelly: “Second sound in NaF”, *Phys. Rev. Lett.*, **25**, 1, pp. 26–28 (1970).
- [6] V. Narayanamurti and R. C. Dynes: “Observation of second sound in bismuth”, *Phys. Rev. Lett.*, **28**, 22, pp. 1461–1465 (1972).
- [7] I. Müller and T. Ruggeri: “Rational Extended Thermodynamics”, Springer, Berlin, second edition (1998).
- [8] D. Jou, J. Casas-Vázquez and G. Lebon: “Extended Irreversible Thermodynamics”, Springer, Berlin, 3rd rev edition edition (2001).
- [9] 杉山勝, 「拡張された熱力学」とは何か, 数理科学 470 (470) (2002) 36.
- [10] C. Kittel: “Introduction to Solid State Physics”, Wiley, New York (1953).
- [11] A. Koreeda, T. Nagano, S. Ohno and S. Saikan: “Quasielastic light scattering in rutile, ZnSe, silicon, and SrTiO<sub>3</sub>”, *Phys. Rev. B*, **73**, 2, pp. 024303(1–17) (2006).
- [12] W. Dreyer and H. Struchtrup: “Heat pulse experiment revisited”, *Continuum Mechanics and Thermodynamics*, **5**, pp. 3–50 (1993).
- [13] H. E. Jackson and C. T. Walker: “Thermal conductivity, second sound, and phonon-phonon interactions in NaF”, *Phys. Rev. B*, **3**, 4, pp. 1428–1439 (1971).
- [14] A. Koreeda, R. Takano and S. Saikan: “Light scattering in a phonon gas”, *Physical Review B*, **80**, 16, pp. 165104(1–25) (2009).
- [15] R. A. Guyer and J. A. Krumhansl: “Thermal conductivity, second sound, and phonon hydrodynamic phenomena in nonmetallic crystals”, *Phys. Rev.*, **148**, 2, pp. 778–788 (1966).
- [16] D. W. Pohl and V. Irniger: “Observation of second sound in NaF by means of light scattering”, *Phys. Rev. Lett.*, **36**, 9, pp. 480–483 (1976).
- [17] J. H. Barrett: “Dielectric constant in perovskite type crystals”, *Phys. Rev.*, **86**, 1, pp. 118–120 (1952).
- [18] K. A. Müller and H. Burkard: “SrTiO<sub>3</sub>: An intrinsic quantum paraelectric below 4 k”, *Phys. Rev. B*, **19**, 7, pp. 3593–3602 (1979).
- [19] V. L. Gurevich and A. K. Tagantsev: “Second sound in ferroelectrics”, *Sov. Phys. JETP*, **67**, pp. 206–212 (1988).
- [20] T. Schneider and E. Stoll: “Molecular-dynamics study of second sound”, *Phys. Rev. B*, **18**, 12, pp. 6468–6482 (1978).
- [21] E. Courtens, G. Coddens, B. Hennion, B. Hehlen, J. Pelous and R. Vacher: “Phonon anomalies in srtio3 in the quantum paraelectric regime”, *Physica Scripta*, **T49B**, pp. 430–435 (1993).
- [22] B. Hehlen, A.-L. Pérou, E. Courtens and R. Vacher: “Observation of a doublet in the quasielastic central peak of quantum-paraelectric srtio3”, *Phys. Rev. Lett.*, **75**, 12, pp.

- 2416–2419 (1995).
- [23] E. Courtens, B. Hehlen, G. Coddens and B. Hennion: “New excitations in quantum para-electrics”, *Physica B: Condensed Matter*, **219-220**, pp. 577 – 580 (1996). PHONONS 95.
- [24] J. F. Scott and H. Ledbetter: “Interpretation of elastic anomalies in SrTiO<sub>3</sub> at 37k”, *Z. Phys.*, **B 104**, pp. 635–639 (1997).
- [25] J. F. Scott, A. Chen and H. Ledbetter: “The myth of second sound in strontium titanate”, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **61**, 2, pp. 185 – 190 (2000).
- [26] Y. Tsujimi and M. Itoh: “Broad doublet and partially softened acoustic mode in SrTiO<sub>3</sub>”, *Ferroelectrics*, **355**, pp. 61–65 (2007).
- [27] K. B. Lyons and P. A. Fleury: “Dynamic central peaks in a crystalline solid: KTaO<sub>3</sub>”, *Phys. Rev. Lett.*, **37**, 3, pp. 161–164 (1976).
- [28] M. Yamaguchi, T. Yagi, Y. Tsujimi, H. Hasebe, R. Wang and M. Itoh: “Brillouin-scattering study of the broad doublet in isotopically exchanged SrTiO<sub>3</sub>”, *Phys. Rev. B*, **65**, 17, p. 172102 (2002).
- [29] K. A. Nelson, R. J. D. Miller, D. R. Lutz and M. D. Fayer: “Optical generation of tunable ultrasonic waves”, *Journal of Applied Physics*, **53**, 2, pp. 1144–1149 (1982).
- [30] A. Koreeda, R. Takano and S. Saikan: “Second sound in SrTiO<sub>3</sub>”, *Physical Review Letters*, **99**, 26, pp. 265502(1–4) (2007).
- [31] Y. Tsujimi and H. Uwe: “The broad doublet in Nb-doped SrTiO<sub>3</sub>”, unpublished (2007).
- [32] A. Koreeda, R. Takano, A. Ushio and S. Saikan: “Collective phonon excitation in KTaO<sub>3</sub>”, *Phys. Rev. B*, **82**, 12, pp. 125103(1–7) (2010).
- [33] E. Farhi, A. K. Tagantsev, B. Hehlen, R. Currat, L. A. Boatner and E. Courtens: “The broad brillouin doublets and central peak of ktao3”, *Physica B: Condensed Matter*, **276-278**, pp. 274 – 275 (2000).
- [34] E. Farhi, A. K. Tagantsev, B. Hehlen, R. Currat, L. A. Boatner and E. Courtens: “The extra brillouin doublets and central peak of KTaO<sub>3</sub>: Second sound vs. two-phonon difference scattering”, *Ferroelectrics*, **239**, 1-4, pp. 25–32 (2000).