où φ (V) est l'énergie potentielle, f_s l'énergie libre de vibration et f^* (T) la contribution non linéaire à l'énergie libre qui dépend uniquement de la température. Par conséquent l'avantage de la théorie du quatrième ordre est de tenir compte des effets de température.

La théorie du quatrième ordre implique que :

1° L'énergie potentielle φ (V) est développable en série de Taylor jusqu'au quatrième ordre par rapport aux composantes du tenseur lagrangien des déformations A (ou tenseur de Green).

φ (V) s'écrit en utilisant la notation de Voigt :

$$\varphi(\mathrm{V}) = \varphi' + \frac{\mathrm{V}'}{2!} \mathrm{C}'_{\alpha\beta} \mathrm{A}_\alpha \mathrm{A}_\beta + \frac{\mathrm{V}'}{3!} \mathrm{C}'_{\alpha\beta\tau} \mathrm{A}_\alpha \mathrm{A}_\beta \mathrm{A}_\tau + \frac{\mathrm{V}'}{4!} \mathrm{C}'_{\alpha\beta\tau\varkappa} \mathrm{A}_\alpha \mathrm{A}_\beta \mathrm{A}_\tau \mathrm{A}_\varkappa. \tag{3}$$

Les « primes » caractérisent l'état non déformé. V' est le volume spécifique dans l'état non déformé et les C' les constantes élastiques du second au quatrième ordre.

2° L'énergie libre de vibration, f_s, est donnée par

$$f_s = \sum_j \left[\frac{1}{2} \hbar\, \omega_j + k \mathrm{T} \ln (1 - e^{-\hbar\omega_j / k\mathrm{T}}) \right], \tag{4}$$

où les ω_j sont les fréquences propres du solide. La sommation est effectuée sur les j fréquences propres de vibration. $\hbar$ est la constante réduite de Planck, k la constante de Boltzmann et T la température absolue.

Dans l'approximation du quatrième ordre, les ω_j sont du second ordre par rapport aux composantes A_{ij} du tenseur de Green. En conséquence, le développement en série de Taylor de f_s par rapport aux A_{ij} doit s'arrêter au second ordre; soit :

$$f_s = f_s'(\mathrm{T}) + \left[\left(\frac{\partial f_s}{\partial \mathrm{A}_{ij}} \right)_{\mathrm{T}} \right]' \mathrm{A}_{ij} + \frac{1}{2!} \left[\left(\frac{\partial^2 f_s}{\partial \mathrm{A}_{ij}\, \partial \mathrm{A}_{pq}} \right)_{\mathrm{T}} \right]' \mathrm{A}_{ij} \mathrm{A}_{pq}, \tag{5}$$

où les dérivées sont calculées dans l'état non déformé.

D'après Leibfried et Ludwig [1], d'une part et Thomsen [2], d'autre part,

$$\left[\left(\frac{\partial f_s}{\partial \mathrm{A}_{ij}} \right)_{\mathrm{T}} \right]' = -\gamma'_{ij}\, \mathrm{U}'_s \tag{6}$$