

et

$$(7) \quad \left[\left(\frac{\partial^2 f_s}{\partial A_{ij} \partial A_{pq}} \right) \right]_{\Gamma} = - \left(\frac{\partial \gamma_{ij}}{\partial A_{pq}} \right)' U'_s + \gamma'_{ij} \gamma'_{pq} (U'_s - TC'_v),$$

U'_s et C'_v étant, respectivement, l'énergie interne de vibration et la chaleur spécifique à volume constant du solide, dans l'état non déformé. γ_{ij} , le paramètre de Grüneisen est défini ici sous sa forme tensorielle

$$(8) \quad \gamma_{ij} = - \frac{1}{2} F_{ip} \frac{\partial \ln \omega^2}{\partial A_{pq}} F_{qj},$$

où les F_{lm} sont les composantes du tenseur gradient de la déformation en coordonnées de Lagrange :

$$\left[A_{ij} = \frac{1}{2} (F_{pi} F_{pj} - \delta_{ij}) \right].$$

Dans les relations (6), (7) et (8) on a appliqué l'hypothèse de Grüneisen qui permet de remplacer les fréquences propres ω_j par leur moyenne spectrale $\bar{\omega}$.

3° $f^*(T)$ est la contribution non linéaire à l'énergie libre dans l'équation (2), elle ne dépend que de la température absolue. Examinons le cas particulier des cristaux ayant une structure cubique.

On a alors

$$A_{ij} = A \delta_{ij}$$

ou

$$A = \frac{1}{2} \left(\left(\frac{V}{V'} \right)^{2/3} - 1 \right).$$

L'équation d'état du quatrième ordre s'écrit dans ce cas à partir de (1) et en utilisant l'expression détaillée de (2) :

$$(9) \quad P(V, T) = -3K' \left(\frac{V}{V'} \right)^{-1/3} \left(A - \frac{3}{2} \Gamma A^2 + \frac{3}{2} \Lambda A^3 - \frac{U'_s}{V'K'} \right. \\ \left. \times \left\{ \frac{1}{3} \gamma' + \left[\lambda - \gamma'^2 \left(1 - \frac{TC'_v}{U'_s} \right) \right] A \right\} \right),$$

où

$$K' = \frac{1}{3^2} \sum_{\alpha, \beta} C'_{\alpha\beta}, \quad \Gamma = \frac{1}{3^3 K'} \sum_{\alpha, \beta, \tau} C'_{\alpha\beta\tau}, \\ \Lambda = \frac{1}{3^4 K'} \sum_{\alpha, \beta, \tau, \kappa} C'_{\alpha\beta\tau\kappa}, \quad \lambda = \frac{1}{3^2} \sum_{\alpha, \beta} \left(\frac{\partial \gamma_{\alpha}}{\partial A_{\beta}} \right)',$$