

# LES LOIS DE LA CRISTALLOGRAPHIE EN DÉCORATION PLANE PÉRIODIQUE (1<sup>RE</sup> PARTIE)

Roland COUSANDIER<sup>1</sup> et Pierre BUCHERT<sup>2</sup>

## PANORAMA LIMINAIRE

L'honnête homme et même le spécialiste doit, en quelque sorte, se forcer pour embrasser l'immense champ d'action de la science appelée cristallographie dans notre environnement microscopique ou macroscopique, « naturel » ou produit par le génie humain.

La matière, quasi immuable, du moins en ce qui concerne notre propos, passe son temps à s'organiser sous la forme de cristaux. En géologie dans les chambres magmatiques, en surface dans les sédiments, ou encore dans les roches métamorphiques. Dans l'industrie lourde, en métallurgie, en chimie, mais aussi dans l'alimentation on passe par des phases de cristallisation comme dans le cas du sucre : propriété exploitée à but décoratif pour le sucre candi. Évoquons encore le sel des salins récupéré à partir de l'eau de mer par cristallisation fractionnée et purification, la glace comestible ou celle déposée sur les pistes de ski par les canons à neige. On aurait cependant garde d'oublier les pavés monocristallins de silicium qui sont à la base de l'électronique, le photovoltaïque et qui forment le substrat solide de l'informatique dont le développement prodigieux nous entraîne vers le 3<sup>e</sup> millénaire.

Tous ces matériaux, dans ce déballage « à la Prévert », ont en commun une structure organisée, un arrangement qui se répète périodiquement selon les 3 dimensions de notre espace. Le but de la cristallographie consiste à énoncer le canevas théorique de tous les arrangements possibles de n'importe quelle sorte d'objets. On a généré exhaustivement tous les schémas structuraux et c'est leur petit nombre qui rend cette activité de classification et d'analyse intéressante et utile, l'essentiel de ces travaux s'est poursuivi tout au long du XIX<sup>e</sup> siècle.

L'objectif des savants de l'époque, à commencer par l'abbé René Just HAÛY en France à la veille de la révolution, pour finir avec SCHÖNFLIESS et FÉDOROV un siècle plus tard, a été d'imaginer la structure interne des cristaux en partant des observations macroscopiques alors seules accessibles à l'expérience. Les hypothèses émises et leur développement mathématique ont alors trouvé une éclatante vérification par la diffraction des rayons X obtenue par les BRAGG, père et fils, en Angleterre en 1912 sur une proposition de Max von LAUE. Depuis les premiers clichés obtenus à partir des halogénures alcalins, structures très simples, toute une nouvelle discipline de chimie structurale s'est mise en place sans cesser de décrire de nouvelles structures atomiques ou moléculaires, d'abord dans le monde inorganique ensuite en chimie organique et en biologie.

La cristallographie à deux dimensions n'avait pas, pendant longtemps, de terrain d'étude qui lui soit propre, car le plan, par rapport au volume est difficile à appréhender. C'est une rupture à travers un cristal, une interface cristal-air, une frontière entre deux milieux. Dans une structure atomique il n'y a pas vraiment de

---

<sup>1</sup> Roland COUSANDIER : maître de conférences à l'École et Observatoire des Sciences de la terre, rattaché au groupe surfaces-interfaces de l'Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg.

<sup>2</sup> Pierre BUCHERT : diplômé de l'École Municipale des Arts décoratifs de Strasbourg, titulaire du Diplôme National Supérieur d'expression plastique.

phase strictement bidimensionnelle et, comme on sait le faire maintenant, un dépôt d'une seule couche d'atomes, une monocouche, n'existe pas sans le substrat sur lequel elle est déposée. Il fallait d'abord trouver des méthodes analytiques qui soient sensibles à la surface sans noyer son signal dans la réponse du volume sous-jacent. Autrement dit, il fallait trouver un outil en forte interaction avec la matière afin de ne pas descendre trop profondément dans le substrat. Cet outil a d'abord été le faisceau d'électrons utilisé à partir des années soixante dans la diffraction des électrons lents, de faible énergie sous incidence normale, ou d'électrons rapides sous incidence rasante et enfin l'analyse en énergie des électrons des transitions Auger. Énorme difficulté supplémentaire, pour contrôler la chimie de la surface et sa contamination, il a fallu mettre au point un appareillage fonctionnant sous ultra-vide, une pression atmosphérique très réduite comme celle de la banlieue terrestre. Cependant, grâce à l'observation macroscopique, on a déjà pu établir des effets géométriques de la périodicité de surface dans ce qu'on appelle l'épitaxie : croissance orientée d'une phase cristallisée sur la surface d'un substrat monocristallin de nature chimique toute différente et dont les premières lois ont été établies par ROYER en 1928.

On retrouve, une fois de plus en science des matériaux, le cheminement temporel qui va de l'observation en minéralogie, passe par les concepts abstraits de la cristallographie pour aboutir à la physique du solide dont l'une des branches est la physico-chimie de la surface. Ainsi, le « creuset Terre » aura été notre premier maître en nous livrant des objets d'étude pour percer les secrets de la nature. Ces compétences une fois acquises, le chercheur va aller plus loin pour créer de nouvelles phases, nouveaux mariages structuraux, multicouches aux textures variées dans le but, par exemple, de réaliser un autre moyen de stockage ultra-microscopique de données etc. Ce type de travail débute par l'étude fine de l'épitaxie et l'observation de surstructures induites sur un substrat ordonné par un adsorbat à une échelle atomique quasi bidimensionnelle.

Mais quittons ces domaines nanométriques pour considérer maintenant des milieux, généralement à deux dimensions stricts, que nous pouvons facilement observer avec notre œil sans recourir à de coûteuses machines : papiers peints, carrelages, pavages, tissus, cannages, grilles... Très souvent, le papier peint habille nos murs et, s'il est avec raccords, il dessine un arrangement qui se répète périodiquement dans un espace à 2 dimensions. Ce décors de nos murs n'échappera pas à la cristallographie, on pourra y distinguer un réseau, une maille, un groupe de symétrie spatial en mettant en évidence les propriétés de symétrie et d'anisotropie. Anisotropie ? prenons un drap que l'on déchire, il n'y a que deux directions de rupture facile, conséquence directe du tissage « toile » bien évidemment périodique !

En décoration plane périodique il faudra se résoudre à l'évidence : quoi qu'il fasse et quelque soient les matériaux (nature et taille) utilisés, le technicien ou l'artiste le plus inspiré aura seulement le choix entre 5 types de mailles et 17 groupes spatiaux. Cela n'empêche nullement une infinie variété de productions, toutes les possibilités structurales ne sont même pas exploitées...et les atomes non plus ne réalisent tous les schémas mais certainement pour d'autres raisons !

## I MILIEUX PÉRIODIQUES À DEUX DIMENSIONS

On appelle *milieu cristallin* une répartition doublement périodique dans le plan d'un certain nombre d'objets jusqu'à l'infini.

On appelle *cristal* une portion finie de ce milieu cristallin.

Considérons le milieu cristallin, nous pouvons trouver deux vecteurs translation  $\vec{a}_1$  et  $\vec{a}_2$ , en principe les plus courts possibles, qui, appliqués en un point matériel quelconque du milieu ont leur extrémité en un point identique. Ce point d'arrivée est dit homologue du point de départ : il est de même nature physique et chimique, orientation, et il possède un environnement identique.

Quelque soit l'origine O des vecteurs placée dans ce milieu cristallin, on génère tous les points homologues à l'extrémité du vecteur  $\vec{ON}$  tel que :  $\vec{ON} = q_1\vec{a}_1 + q_2\vec{a}_2$ ,  $q_1, q_2 \in \mathbb{Z}$  cette propriété doit être vérifiée pour tous les points du milieu.

On appelle *maille*, le parallélogramme construit sur les deux vecteurs de base  $\vec{a}_1$  et  $\vec{a}_2$ .

Si  $\vec{a}_1$  et  $\vec{a}_2$  sont convenablement choisis, alors la maille renferme le matériel minimum nécessaire pour décrire le milieu cristallin, c'est le motif cristallin, on dit alors que la maille est *simple*. Cette maille simple n'est pas unique : il y en a une infinité qui toutes ont la même surface.

Le milieu cristallin peut donc être engendré par la juxtaposition jointive de mailles toutes identiques selon les lois de translation définies par les arêtes de la maille. Une maille renferme donc toutes les données du milieu cristallin.

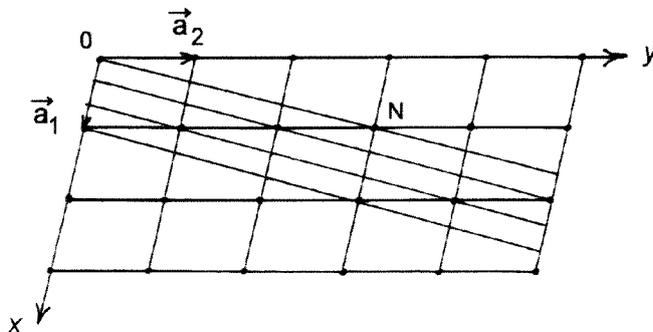
Une maille qui n'est pas simple est dite *multiple*, sa surface est un multiple entier de la surface minimale indispensable.

Nous avons condensé l'information du milieu cristallin à la donnée d'une seule maille avec son contenu, mais cela est encore trop complexe, on se contentera d'étudier le seul groupe de translation tel qu'il est défini par les arêtes de la maille. Cette abstraction, qui est celle des réseaux, de prime abord assez sommaire, se révèle au contraire d'une intéressante fécondité.

### 1. Les cinq réseaux plans

#### 1 Nœuds, rangées

Nous ne retenons que les deux translations  $\vec{a}_1$  et  $\vec{a}_2$  qui caractérisent la périodicité du milieu cristallin que nous appliquons à un point géométrique O appelé nœud génère ainsi un espace ponctué, un réseau bidimensionnel :



Considérons le nœud N tel que  $\vec{ON} = q_1\vec{a}_1 + q_2\vec{a}_2$ ,  $q_1, q_2 \in \mathbb{Z}$  et la droite (ON) que l'on appelle une rangée. Si N est le premier nœud sur la rangée après O, alors la périodicité le long de cette rangée est donnée par le paramètre

$p = ON$ ,  $q_1$  et  $q_2$ , coordonnées numériques de N dans le repère  $\vec{a}_1$  et  $\vec{a}_2$  sont alors premiers entre eux. On note  $q_1, q_2$  les coordonnées numériques du nœud sans autre signe.

On voit que dans ce réseau, milieu à stratification multiple, toutes les rangées parallèles à (ON) ont même paramètre, leur faisceau renferme tous les nœuds du réseau. Comme l'origine du réseau peut être prise n'importe où, la position dans l'espace d'une rangée parallèle à (ON) importe peu, on convient de désigner l'orientation de toute la famille de rangées parallèles par les coordonnées numériques du premier nœud que la rangée de la famille qui passe par l'origine rencontre après l'origine, soit  $q_1 q_2$  mais cette fois-ci écrit entre crochets  $[q_1 q_2]$  sans mettre de virgule ! Le plus souvent  $q_1$  et  $q_2$  sont inférieurs à 10 ce qui évite toute ambiguïté.

## 2 Les opérateurs de symétrie des réseaux

### 1 Centre de symétrie

On remarque d'abord qu'un réseau est toujours centrosymétrique par rapport à l'un quelconque de ses nœuds. Prenons l'origine du repère en un nœud quelconque O, le nœud N de coordonnées numériques  $q_1 q_2$  aura toujours un nœud symétrique N' de coordonnées  $\bar{q}_1 \bar{q}_2$  le signe moins s'écrit au dessus en cristallographie.

Tous les nœuds du réseau, le milieu des arêtes et le centre de la maille sont centre de symétrie pour tout le réseau.

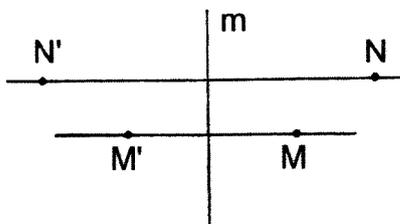
### 2 Plan de symétrie ou miroir

– Si le réseau possède un plan de symétrie, alors celui-ci est nécessairement perpendiculaire au plan du réseau  
sinon il ferait sortir le réseau hors de son plan.

– La trace d'intersection du miroir est nécessairement perpendiculaire à une rangée du réseau, en effet, un nœud N hors du miroir (noté m) et son symétrique N' par m définissent une rangée NN' qui est perpendiculaire.

La trace d'intersection est parallèle à une rangée, soit dans la rangée, soit à mi-distance de deux rangées voisines :

- Soit N hors du miroir et le plus proche possible et M sur la rangée voisine parallèle à NN' et aussi proche que possible du miroir. MM' est une rangée de même nature, le rapport des distances  $\frac{MM'}{NN'}$  est un entier.

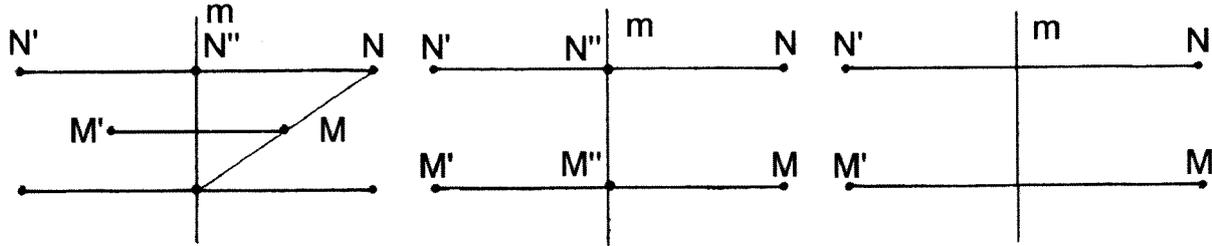


Si  $\frac{MM'}{NN'} < 1$  alors le rapport est nécessairement égal à  $\frac{1}{2}$  et il y a un nœud N'' dans le miroir sur la rangée NN'. Le symétrique de N par M est aussi dans le miroir et, avec N'', il définit la rangée confondue avec la trace.

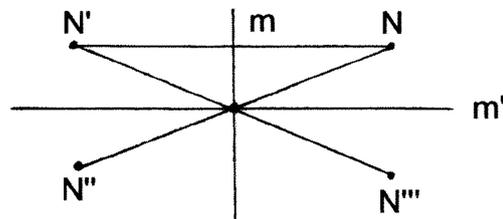
Si  $\frac{MM'}{NN'} = 1$  il y a soit à chaque fois un nœud dans le miroir, respectivement  $N''$  et  $M''$  qui définissent la rangée dans le miroir, soit il n'y a pas de nœuds et le plan de symétrie passe à mi-distance des rangées parallèles  $NM$  et  $N'M'$ .

Si  $\frac{MM'}{NN'} > 1$ , on inverse les rôles de  $N$  et  $M$  et on est ramené au premier cas.

En résumé, on a les situations suivantes :



- L'inventaire des situations précédentes montre que si un réseau est muni d'un miroir, alors il a aussi une famille de miroirs perpendiculaires, cela peut s'établir directement :



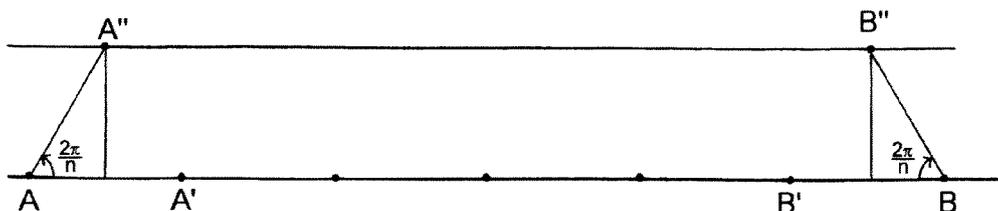
Soit  $m$  un miroir passant par un nœud du réseau et un nœud  $N$  en dehors de ce miroir. Par symétrie par rapport au miroir et par rapport au nœud situé dans le miroir, on obtient les symétriques de  $N$ ,  $N'$ ,  $N''$  et  $N'''$  qui font apparaître l'existence d'un nouveau miroir  $m'$  orthogonal à  $m$ .

### 3 La limitation du nombre des axes de symétrie par les réseaux

Un axe de symétrie d'ordre  $n$  opère une mise en coïncidence d'un objet avec lui-même par des rotations d'angle  $\frac{2\pi}{n}$  autour de cet axe. Dans le cas d'un plan, cet axe est nécessairement perpendiculaire au plan de l'objet.

Si une figure finie peut être construite avec un axe ou des axes de symétrie d'ordre  $n$  quelconque, il n'en est plus de même pour un réseau qui doit venir en recouvrement avec lui-même.

Considérons une rangée et plaçons un nœud à l'endroit où le réseau est muni d'un axe de symétrie d'ordre  $n$ . Par définition, tous les nœuds seront sur l'intersection d'un axe d'ordre  $n$  avec le plan du réseau. Soit le nœud de départ  $A$  et le  $p$ -ième nœud sur la rangée en  $B$ . Faisons opérer l'axe de symétrie passant par  $A$  sur le nœud voisin  $A'$  à droite et opérons une rotation d'angle  $\frac{2\pi}{n}$  dans le sens trigonométrique direct, le nœud  $A'$  viendra en  $A''$ . Opérons de même avec l'axe de symétrie passant par  $B$  sur le nœud voisin  $B'$  qui, par une rotation en sens inverse viendra en  $B''$  :



La rangée A''B'', parallèle à AB est de même nature, elle a même paramètre d'où

$$A''B'' = pAA' \pm 2AA' \cos\left(\frac{2\pi}{n}\right) = qAA', p, q \in \mathbb{N}$$

il vient  $\cos\left(\frac{2\pi}{n}\right) = \pm \frac{p-q}{2} = \pm \frac{r}{2} \leq 1$ ,  $r \in \mathbb{N}^*$  les valeurs possibles de  $\cos\left(\frac{2\pi}{n}\right)$  sont donc  $1, \frac{1}{2}, 0, -\frac{1}{2}$  et  $-1$ , soit  $n = 1, 6, 4, 3$  et  $2$  d'où le théorème suivant :

*Les seuls opérateurs de symétrie de rotation compatibles avec un réseau sont d'ordre 1, 2, 3, 4 et 6 ;  $n = 1$  étant l'identité.*

Il nous paraît intéressant de citer une autre démonstration : soit un repère orthonormé avec  $x$  et  $y$  dans le plan,  $z$  perpendiculaire au plan portant l'axe de symétrie de rotation d'angle  $\theta$ , dans ce repère la matrice rotation s'écrira :

$$\mathbf{R}(\theta) = \begin{pmatrix} \cos\theta & -\sin\theta & 0 \\ \sin\theta & \cos\theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

considérons maintenant le repère lié au réseau  $\vec{a}_1, \vec{a}_2$  tel que tout vecteur du réseau ait des coordonnées entières  $\vec{ON} = p_1\vec{a}_1 + p_2\vec{a}_2, p_1, p_2 \in \mathbb{Z}$  dans ce nouveau repère,  $U$  étant la matrice de changement de base, la matrice rotation s'écrira :

$$\mathbf{R}'(\theta) = \mathbf{U}^{-1} \mathbf{R}(\theta) \mathbf{U}$$

l'image par  $\mathbf{R}'(\theta)$  d'un vecteur du réseau est un vecteur du réseau de coordonnées entières,  $\mathbf{R}(\theta)$  et  $\mathbf{R}'(\theta)$  sont les images d'une même application dans deux repères différents, elles ont même trace qui vaut  $1 + 2 \cos\theta$  et qui est d'autre part entière,  $\cos\theta$  ne peut prendre que les valeurs  $0, \pm\frac{1}{2}$  et  $\pm 1$ .

#### 4 Représentation graphique des opérateurs de symétrie

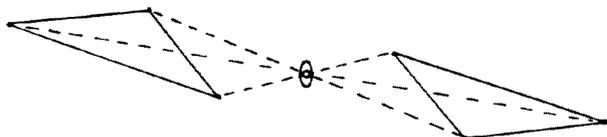
Dans les tables internationales de cristallographie on convient de représenter le centre de symétrie par un petit rond  $\circ$ , un miroir par un trait fort représentant la trace d'intersection du miroir avec le plan du réseau et les axes sont représentés par une figure de même symétrie à l'endroit où l'axe perce le plan du réseau :



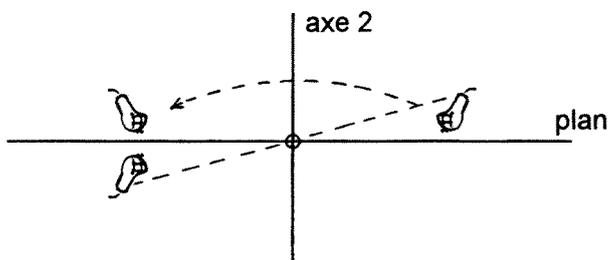
#### 5 Axe de symétrie binaire, centre de symétrie

Dans un réseau bidimensionnel strict, on peut remplacer le centre de symétrie par un axe de symétrie binaire qui perce orthogonalement le plan du réseau au même point :

ceci serait faux dans le cas où le plan à 2 dimensions ( en abrégé 2D) serait



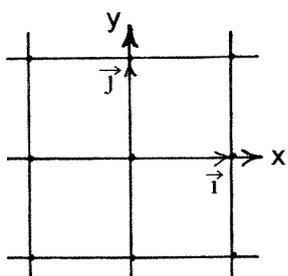
placé dans un espace à 3 dimensions (3D), le plan ayant une certaine épaisseur, une vue en coupe montre que les opérateurs n'ont plus un effet identique car l'espace 2D a deux côtés distincts :



### 6 Opérations de symétrie directe, opérations de symétrie inverse

Dans un repère cristallographique lié au réseau, la matrice d'un opérateur de symétrie est à coefficients entiers. Le module des vecteurs est conservé, donc le déterminant de la matrice vaut  $\pm 1$ . La valeur  $+1$  correspond aux axes de symétrie qui réalisent une opération de symétrie directe qui conserve l'orientation du repère, tout objet et son image sont directement superposables. La valeur  $-1$  correspond au centre de symétrie ou au miroir, un objet quelconque n'est plus superposable à son image (par exemple main gauche, main droite), un tel objet est dit énantiomorphe. Une opération de symétrie inverse ne conserve pas l'orientation du repère (changement de signe du produit vectoriel).

Exemples :



L'action d'un opérateur est entièrement déterminée par son action sur la base. On convient d'écrire sous forme de vecteur colonne les coordonnées du vecteur transformé par l'opérateur dans la matrice  $2 \times 2$  :

$$\text{miroir perpendiculaire à } y \quad \mathbf{M} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & \bar{1} \end{pmatrix},$$

$$\text{axe 2 selon } Oz \quad \mathbf{D} = \begin{pmatrix} \bar{1} & 0 \\ 0 & \bar{1} \end{pmatrix},$$

$$\text{axe 4 selon } Oz \quad \mathbf{Q} = \begin{pmatrix} 0 & \bar{1} \\ 1 & 0 \end{pmatrix}.$$

### 7 Les quatre groupes de symétrie ponctuels des réseaux 2D : les 4 systèmes

D'après I.1.2. 1 et 5, tout réseau 2D possède des axes de symétrie binaires aux nœuds du réseau, au milieu des arêtes et au milieu de la maille. C'est le cas le plus général décrit par un repère cristallographique quelconque et qui définit le *système oblique* noté 2 en notation internationale.

Les groupes de symétrie sont commutatifs, ici le seul opérateur 2 génère un groupe cyclique avec les puissances successives de l'opération symétrie binaire.

Si maintenant on a toujours deux modules différents pour les vecteurs du repère cristallographique, mais s'ils sont maintenant orthogonaux entre eux, il s'introduit, en plus de l'axe 2 un miroir. Combinons ces deux opérateurs :

$$MD = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & \bar{1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \bar{1} & 0 \\ 0 & \bar{1} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \bar{1} & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

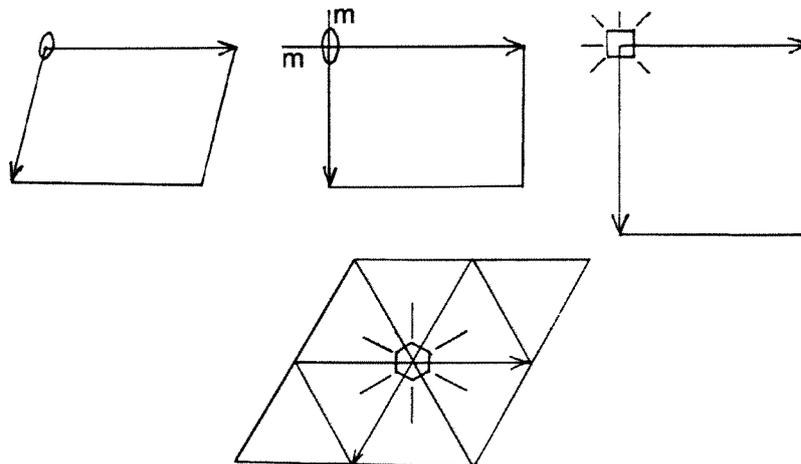
il en résulte un opérateur qui change  $x$  en moins  $x$  et laisse  $y$  invariant, c'est un miroir orthogonal au premier. Ce résultat a déjà été décrit en **I.1.2. 2**, c'est le *système rectangle* noté  $mm$ .

Continuons l'étude des cas particuliers avec un repère cristallographique formé de deux vecteurs de même module formant un angle de  $90^\circ$ . Le réseau admet alors un axe de symétrie quaternaire passant par 4 miroirs qui font entre eux un angle de  $45^\circ$ , c'est le *système carré*, noté  $4mm$ .

Toujours avec deux vecteurs de même module, mais cette fois un angle de  $120^\circ$  ou  $60^\circ$  on engendre le *système hexagonal* avec un axe sénaire et 6 miroirs parallèles qui font entre eux un angle de  $30^\circ$ . On remarquera que l'axe de symétrie ternaire ne peut pas exister seul dans un réseau car ayant toujours un axe binaire il ne peut être que d'ordre  $2 \times 3 = 6$ . On note  $6mm$ .

\*On démontrerait aisément le théorème suivant : si un axe d'ordre  $n$  possède un miroir parallèle à l'axe, alors il y a  $n$  miroirs parallèles qui font entre eux un angle de  $\frac{\pi}{n}$ .

En résumé, nous avons présenté les 4 systèmes cristallographiques 2D qui correspondent à la symétrie macroscopique observable dans les réseaux à 2 dimensions. Quatre groupes de symétrie ponctuels qui caractérisent la symétrie d'un site du réseau et, en quelque sorte, celle du carrelage correspondant, carreaux en parallélogrammes plus ou moins particuliers qui remplissent l'espace d'une façon jointive selon les translations définies par les arêtes de la maille correspondante.



Nous avons présenté tous les groupes de symétrie compatibles avec les réseaux 2D, mais avons-nous décrit tous les réseaux possibles ? certes non car il faudra revenir au système rectangle déjà évoqué en **I.1.2. 2**.

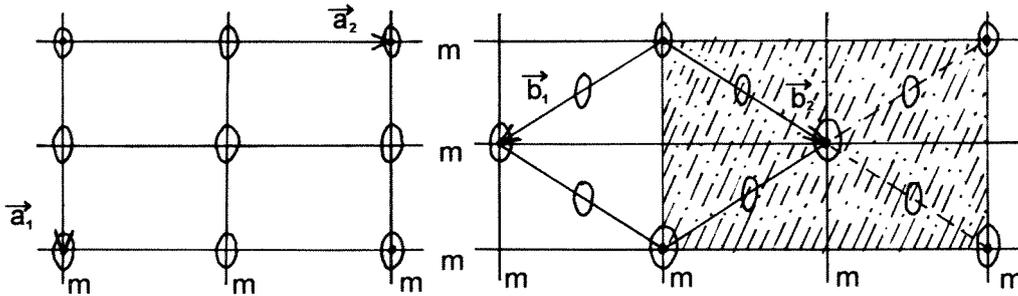
### 8 Les mailles de Bravais

Le système rectangle a une symétrie de site formée par un axe de symétrie binaire et deux miroirs parallèles à l'axe. En **I.1.2. 2** on constate l'existence de deux mailles compatibles avec cette symétrie :

d'une part le rectangle simple  $|\vec{a}_1| \neq |\vec{a}_2| \gamma = \frac{\pi}{2}$  noté *p*

d'autre part le losange quelconque  $|\vec{b}_1| = |\vec{b}_2| \gamma \neq \frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{3}, \frac{\pi}{6}$  noté *c*.

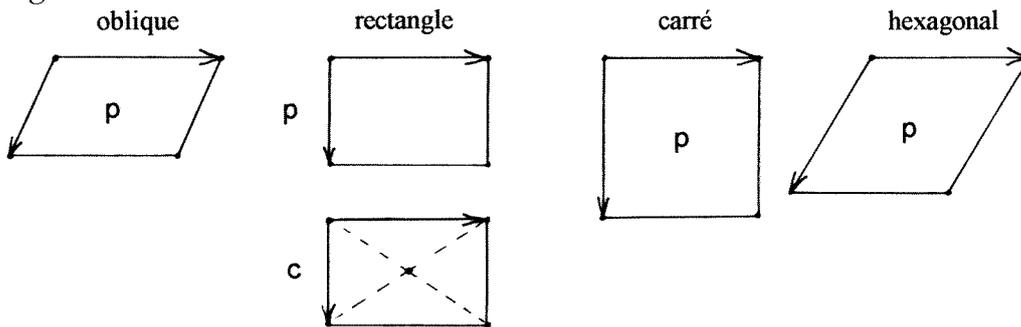
Ces deux mailles génèrent des réseaux différents comme on peut le voir sur les figures suivantes tout en ayant en commun des sites de même symétrie macroscopique :



on convient alors de représenter ces réseaux, différents au niveau microscopique, par une même maille de format rectangulaire. Cela revient à découper dans le réseau losange une portion plus grande que la maille simple, un rectangle de surface double défini les arêtes de translation  $\vec{a}_1$  et  $\vec{a}_2$  mais qui possède, en outre, une translation fractionnaire à l'intérieur de la maille notée en coordonnées numériques  $\frac{1}{2} \frac{1}{2}$ .

Malheureusement, cette maille de Bravais, dite de mode *c*, n'est plus une vraie maille à cause de cette translation supplémentaire du réseau à l'intérieur. Elle a cependant l'avantage de symboliser sans ambiguïté le type de réseau qu'elle désigne et sa symétrie macroscopique.

En résumé, il y a 5 types de réseaux 2D qui se rangent dans les 4 groupes de symétrie appelés systèmes. Le système rectangle a 2 réseaux, la maille simple notée *p*, et le rectangle centré noté *c*.



## 2. La symétrie macroscopique des milieux cristallins

Avec le concept abstrait de réseau nous avons déterminé les cinq types de réseaux possibles à 2 dimensions munis des quatre groupes de symétrie ponctuelle, les 4 systèmes cristallins à 2 dimensions.

Ces propriétés issues d'un milieu purement géométrique représentent la symétrie maximum possible pour un milieu cristallin. Un milieu matériel, qui seul existe réellement, peut être moins symétrique que son réseau. L'agencement des particules

matérielles se fait selon leurs propriétés intrinsèques et les liaisons que les unes déterminent avec les autres. En quelque sorte la démarche de la nature s'opère en sens inverse de la nôtre qui s'impose pour des raisons de simplicité et de clarté.

Les particules naturelles s'ordonnent donc suivant des conditions physico-chimiques déterminées par les paramètres de température et de pression afin de minorer l'énergie du système. On sait que pour fabriquer de la glace à partir de l'eau liquide, phase certes déjà condensée mais avec un ordre à courte distance seulement où la molécule a encore beaucoup de degrés de liberté en translation, rotation, vibration, il faut extraire beaucoup de chaleur du système pour la prise en glace. Seuls alors des modes de vibration sont encore possibles dans le solide ordonné.

Le réseau est donc la conséquence des propriétés microscopiques de la matière et non la cause.

### 1 Holoédrie

Le milieu cristallin peut conserver la symétrie maximum possible qui est celle de son réseau, on dit que le cristal est holoédre. La distribution de la matière à l'échelle microscopique vérifie la symétrie des sites esquissée précédemment. À deux dimensions on a donc 4 holoédries pour chacun des 4 systèmes :

2                      2mm                      4mm                      6mm

### 2 Mériédries

Le milieu cristallin peut être moins symétrique que son réseau mais le système cristallin est nécessairement relié à la symétrie locale. Cette symétrie locale peut cependant être plus faible que celle du réseau qu'elle sous tend. Schématiquement, des 4 systèmes on extrait les sous-groupes de symétrie suivants :

système	oblique	rectangle	hexagonal	carré
holoédrie	2	2mm	4mm	6mm
mériédries	1	m	4	6 3m 3

Dans le système oblique, on ne peut que supprimer l'axe binaire.

Dans le système rectangle, conserver l'axe binaire serait retomber sur l'holoédrie du système oblique. Il faut supprimer deux opérateurs sur les trois pour ne pas engendrer de nouveau tout le groupe de départ, on ne peut que garder un miroir.

Pour 4mm et 6mm, si on veut conserver l'axe de symétrie, alors il faut supprimer tous les miroirs( cf. le théorème évoqué en I.1.2. 7 ) mais dans le cas du système hexagonal, on a encore la possibilité de conserver un axe ternaire avec trois miroirs parallèles. On observera que pour tous les cas cités le nombre d'opérations de symétrie du sous-groupe ainsi extrait est la moitié de celui de l'holoédrie, on dit que l'ordre du sous-groupe est  $\frac{1}{2}$  et on appelle ces mériédries *hémiedries*. Enfin, on peut encore extraire de 3m le sous-groupe 3 dont l'ordre est le quart par rapport à l'holoédrie, il s'agit alors d'un *tétartoédrie*.

En résumé, on peut observer en symétrie macroscopique des milieux cristallins 2D 4 holoédries, 6 mériédries soit 10 groupes de symétrie en tout.

Remarque, si l'on veut faire une excursion dans les structures 3D largement étudiées où l'on rencontre des dizaines de milliers d'exemples les mériédries existent bien entendu mais l'holoédrie est largement dominante. L'importance scientifique des mériédries est considérable, il suffira de citer les travaux de Pasteur à Strasbourg sur la symétrie des cristaux et la stéréochimie et plus banalement les cristaux de quartz qui

oscillent dans nos montres ou qui rythment nos ordinateurs ne sont piézo-électriques que parce qu'ils n'ont pas de centre de symétrie ( condition nécessaire mais pas suffisante !).

### 3. Les groupes spatiaux

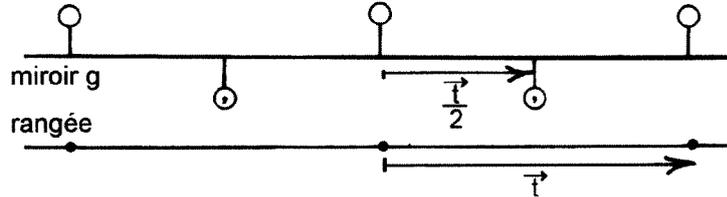
Il s'agit de la théorie la plus achevée de la matière cristallisée qui est la combinaison des groupes de translation avec les groupes de symétrie ponctuels. C'est l'interaction entre la description de la symétrie du motif cristallin à l'intérieur de la maille et le réseau. La nouveauté de la démarche réside dans le fait que les opérateurs de symétrie ne sont plus concourants en un même point.

#### 1 Les 17 groupes spatiaux 2D

##### 1 Miroirs avec glissement

À deux dimensions il s'agit d'introduire un nouvel opérateur de symétrie et un seul : le miroir avec glissement. On a vu que les miroirs sont perpendiculaires au réseau et parallèles à une rangée cristallographique (I.1.2. 2) ils passent selon les arêtes de la maille et au milieu de la maille (I.1.2. 8).

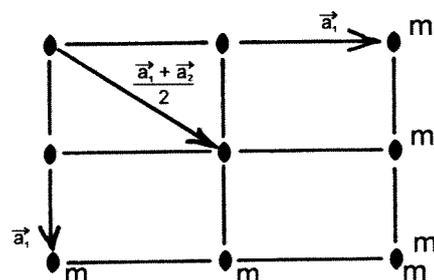
Le miroir avec glissement réalise, en plus de l'opération de symétrie miroir, une translation de l'image parallèlement au miroir d'une longueur égale au demi-paramètre de la rangée parallèle. Au bout de deux opérations, l'objet revient du même côté translaté du paramètre entier en accord avec la périodicité du milieu dans cette direction :



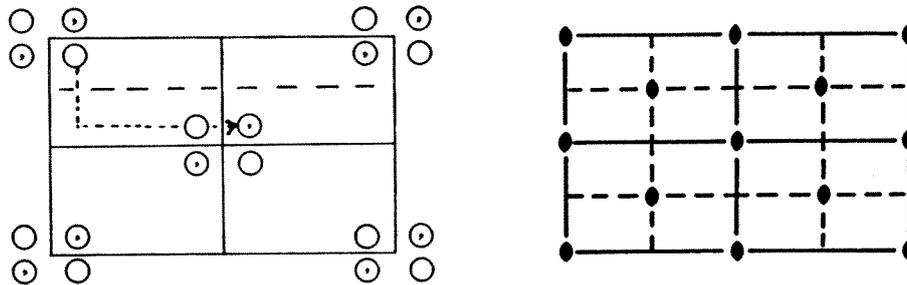
L'objet étant supposé quelconque, son image, après une opération de symétrie inverse n'est plus directement superposable à l'objet de départ, on le fait remarquer symboliquement en y mettant une virgule. La trace d'intersection du miroir avec glissement appelé g est représentée par des tiretés par opposition du miroir ordinaire qui est représenté par un trait plein. Le miroir g peut se trouver au quart selon les translations de la maille. C'est le seul opérateur neuf à considérer, les axes hélicoïdaux n'étant pas utiles dans un milieu à deux dimensions.

##### 2 Exemple de groupe spatial

Soit à représenter le groupe spatial  $c2mm$  : sur le schéma d'une maille rectangulaire, on introduit le groupe de symétrie à l'origine des coordonnées. Ce groupe de symétrie se retrouve à l'extrémité des translations du réseau, au milieu des arêtes et au milieu de la maille :



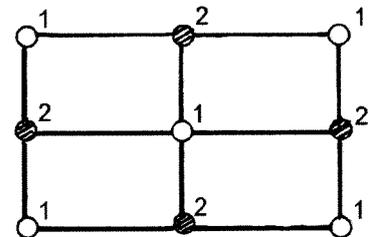
introduisons maintenant un objet énantiomorphe en position générale de coordonnées  $x$  et  $y$  et faisons opérer translations et symétries. À chaque opération de symétrie inverse, l'image de l'objet aura une virgule pour bien montrer que les deux ne sont pas superposables et garder ainsi toute la généralité à ce schéma structural. Après avoir construit toutes ces huit positions générales équivalentes d'un objet dans ce groupe de symétrie spatial, nous voyons que d'autres opérateurs de symétrie appartiennent à ce groupe, on complète graphiquement l'existence de miroirs  $g$  et d'axes de symétrie binaires à leur intersection. On a ainsi la représentation complète de tous les opérateurs du groupe, ils ne modifient pas la donnée de la symétrie macroscopique posée au départ, mais décrivent la symétrie microscopique au niveau de la maille.



Ce nombre huit de positions générales équivalentes dans ce cas correspond au facteur 2 attaché au mode de réseau multiplié par 2 pour l'axe de symétrie binaire et encore par 2 pour un miroir soit 8. Le miroir orthogonal étant la conséquence des deux premiers opérateurs, il n'intervient pas dans le décompte de l'ordre du groupe.

Si l'objet vient en position particulière dans un miroir ordinaire, alors il est son propre symétrique et doit accepter le plan de symétrie comme propriété intrinsèque, la virgule n'a plus de sens. Le nombre de positions est alors divisé par 2.

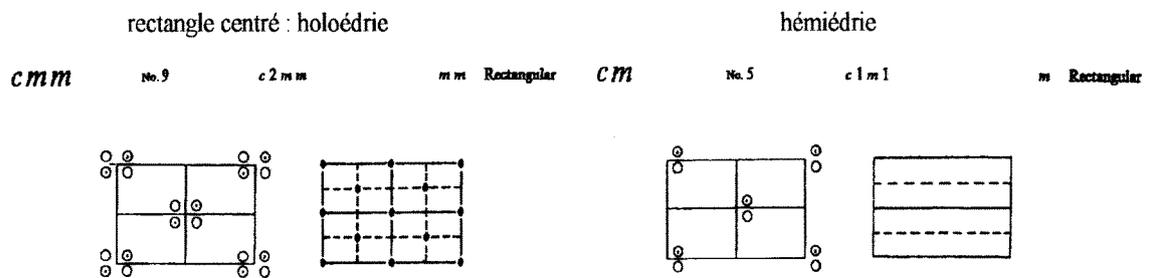
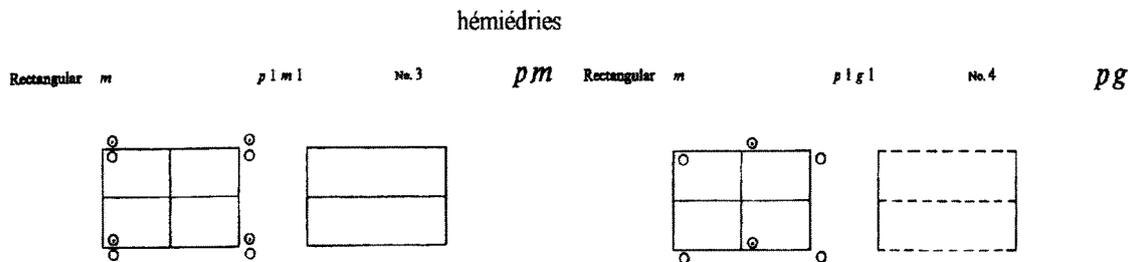
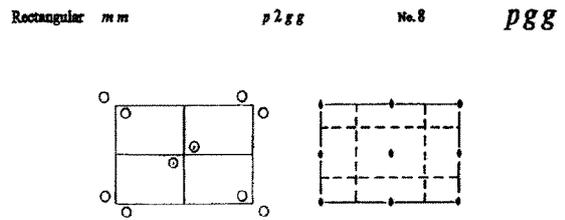
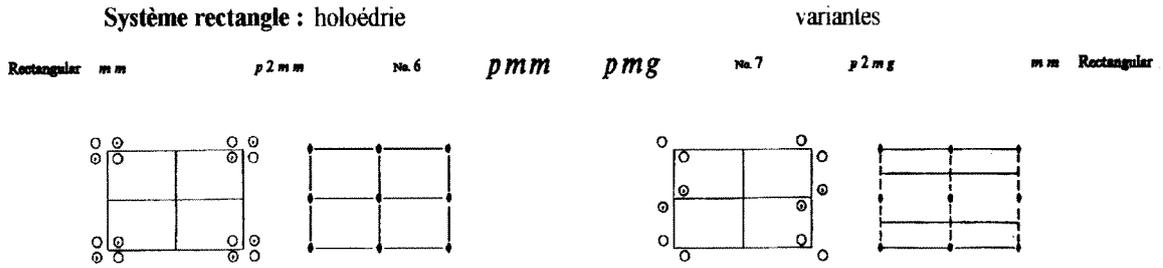
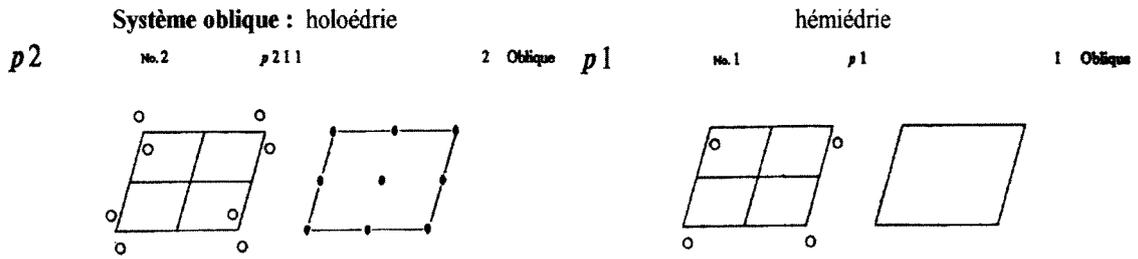
Si l'objet vient sur l'intersection de 2 miroirs, il doit accepter pour lui-même toutes les opérations de symétrie du groupe. Il n'y a alors plus que 2 positions équivalentes dans la maille dues au mode  $c$ . On distingue dans la maille 2 sites de même nature mais non équivalents en position, notés 1 et 2 :



### 3 Tableau des 17 groupes spatiaux

On a ordonné les schémas structuraux des Tables Internationales par systèmes, en commençant par l'holoédrie et ses variantes liées à la distribution des miroirs vrais ou avec glissement, ensuite les méridries.

Voici, en guise d'illustration, 17 figures publiées par G. POLYA (2), la nomenclature étant différente, on propose au lecteur d'établir les correspondances avec les groupes spatiaux précédents.



**Système carré : holoédrie**

**variante**

$p4m$

No. 11

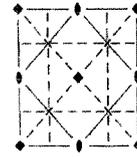
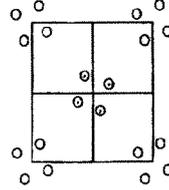
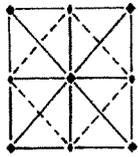
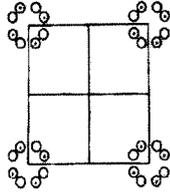
$p4mm$

$4mm$  Square Square  $4mm$

$p4gm$

No. 12

$p4g$



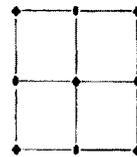
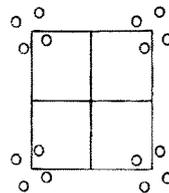
**hémiedrie**

Square 4

$p4$

No. 10

$p4$



**Système hexagonal : holoédrie**

**hémiedrie**

$p6m$

No. 17

$p6mm$

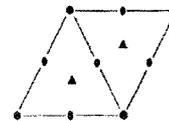
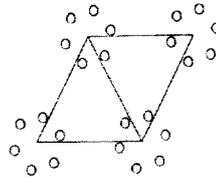
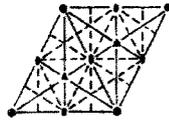
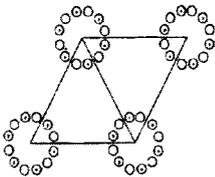
$6mm$  Hexagonal

Hexagonal 6

$p6$

No. 16

$p6$



**hémiedries**

$p31m$

No. 15

$p31m$

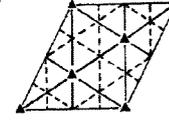
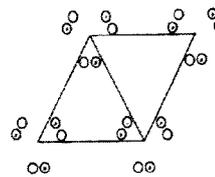
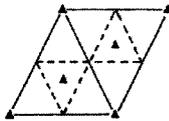
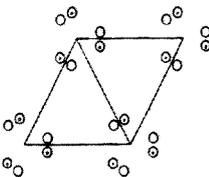
$3m$  Hexagonal

Hexagonal  $3m$

$p3m1$

No. 14

$p3m1$



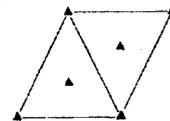
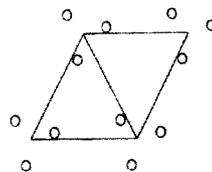
**tétartoédrie**

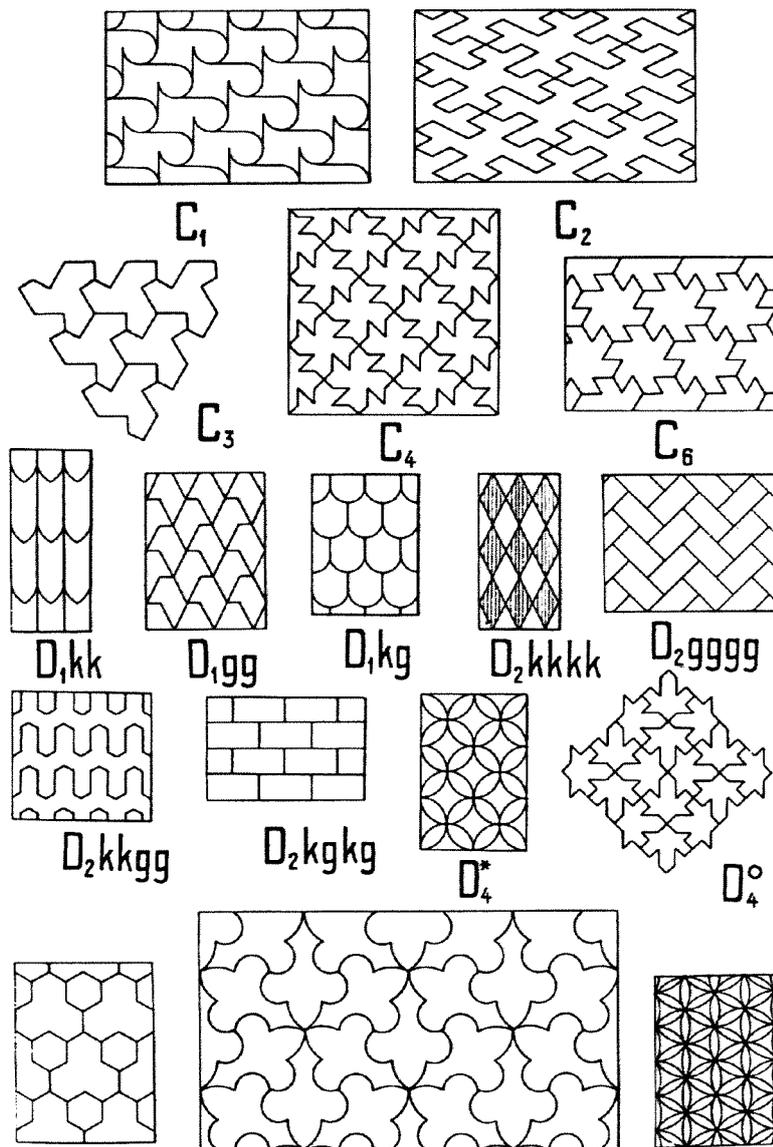
$p3$

No. 13

$p3$

3 Hexagonal





2 Groupes quasi-bidimensionnels dans  $R^3$

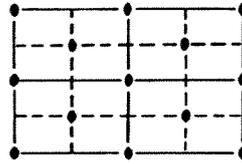
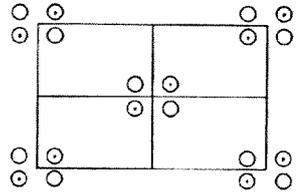
Comme cela a déjà été évoqué en I.1.2. 5, une structure de surface réelle a une certaine épaisseur, ce qui a conduit E. A. WOOD à rechercher parmi les 230 groupes spatiaux à 3 dimensions ceux qui ne renferment pas explicitement une translation dans la 3<sup>e</sup> direction hors du plan. Des groupes de symétrie qui n'ont pas d'axes de symétrie hélicoïdaux perpendiculaires au plan ou des miroirs avec glissement hors du plan. E. A. WOOD arrive à extraire 80 groupes dipériodiques. On peut comparer les 3 schémas structuraux de 2D à 3D qui sont en relation avec le groupe  $c2mm$ , à savoir DG 34 et  $C2mm$  :

*c m m*

No. 9

*c 2 m m*

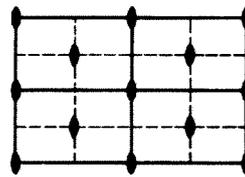
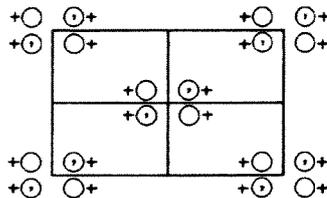
*m m* Rectangular



Rectangular

*C 2 m m*

DG34

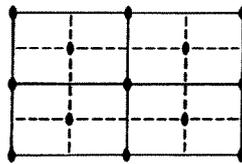
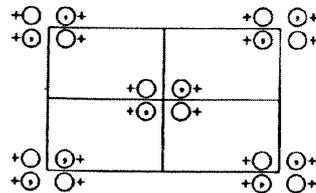


Orthorhombic *m m 2*

*C m m 2*

No. 35

*C m m 2*  
*C<sub>2v</sub><sup>11</sup>*



Cette tentative de mettre à la disposition des chercheurs des schémas structuraux adaptés aux études des surfaces correspond à l'enthousiasme des débuts dans les années soixante. Depuis il a fallu déchanter car la diffraction des électrons ne maîtrise que fort mal l'intensité des faisceaux diffractés et il n'a pas été possible d'adapter tout le formalisme bien rodé par la diffraction des rayons X à la résolution des structures propres à la surface, à cause de ce manque de reproductibilité des intensités diffractées. Cette démarche n'a donc pas eu un succès pratique, mais ce point de vue est néanmoins intéressant à connaître. On en profite pour faire remarquer que d'autres schémas structuraux peuvent être développés en variant les hypothèses de départ.

Et maintenant, un tiers de siècle plus tard, nous pouvons accéder directement à la topographie de la surface à l'échelle nanométrique avec les microscopies en champ proche à la suite des travaux initiés par BINNIG et ROHRER ( prix NOBEL 1986 ). On reste alors dans l'espace réel sans devoir interpréter les clichés de diffraction exprimés dans l'espace des ondes ou encore espace réciproque associé à l'espace réel ou dual de l'espace direct :

soient  $\vec{a}_i$  les vecteurs du réseau direct,  $\vec{a}_j^*$  les vecteurs du réseau réciproque associé sont définis par les 9 produits scalaires  $\vec{a}_j^* \cdot \vec{a}_i = \delta_{ij}$   $i, j$  variant de 1 à 3 {  $\delta_{ij}$  symbole de Kronecker :  $\delta_{ij} = 1$  si  $i = j$  ;  $\delta_{ij} = 0$  si  $i \neq j$  }

c'est la relation du cristallographe, le physicien introduit la constante  $2\pi$  pour ne pas devoir la traîner ailleurs :  $\vec{a}_j \cdot \vec{a}_i = 2\pi \delta_{ij}$

Dans la dynamique de la recherche à cette époque, E. A. WOOD a, en fait, seulement réactualisé des résultats déjà connus auparavant. Le lecteur désirant approfondir ce sujet se reportera à la thèse soutenue par E. MÜLLER en 1944 à Zürich en mathématique (4). Elle a appliqué la théorie des groupes à la décoration plane.

### 3 Application à la décoration plane

En décoration plane l'essentiel des réalisations est destiné à être vu d'un seul côté et, malgré une certaine épaisseur physique, l'œuvre répond à un schéma bidimensionnel.

Les effets de perspective parfois recherchés sont obtenus par des techniques et un savoir faire mais dont les signes restent dans le plan. On obtient d'autres artefacts encore par des moyens destinés à faire oublier une périodicité d'essence non artistique mais technique.

On adoptera donc une analyse parfois un peu plus souple que celle totalement rigoureuse exigée par la cristallographie mais où les impressions visuelles de l'observateur ne seront pas trahies.

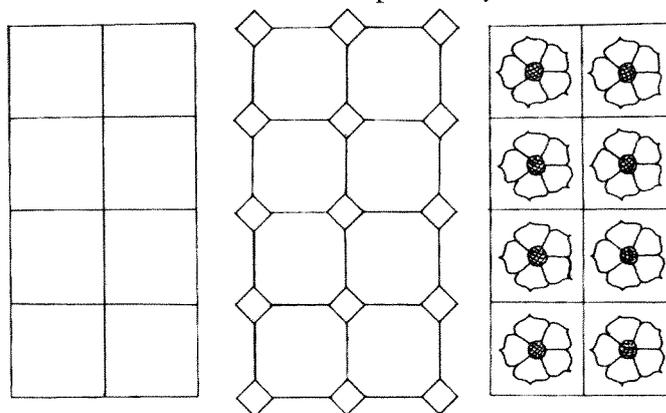
Dans certains cas, grilles en fer forgé par exemple, la prise en compte d'une épaisseur au sens d'E. A. WOOD, ne sera pas à exclure et pourra faire l'objet d'une analyse cristallographique plus complexe si des exemples le justifient.

MAIS IL EXISTE UNE DIFFÉRENCE FONDAMENTALE ENTRE STRUCTURES ATOMIQUES ET STRUCTURES EN DÉCORATION PLANE.

Dans le premier cas, l'ordre est la conséquence des propriétés des atomes qui interagissent l'un sur l'autre selon leur spécificité en minorant l'énergie du système, le réseau est induit par l'ordre local. Ainsi le réseau et le groupe spatial correspondent à un processus unique résumé par les 17 groupes spatiaux holoèdres ou mérièdres.

Il n'en est rien en décoration plane où les objets qui sont disposés n'ont pas d'interaction énergétique au niveau de la maille, le groupe spatial est disjoint de la forme de la maille. Ainsi toute décoration plane périodique sera caractérisée par les deux données qui peuvent ne pas être dépendantes : le réseau et le groupe de symétrie spatial.

Par exemple, voici un carrelage classique holoèdre noté  $4mm$ , un deuxième mais le dernier dont le réseau est néanmoins carré n'a pas de symétrie, noté 1.



Fin de la 1<sup>re</sup> partie .../...