

1. LES LOIS DE LA CRISTALLOGRAPHIE EN DÉCORATION PLANE PÉRIODIQUE (2^E PARTIE)

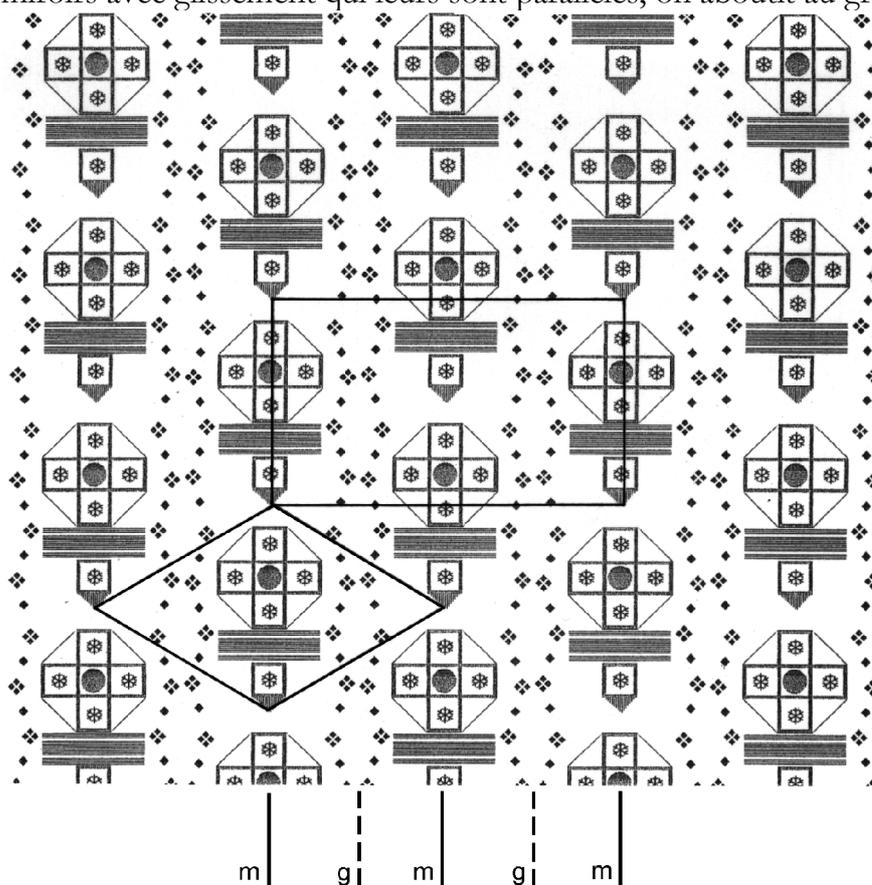
Roland COUSANDIER et Pierre BUCHERT

II EXEMPLES EN DÉCORATION PLANE

1. Le papier peint « broderie »

1 Détermination de la maille et des opérateurs de symétrie

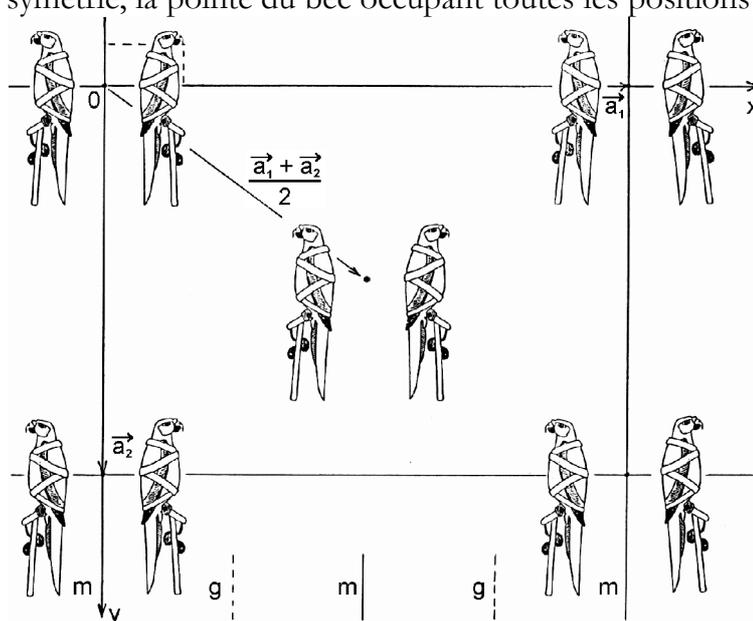
Ce premier exemple est une interprétation très libre d'un papier peint LEROY aux couleurs vives et qui simule une broderie sur tissus. Comme la brodeuse, nous devons maîtriser la répartition des sujets identiques. En reliant un point du dessin, n'importe lequel, à ses points homologues, nous pouvons construire les deux vecteurs du groupe de translation qui est compatible avec n'importe quel point du dessin. Nous obtenons une maille losange dont la représentation standard est le rectangle centré. Dans cette maille nous plaçons maintenant les opérateurs de symétrie du groupe spatial, miroirs verticaux et miroirs avec glissement qui leurs sont parallèles, on aboutit au groupe n°5.



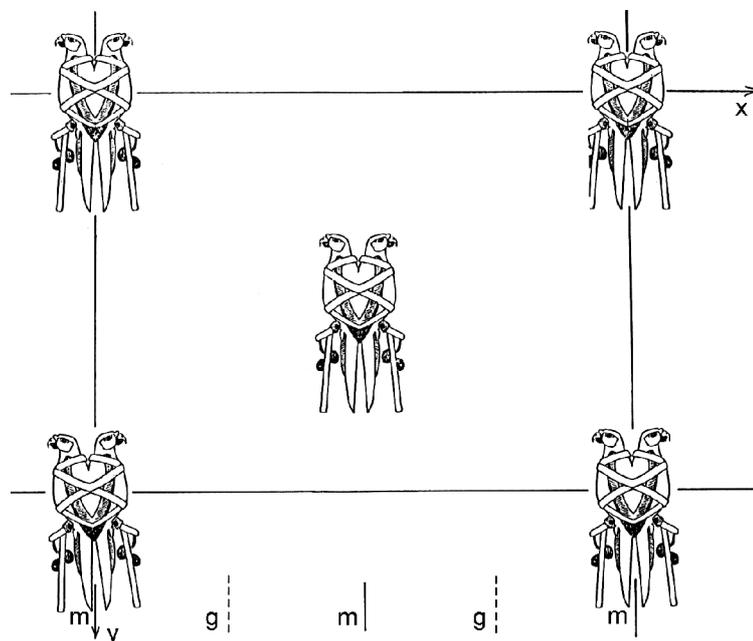
2 Réciproque, comment fonctionne le groupe n°5 ?

Dans la maille rectangle centré munie des opérateurs de symétrie dont les dimensions sont choisies a priori, introduisons maintenant un perroquet dont la pointe

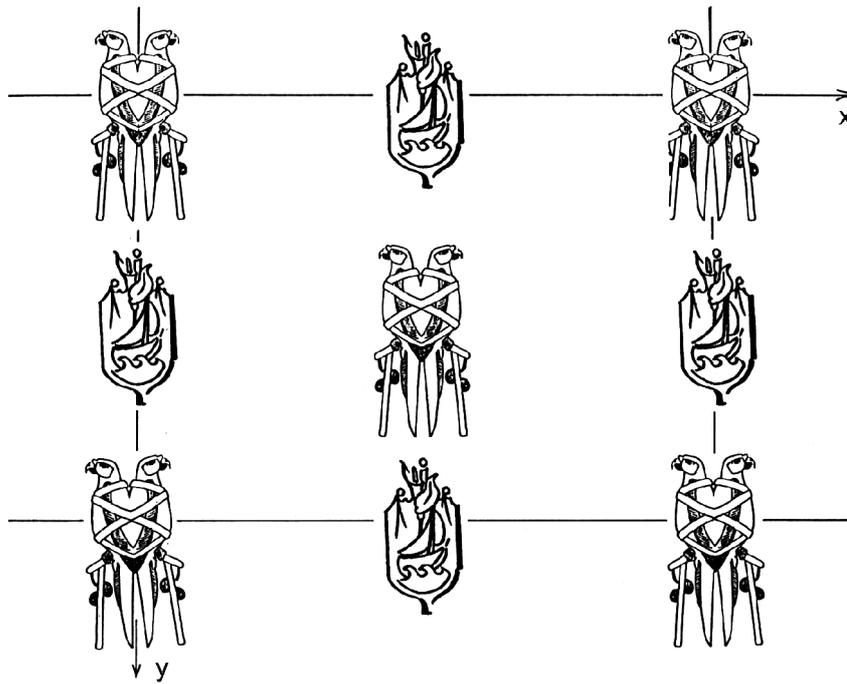
du bec sera placée en position (x,y) . Le sujet sera multiplié selon les opérations de translation et de symétrie, la pointe du bec occupant toutes les positions homologues :



Si on change les coordonnées (x,y) du bec pour mettre partiellement le perroquet dans un miroir, il se superposera en partie avec son image prise par rapport au miroir pour ne former plus qu'un emblème bicéphale qui accepte le miroir comme élément de symétrie :

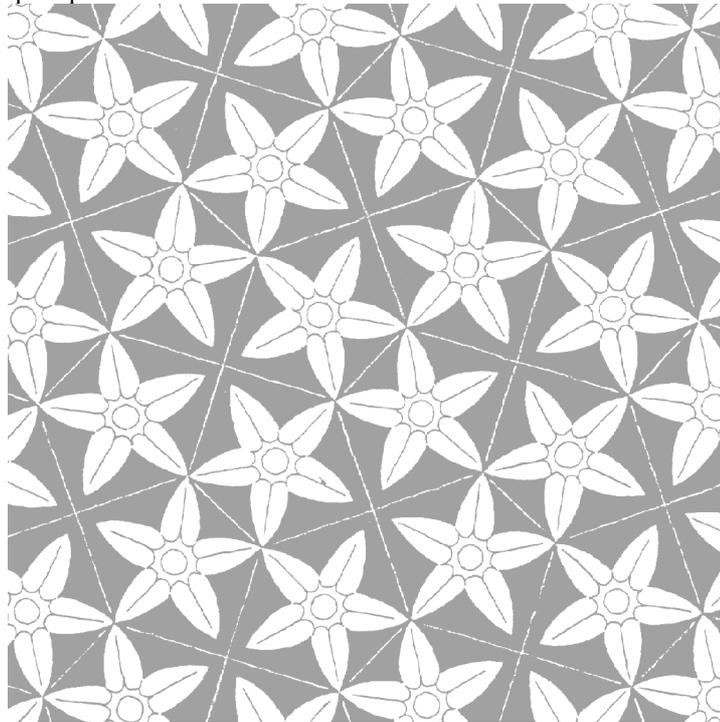


Mais si on veut compléter cette ambiance tropicale par le rajout d'un blason en quinconce pour en faire un papier peint d'apparat pour république bananière, on détruit ce groupe si le blason n'a pas lui-même de symétrie bilatérale étant donné que le site occupé est sur un miroir :



4. Un salut à ESCHER

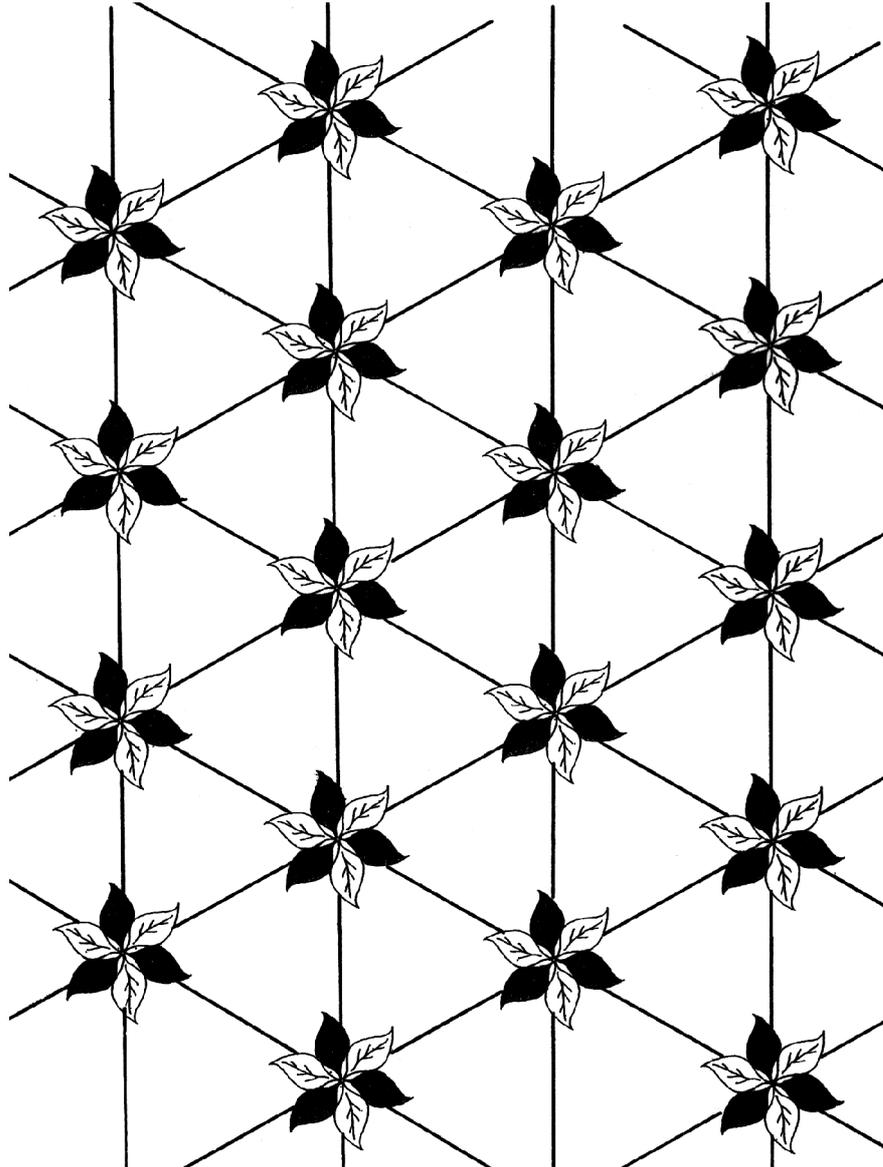
L'exemple ci-dessous constitue un exercice assez difficile où les premières impressions sont souvent mauvaises conseillères. On laisse au lecteur le plaisir de la découverte du groupe de symétrie qui correspond au n° 12 (I -3 -1 -3) . On voit que le schéma théorique apporte une aide non négligeable pour l'identification de tous les opérateurs du groupe spatial.



5. Cannage d'un siège

Le cannage n'est réalisable qu'en 3D, il correspond au groupe d'E. A. Wood noté DG 49 (I.3.2) dont la représentation est, à la cote z hors du plan près, identique au groupe 2 D n°10, mériédrie du système carré (I.3.1. 3). En effet, quand on observe le cannage, on ne distingue, comme opérateur de symétrie que des axes quaternaires et binaires perpendiculaires au plan. La maille aura pour origine l'un des deux sites d'axe quaternaire, soit au milieu des entrelacs de rotin, soit au milieu du trou .

6. Projet de grille en fer forgé



Il pourrait s'agir d'une grille de chœur d'église où l'on exploiterait le symbole trinitaire, d'une part au niveau du groupe des feuilles et, d'autre part, du réseau hexagonal qui dessine des triangles équilatéraux.

Le groupe des feuilles que l'on pourrait exécuter en tôle d'acier martelée pour faire apparaître le relief et les nervures se subdivise en deux sous-ensembles de trois feuilles à 120°, l'un orienté vers l'avant, le deuxième placé sur l'autre face de la grille et qui se

possibilités. Par exemple, la soudure des 3 tiges de la grille correspond à la position « a », il y en a une par maille losange.

Le commentaire à droite du tableau indique les extinctions systématiques des directions de diffraction par un rayonnement adéquat que l'on peut relier aux positions particulières. Ici, il n'y a pas d'extinctions typiques.

Le schéma en haut à droite indique la nature et la distribution spatiale des opérateurs du groupe :

triangle	=	axe de symétrie d'ordre 3 ;
petit rond	=	centre de symétrie ;
la somme des deux	=	axe ternaire inverse.

III SURSTRUCTURES

Le développement qui va suivre est la conséquence directe des résultats obtenus lors de l'étude des arrangements atomiques à la surface des solides cristallins. Étonnamment, il y a des papiers peints que l'on peut soumettre à la même analyse.

1. Aspects théoriques

1 Nature de la surface

En considérant une structure cristalline, on crée une surface 2D en coupant un monocristal 3D selon un plan cristallographique, c'est à dire passant par 3 nœuds du réseau, donc par une infinité de nœuds. On peut alors distinguer deux régions :

- d'une part le substrat en profondeur, non perturbé, qui a les propriétés du volume et qui possède une périodicité selon la normale à la surface. Ce seront les paramètres du volume parallèles à la surface qui serviront de référence pour décrire les arrangements périodiques à la surface du solide.
- d'autre part l'interface cristal-vide caractérisée par la relaxation des atomes dont les déplacements qui sont la conséquence des liaisons coupées induisent souvent une autre périodicité superficielle parallèle au plan de la coupe sans posséder une périodicité normale à ce plan. On parle alors d'une surface propre reconstruite car réalisée uniquement avec des atomes du substrat. Cette reconstruction peut, en outre, dépendre du mode de préparation choisi, par exemple durée et température de recuit.

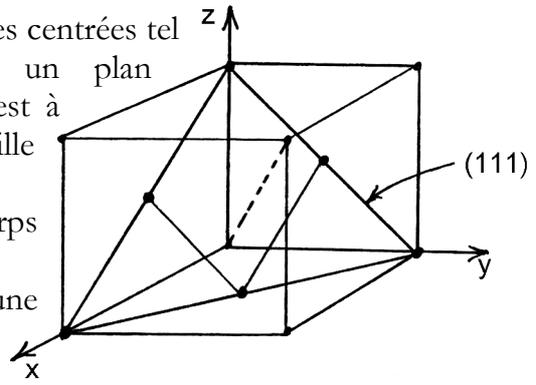
Si maintenant on dépose sur la surface précédente des atomes étrangers, soit volontairement, soit provenant de contaminants non maîtrisés, on assiste à la création de nouvelles structures souvent typiques car liées à la nature de l'adsorbat. En définissant une monocouche d'adsorbat par 1 ML (monolayer) comme étant un atome déposé par maille simple non modifiée du substrat, on constate souvent l'apparition d'une surstructure nouvelle pour des recouvrements même largement inférieurs à 1 ML.

Enfin, si la symétrie de la surstructure est inférieure à celle du substrat, les opérateurs de symétrie du volume perpendiculaires à la surface vont induire différentes orientations des domaines 2D à l'interface.

2 La nomenclature en notation réduite

Les réseaux de surface qui diffèrent de la section à travers le cristal 3D par la symétrie ou la périodicité sont appelés des surstructures par référence aux clichés de diffraction qui permettent de les caractériser. Dans ce domaine, seule la diffraction des électrons est utilisable dans des appareils sous ultra-vide : électrons lents en incidence normale (LEED Low Energy Electron Diffraction) ou électrons rapides sous incidence rasante (RHEED Reflexion High Energy Electron Diffraction). Mais, en réalité, l'usage du terme de surstructure remonte plus loin dans le temps, vers les années trente, quand on a caractérisé par diffraction aux rayons X des alliages ordonnés moins symétriques que les métaux purs de départ et qui présentaient ainsi plus de raies de diffraction que les métaux correspondants.

Prenons, par exemple, un métal cubique à faces centrées tel que Al, Cu, Au, Pt etc. coupé selon un plan cristallographique d'indices de MILLER (111), c'est à dire perpendiculairement à la diagonale de la maille cubique :

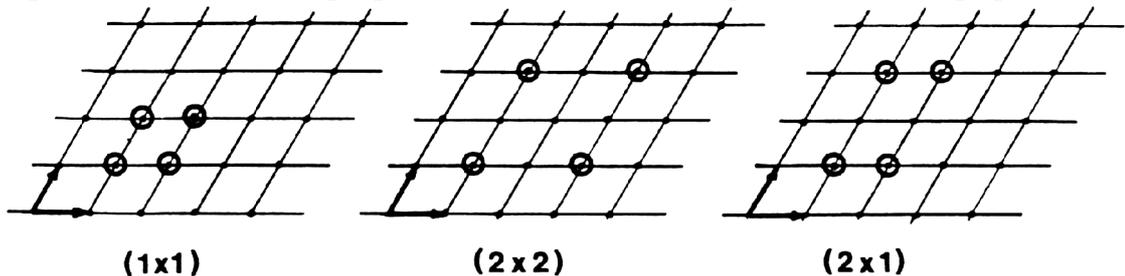


il en résulte un réseau 2D hexagonal selon le corps massif.

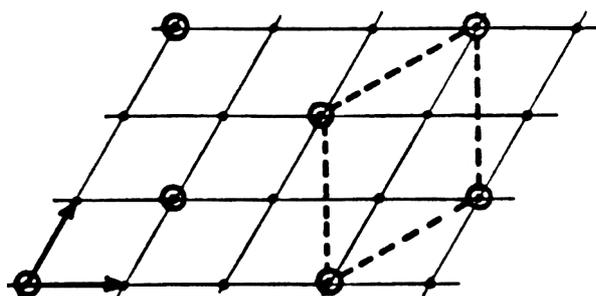
Si la surface n'est pas modifiée, on aura une structure notée (1x1), si la périodicité est deux fois plus grande selon les deux directions de la maille de référence déduite du volume on notera (2x2), si on a une périodicité double dans une direction seulement on écrit (2x1). Dans ce dernier cas on voit immédiatement que la maille de surface, moins symétrique que le substrat, pourra prendre deux orientations différentes sur la surface : il y a deux domaines.

Si l'on désigne par M ce métal et par q_1 et q_2 les périodicités de surface par rapport au substrat dont la nature de la coupe est donnée par les indices de MILLER du plan, on écrira : $M(111) - (q_1 \times q_2)$.

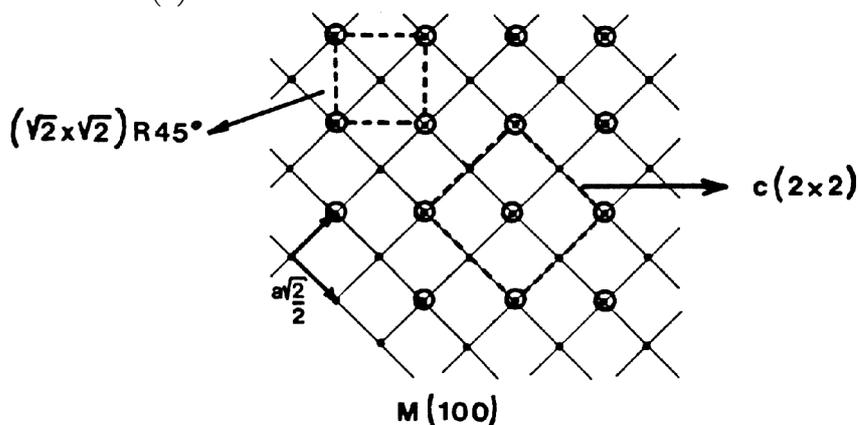
Cette notation sera complétée par le symbole de l'adsorbat A si cette surstructure n'est pas celle de la surface propre mais si elle est induite par A : $M(111) - (q_1 \times q_2) - A$.



Si, en outre, la maille de surface est tournée par rapport à celle du substrat non perturbé, on indique l'angle de rotation comme dans l'exemple suivant :



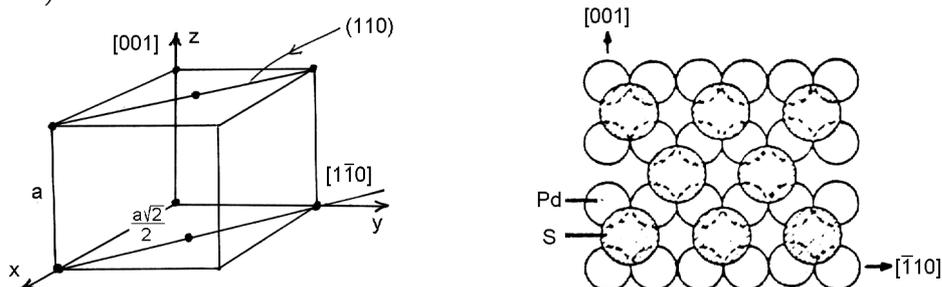
Enfin, un dernier cas qui mérite d'être relevé a trait à l'usage du symbole c , maille centrée, pour décrire une maille de surface sans faire intervenir l'angle de rotation du repère alors que le découpage de BRAVAIS ne s'impose pas par ailleurs. On préfère noter $c(2 \times 2)$ au lieu de $(\times) R 45^\circ$:



9. Exemples de surstructures

1 Soufre sur palladium

Le palladium cristallise lui aussi avec une maille cubique à faces centrées évoquée précédemment (III.1. 2), mais nous considérons maintenant une coupe selon un plan diagonal (110) :



Dans un appareil sous ultra-vide, pour obtenir une surface propre on procède par des alternances de bombardement ionique d'argon pour nettoyer la surface et de recuits pour réordonner la position des atomes afin de guérir le cristal de ses défauts. Ce processus est compliqué par la diffusion des impuretés du volume vers la surface lors des séquences de chauffage. Dans cette étude, on observe une émergence d'atomes de soufre par spectrométrie AUGER. Le diagramme de diffraction en électrons lents (LEED) ne correspond pas à la maille superficielle du Pd (110) 1×1 , rectangle simple qui est relié aux paramètres du Pd a et a mais se présente sous la forme d'un rectangle

centré de mêmes dimensions. Si l'on se reporte à la définition du réseau réciproque (I.3. 2), on en déduit que si le cliché de diffraction est deux fois plus dense, la périodicité de la structure induite est deux fois plus grande dans l'espace réel et correspond à une maille elle aussi centrée. Une hypothèse de travail en bon accord avec les observations précédentes consiste à disposer les atomes de soufre sur le substrat palladium de la manière représentée ci-dessus à droite (5), on a construit de la sorte une surface Pd (110) c 2x2 -S.

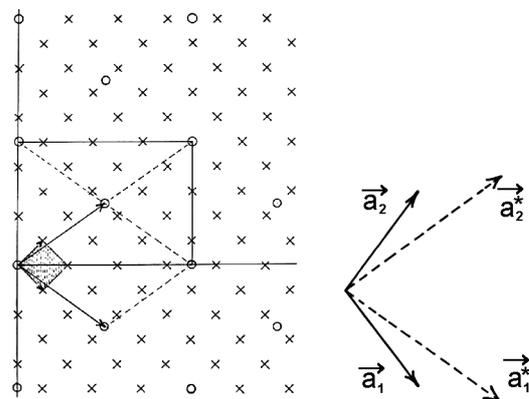
2 Papier peint « double couche florale » (d'après (6))

Le substrat formé par les petites fleurs a une maille losange allongée verticalement dont la représentation standard est le rectangle centré, le groupe spatial correspond au n° 5.

L'adsorbat formé par les grandes fleurs occupe 4 sites différents sur le substrat, la maille est un carré à 45°. On retient la maille carré centré, directement comparable au rectangle petites fleurs dont les côtés sont parallèles.

Les coïncidences substrat-adsorbat se font selon un carré centré deux fois plus grand que le précédent. Le rapport des périodicités dans le sens horizontal est de 7/2 et dans le sens vertical de 5/2.

Le cliché de diffraction théorique qui en résulte est interprété dans l'espace réciproque, c'est le dual de l'espace direct ou réel (§ 1-3-2), son aspect dans une fraction du plan a l'allure suivante (figure de gauche) :



pour construire ce cliché on revient impérativement aux mailles simples, losange allongé verticalement pour les petites fleurs, carré à 45° pour les grandes fleurs pour pouvoir exploiter la relation de définition des vecteurs du réseau réciproque $\cdot = \delta_{ij}$. Les modules des vecteurs du réseau réciproque sont inversement proportionnels à ceux du

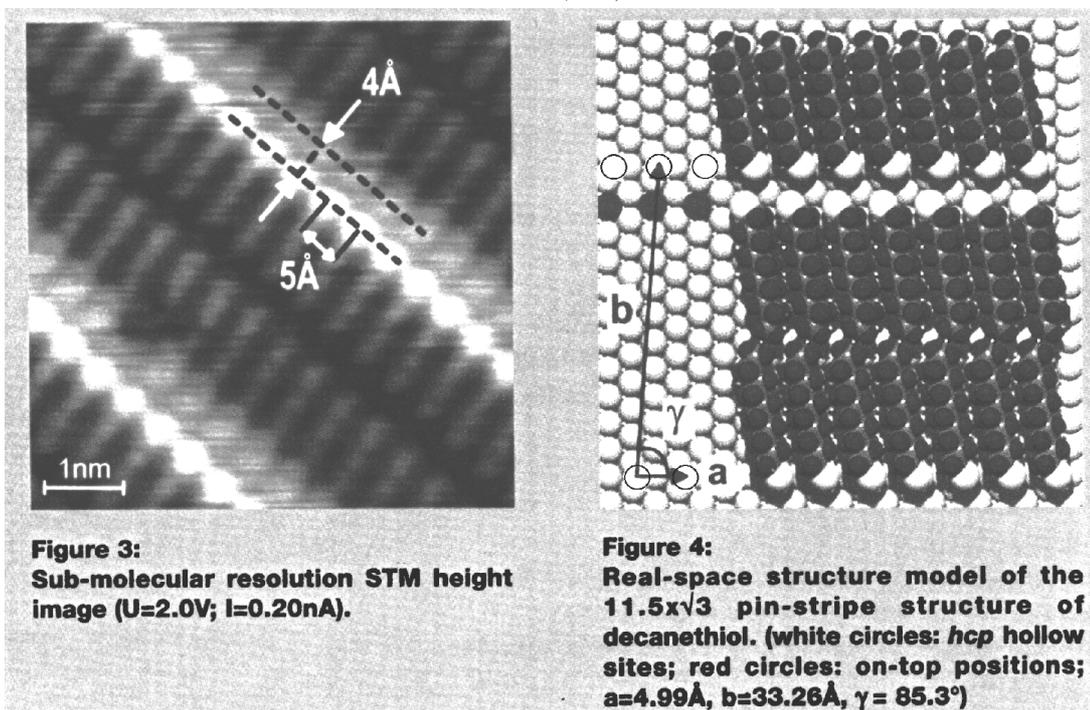
réseau direct, au losange petites fleurs correspondra un cliché losange allongé selon l'horizontale (figure de droite ci-dessus). Le réseau réciproque du carré sera un carré de même orientation.

Le cliché précédent a été réalisé à une échelle arbitraire étant donné que l'on n'a pas précisé la longueur d'onde du rayonnement utilisé, c'est, en fait, le réseau polaire de diffraction qui diffère du cliché réel en ce sens qu'il est d'extension infinie avec une même pondération des taches de diffraction. Enfin, on retrouve le découpage de BRAVAIS du réseau polaire de diffraction, le réseau réciproque est toujours de même nature que le réseau direct.

On observe que l'on a bien le rapport des périodicités et selon les deux directions horizontale et verticale, entre le substrat taches rondes et l'adsorbat, croix. Les rapports des distances sont inversées et on comprend mieux le terme de surstructure avec les nombreuses taches de diffraction qui s'ajoutent au diagramme du substrat seul.

Cependant, cette surstructure induite par les grandes fleurs est inhabituelle car elle s'exprime par deux fractions (\times) et non pas par des entiers. Pendant longtemps une situation de ce type n'avait pas été décrite en physico-chimie de la surface. Fort à propos, des publications récentes montrent que la Nature n'est pas en reste comme on le verra dans l'exemple suivant.

3 Monocouche de décanéthiol sur Au (111)



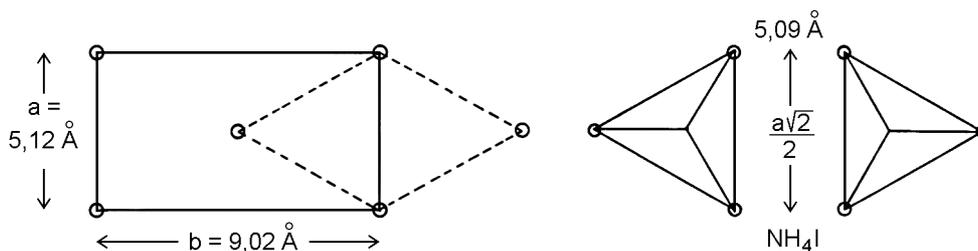
Nous devons à M. J.P. DEVILLE, responsable du groupe Surface-Interfaces de l'Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS), le fait de connaître cette publication providentielle où une surstructure est décrite par un nombre non entier selon les règles usuelles de codage, dans le cas présent égal à 11,5. Très succinctement, le substrat Au (111) est préparé par évaporation sous vide d'or épitaxié sur un monocristal de mica. Le décanéthiol est déposé par immersion du substrat dans une solution diluée d'éthanol, ensuite l'échantillon est recuit sous ultra-vide. Le

décaneéthiol se présente comme une chenille allongée de formule $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_9\text{-SH}$ avec une extrémité à 3 hydrogènes entourant un atome de carbone et à l'autre le gros soufre visible en clair sur le modèle (fig.4). Les maillons $\text{-CH}_2\text{-}$ de chaque molécule se disposent parallèlement sur le substrat hexagonal d'or légèrement de biais. D'autre part, les chaînes se disposent anti-parallèlement, une fois sur deux les soufre se faisant face, l'un placé dans un creux formé par le losange de 4 atomes d'or, l'autre, plus haut, sur un atome d'or. Par référence à la maille hexagonale d'or du substrat, on arrive ainsi à une surstructure induite par une monocouche de type $11,5 \times 3$. Les auteurs (R. STAUB et al. Langmuir 1998, 14, 6693) ont utilisé la microscopie à balayage à effet tunnel (STM, fig. 3) pour accéder directement à la représentation de la surface dans l'espace réel à l'échelle atomique, ce qui constitue le progrès le plus récent des outils d'analyse structurale des surfaces dans ce domaine de la recherche.

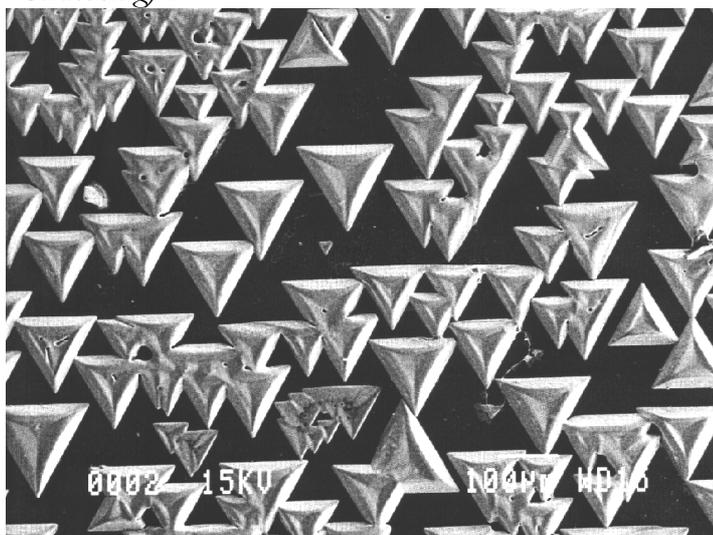
IV ÉPITAXIE

Plus généralement, on rencontre des situations où l'adsorbat est orienté géométriquement sur le substrat sans qu'il y ait de relation simple entre les paramètres qui caractérisent ces deux milieux et leur orientation mutuelle, on désigne ce phénomène par le terme d'épitaxie. On est, le plus souvent, en présence de deux structures incommensurables dont l'étude de leur orientation mutuelle est rendue délicate car l'adaptation de l'adsorbat sur le substrat peut se faire en occupant des sites cristallographiques différents, les décalages entre les périodicités peuvent être rattrapés par des défauts cristallins appelés dislocations etc... Quoiqu'il en soit, on constate que l'épitaxie entre deux phases peut se réaliser si au moins un des deux paramètres des plans en contact ne diffère pas de plus de 10% environ, cet effet est purement géométrique, la nature chimique des deux phases en présence n'intervenant pas. Il ne faut surtout pas perdre de vue que dans le domaine des structures atomiques, l'épitaxie est un phénomène dynamique qui débute au niveau de la croissance d'un germe submicroscopique qui est orienté par des forces atomiques induites par le substrat. À très courte distance, des coïncidences entre les paramètres même approximatives peuvent être tolérées et c'est cette orientation initiale qui sera conservée au cours de la croissance dont le développement ultérieur de l'adsorbat pourra se prêter à des observations macroscopiques. Dans l'exemple suivant, on utilise un clivage frais de mica, c'est à dire une rupture facile dans la structure de ce minéral pour démarrer une croissance épitaxiée sur une surface propre :

L'iodure d'ammonium est cubique faces centrées de paramètre $a = 0,72 \text{ nm}$. La face d'accrolement est (111). Le paramètre du réseau plan hexagonal est $[110] = 0,509 \text{ nm}$. Le mica muscovite est un aluminosilicate monoclinique. Le réseau plan de clivage basal (001) est fait de rectangles centrés de paramètres $a = 0,512 \text{ nm}$ et $b = 0,902 \text{ nm}$. Ce réseau plan est pseudo-hexagonal comme on le voit sur la figure suivante :



Les cristaux qui croissent sur la surface du mica se présentent sous forme triangulaire montrant en relief les trois faces du cube. Deux orientations sont possibles, la rangée [110] restant parallèle à la rangée [100] du mica. Le cliché de cette expérience a été obtenu par microscopie à balayage (P. KARCHER, EOST Strasbourg) :



Si l'on essaye de transposer ces résultats dans le domaine de la décoration plane, la conclusion est ici fort simple car l'homme peut superposer des graphismes périodiques différents sans interaction énergétique entre eux et leur étude ne peut déboucher sur des relations nouvelles. Il y a ici découplage total entre les deux réseaux comme nous avons déjà constaté l'indépendance entre la symétrie du motif et celle du réseau ce qui n'est pas le cas pour la matière cristallisée. En écartant donc l'épitaxie ne fusse que par son aspect dynamique incompatible avec la décoration, on peut cependant trouver, comme nous l'avons observé au paragraphe précédent, des réalisations artistiques dont on ne sait si elles correspondent à des intentions profondes ou fortuites et qui peuvent s'analyser en termes de surstructures.

V DES PAPIERS PEINTS

Les papiers peints constituent sans nul doute le terrain de prédilection pour une étude de la décoration plane périodique avec un regard de cristallographe à travers le temps et les modes par la relative facilité d'accès à de nombreux exemples. Nous devons à l'obligeance de Madame Véronique de la HOUGUE, conservateur au Musée des Arts Décoratifs du Palais du Louvre à Paris, d'avoir pu consulter les catalogues de la Maison LEROY.

1. Inventaire

C'est un véritable travail de Sisyphe que d'appréhender rapidement la nature de la maille et le groupe spatial d'une longue théorie de catalogues issus d'une seule Maison ! L'inventaire qui va suivre ne porte que sur la période qui va de 1840 jusqu'à la première guerre mondiale en 1914. Si de 1840 à 1853 toute la production a été analysée, ensuite on n'a opéré que des sondages pour chaque décennie à raison d'un échantillon sur dix. Comme cela a été montré (I -3 -3) on a déconnecté dans le tableau qui va suivre la forme de la maille et le groupe de symétrie :

Période	1D		Maille 2D					Groupe spatial																	
	Ø	m	O	Rp	Rc	C	H	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	
1840 à 1850				8	20	1		19		3		8	1												
1851 à 1853				12	19	3		25		4	1	3					2								
1863 à 1864				6	23	6		16	1	3	1	5	1			4	2	2							
1873 à 1874			1	5	15	2		12		7						2		2							
1883 à 1884				9	16	6		14	1	2	4	6					1	3							
1893 à 1894				4	12	5		12		2		5						2							
1903 à 1904				6	15	3		12		2		4	2					2							
1913 à 1914	13	2		10	54	9		37		7	2	19						8							

13. Bilan des mailles

Parmi les cinq mailles planes possibles, les mailles oblique (quelconque) et hexagonale (losange à 60 et 120°) sont totalement délaissées.

Les deux mailles rectangle sont largement majoritaires avec un net avantage pour les rectangles centrés Rc sur les rectangle simple Rp. Le rectangle offre sans nul doute des facilités d'exécution lors de la conception d'une part et dans la réalisation technique lors de l'impression d'autre part. Sur le plan esthétique, la maille centrée génère ces « diagonales » qui « ouvrent » l'espace. Le rectangle centré occupe la première place avec un pourcentage qui varie selon les périodes considérées de 52 à 74 %, la moyenne s'établissant à 65% soit les 2/3 des exemples analysés !

Enfin, la maille carrée, peut-être trop symétrique : elle « enferme » l'espace comme une « grille », est nettement minoritaire.

Il serait encore utile de compléter ces observations par la dimension absolue des mailles car ce facteur influe aussi sur l'effet final recherché lors de la conception du papier peint. Il y a des périodes à « gros » motifs ! Rien qu'au niveau du choix des mailles on peut penser que le conformisme des réalisateurs, probablement mal rétribués et couplé à des facilités de mise en oeuvre techniques, rejoint les pesanteurs de la masse du public pour limiter les recherches esthétiques.

Cette période étudiée, qui débute avec la production mécanisée jusqu'au début de la première guerre mondiale se termine avec l'émergence de motifs 1D, en fait des rayures et dessins allongés verticalement avec une périodicité limitée à une dimension selon l'horizontale, du moins quant à son effet visuel.

14. Choix des groupes spatiaux

On retrouve cette relative pauvreté au niveau des groupes spatiaux où l'absence de tout opérateur de symétrie vient très largement en tête (groupe n°1) avec 54%.

Viennent ensuite deux groupes directement connectés avec la maille rectangle, d'abord le groupe n°5 comportant l'alternance du miroir vertical et du miroir avec

glissement conséquence de la maille centrée R_c pour 18%, puis le groupe n°3, un seul miroir vertical, pour 11%.

Ensuite vient le groupe n°11 qui possède la symétrie quaternaire la plus élevée avec 8% des cas.

À eux seuls, ces 4 groupes de symétrie couvrent 91% des situations rencontrées, 5 autres groupes se partagent les 9% restants et 8 groupes de symétrie spatiale n'ont pas été observés.

Il est assez facile de conclure que l'analyse structurale de la décoration plane périodique n'a probablement jamais été mise au service de la production des papiers peints, ni dans la disposition spatiale des motifs, ni dans la recherche de nouveautés esthétiques dans ce domaine.

CONCLUSION

Nous pensons avoir bien précisé le cadre cristallographique dans lequel vont évoluer les recherches et réalisations en décoration plane périodique. Par comparaison avec la matière cristallisée, nous avons montré l'indépendance de la nature du réseau avec la symétrie locale, différence qui s'explique par l'absence de forces de liaison entre les éléments décoratifs et donc l'absence d'un contenu énergétique à minorer pour obtenir une structure stable. Si le nombre de schémas théoriques est très limité, la mise en œuvre de canevas structuraux inédits n'est cependant pas facile. On se heurte à une infinité de choix possibles des objets à représenter (bien plus nombreux que les 92 atomes du tableau périodique de MENDELÉËV) et qui auront une influence décisive sur le résultat esthétique futur. L'intérêt de travailler avec des groupes spatiaux inusités pour dégager des effets novateurs sera tributaire de la nature et de la position des éléments placés dans la maille. Nous pensons que seule une grande économie de moyens pourra déboucher sur des conclusions esthétiques quelque peu solides quoique nécessairement subjectives. La poursuite de notre travail dans cette direction réservera certainement des surprises !

BIBLIOGRAPHIE

- (1) **International Tables for X-Ray Crystallography Vol. 1 Symmetry Groups**, The Kynoch Press, Birmingham, England, 1952.
 - (2) G. POLYA, **Über die Analogie der Kristallsymmetrie in der Ebene**, Zeitschrift für Kristallographie **60**, pp. 278-282, 1924.
 - (3) E. A. WOOD, **The 80 diperiodic groups in three dimensions**, The Bell System Technical Journal **43**, pp. 541-559, January 1964.
 - (4) E. MÜLLER, **Gruppentheoretische und Strukturanalytische Untersuchungen der Maurischen Ornamente aus der Alhambra in Granada**, Dissertation Universität Zürich, 1944.
 - (5) C. Speisser, **Rapport de DEA spécialité : Physique de la matière condensée**, Lab. de Cristallographie ULP, 1984.
 - (6) Véronique DE BRUIGNAC, **Le papier peint**, Arts et Techniques, Massin éd., 1995.
 - (7) R. STAUB et al., *Langmuir* **14**, 6693, 1998.
- D. SCHATTSCHNEIDER, **Escher Visions**, Seuil éd.
M. O. HAPGOOD, **Papiers peints d'artistes de Dürer à Warhol**, Abbeville éd., Paris 1992.
I. STEWART, **Simple pavés**, Pour la Science **272**, juin 2000 ; et aussi **273** août 1999.