

第1章 中間状態としての液晶

1.1 PT相図と臨界点

水は室温で液体であるが、加熱すると1気圧下では100℃で沸騰し水蒸気となる。また、冷却により0℃で凍結し、結晶状態（氷）となる。室温では気体の窒素は冷却により-195.8℃で液体となり、さらに冷却すると-209.86℃で固体となる。一方、室温で固体の鉄は、加熱すると1気圧下で1535℃で液体となり、2750℃で沸騰する。これらの物質間で融点や沸点は異なるものの、最高温側で気体、最低温側で結晶、そしてその中間のある領域で液体となるという点では共通している。世の中には紙など加熱しても熔解することなく変性してしまう物質もある。しかし、これらの、熱により状態変化の前に結合状態が変化してしまう物質をのぞけば、上に示した物質のあり方は広範囲に成立するものである。

広範囲に成立すると言ったが、2酸化炭素の固体（ドライアイス）は液体を経ることなく、固体から直接気体となる。この現象を昇華と呼ぶ。しかし、このことは2酸化炭素の液体が存在しないことを意味するものではない。確かに、大気圧下では2酸化炭素は固体から直接気体に変化する。しかし、圧力を高くしていくと、2酸化炭素の液体が存在する温度範囲が出現する。その圧力下では2酸化炭素も、結晶から液体を経て気体に変化する。

横軸に温度、縦軸に圧力をとり、各々の温度と圧力での物質の状態を書き込んだ2次元の図をPT相図(図1.1)と言う。PT相図で個々の領域を分ける線を相境界と呼ぶ。そして、3本の相境界線が交わる点を三重点と呼ぶ。三重点においては、気体と液体と結晶が共存する。

図 1.1: PT相図。左は通常物質の、右は水のもの。液-固線の傾きが違っている。

相境界線の傾きは、相境界線により接している2つの相の比重により決定される。低温側の相が比重が高ければ相境界線は正の傾きを持つ。一方、高温側の相が比重が高ければ相境界線の傾きは負となる。気体と液体、気体と固体では気体の方が常に比重が軽いので相境界は正の傾きを持つ。

ある圧力下での温度変化を考える。圧力が三重点の圧力より高ければ、結晶は温度上昇にともない液体を経て気体となる。一方、圧力が三重点の圧力より低ければ温度上昇にともない、結晶は昇華により気体となる。大気圧が

三重点より低圧側にあるか、高圧側にあるかが水と二酸化炭素の違いを引き起こしていた原因であり、どちらも、ある圧力下での物質の正常な温度変化なのである。

気体と液体の相境界は三重点より始まり、ある圧力と温度の点で終結する。この点を臨界点と呼ぶ。臨界点の存在は気体と液体の区別に大きな問題を引き起こす。

まず、臨界点の圧力以下の状態で、液体を加熱していくことを考えよう（図 1.2 左）。この時、温度上昇にともない、相境界線に到達すると液体は沸騰し、気体となる。相変化にともない蒸発熱が必要とされるので、液体の温度は加熱を続けていたとしても、一定の温度に保たれている。液体と気体は密度に著しい差があり、両者が区別できることを明白である。

図 1.2: 相境界線をまたいでの液体—気体相転移と臨界点を迂回しての液体—気体の状態変化。

続いて同じ状態から出発して別の経路を通して同じ最終状態への変化を考えよう（図 1.2 右）。出発時の温度と圧力は上の話と同じとする。今回は温度を上昇する代わりに温度を保ったまま圧力を上昇していく。液体は圧縮弾性率が高いので体積変化は僅かであろう。圧力が臨界点の圧力より大きくなったら、続いて圧力は保ったまま温度を上昇していく。この時、液体の体積は温度上昇にともない連続的に変化していく。系の温度が臨界点での温度以上になったら、圧力を最初の圧力まで低下していく。すると、液体の体積はさらに膨張する。最後に圧力を保ったまま、上のプロセスの最終温度まで降温する。すると液体の体積は収縮して一定の密度に落ち着く。

一番目のプロセスと2番目のプロセスで、最終状態の温度と圧力は同じなので同じ状態になっているはずである。最初のプロセスでは沸騰をへているので状態は気体である。一方、2番目のプロセスは連続的な変化のみを経ており、沸騰などは起こっていないので液体のままのはずである。これは、明らかな矛盾である。

液体と気体の違いは、その密度にある。両者が共存する場合には、その密度差故に両者は容易に区別できる。しかし、片方しか存在しない（2相の界面が存在しない）場合に、両者の区別は必ずしも容易ではないし、その区別をおこなう原理的な根拠も存在しない。つまり、気体と液体は本質的には区別がつかないものなのである。それ故に、同じ状態に対して液体と気体という2つの答が生じることは矛盾ではない。

この状況は黒色と白色の2つの状態の混ぜあわせを何と呼ぶかという問題と類似している。一般に両者の混合物は灰色になり、混合の程度により黒に近い灰色から白に近い灰色まで存在する。2つの灰色が境界を接している時に、どちらが黒に近い灰色でどちらが白に近い灰色かは明白に述べることができる。しかし、実際には両者とも灰色であることに違いはなく、両者を質

的に分けるものは存在していない。液体と気体も違いは本質的には密度（あるいは平均分子間距離）であり、それは、いくらでも連続に変化するものでしかないのである。

一方、液体と結晶の相境界線については、臨界点は存在せず、境界線は圧力無限大まで続いていると考えられている。それは、液体と結晶が、原理的に区別可能なものだからである。

1.2 結晶における2種類の長距離秩序

結晶と液体の違いは長距離秩序の有無である。ある粒子（原子あるいは分子）からの距離と、その距離に他の粒子が存在する確率をプロットしてみると（図 1.3）、液体では、着目している粒子から粒子のサイズ程度離れたところに他の粒子を見つける確率は高いものの、それ以上に離れてしまうと確率曲線に特別なピークや谷はなく、なだらかな曲線となる。それに対して結晶では遠方までピークを持つ構造が続く。もちろん現実の結晶は有限のサイズなので、周期構造が無限遠方まで続くことはないが、結晶の秩序は液体とは明確に異なっており両者の差は回折実験により区別可能である。

図 1.3: 結晶および液体における粒子位置の秩序度の距離依存性

重心秩序の影に隠れて意識されることは少ないが、粒子が異方性を持っている場合にはその方向に関する長距離秩序も存在する。例えばベンゼンのような平べったい分子を考えよう（図 1.4）。単位格子中で等価な位置にいる分子の方向は原則的に特定の方向に制限されている。方向性の相関長は重心位置の相関長と同程度には長いことが期待できる。結晶が融解して液体になると、方向秩序も失われて液体には分子の方向は長距離ではランダムになる。

図 1.4: 異方的粒子からなる結晶。重心位置が定まっているだけでなく、分子の方向性も長距離秩序を持っており、結晶中で定まっている。

1.3 3種類の融解過程

多くの物質では、結晶から液体に融解するときに位置と方向の長距離秩序が同時に失われる。しかし、両者が同時に失われることは必然ではない。位置秩序の融解温度と、方向秩序の融解温度が異なることは原理的には禁止されていない。

方向秩序の融解温度が位置秩序の融解温度よりも低い系では、結晶から液体に融解する間に、重心位置は保っているが、粒子の方向性に関する長距離

秩序が失われた状態が出現する。この状態では粒子は、時間的・あるいは空間的にランダムな方向性を持つようになる。この状態では分子間引力は小さく、バルクの弾性定数も低くなる。この機械的性質より、この中間状態は柔軟性結晶（プラスチッククリスタル）と呼ばれている（図 1.5）。

図 1.5: 低温では粒子の重心位置と方向に秩序があるが、温度が上昇すると重心位置は保ったまま分子がその場で回転運動を始める。その結果、方向性に関する長距離秩序が消滅した状態が出現する。さらに温度が高くなると重心位置の秩序も失われて完全な液体になる。

一方、位置秩序の融解温度が方向秩序の融解温度よりも低い系では、分子の方向がそろった液体状態が中間相として出現する（図 1.6）。この状態は流動性を持つにも関わらず、誘電率等の巨視的な物性が結晶のような異方性を示しうる。これが液晶状態—より正確にはネマチック液晶と呼ばれる液晶の一種—である。当面は液晶という言葉で、この状態のみを示すこととしよう。

図 1.6: 粒子が細長い場合には、結晶状態からの昇温により、分子の方向性を保ったまま重心秩序がまず消失する。これは方向性をもった液体状態で液晶の一種である。さらに温度が上昇すると方向性の秩序も失われて普通の液体となる。

図 1.7 (a)-(c) に物質の融解過程をまとめた。(a) は通常物質で、結晶からの昇温過程において、ある温度で方向と位置の秩序は同時に失われる。この温度が通常の意味での融点であり物質は結晶から一気に液体になる。(b) の場合には、昇温過程で方向性秩序が先に失われる。それにともない結晶としてのいくつかの性質は変化するが、物質は表面的には固体でありつづける。そして、より高温の融点で物質は融解し液体となる。(c) の場合には昇温過程で位置の秩序が先に失われ系は液体となる。この温度が物質の融点である。しかし、融解後も方向異方性が残存する液晶状態であるため液体の見た目は通常の液体と大きく異なり白濁する。さらに温度が上がって方向秩序も失われると液体は始めて通常の液体のように透明になる。この高温側の転移点は透明点（クリアリングポイント）と呼ばれている。

物質がどのような融解過程をたどるかは、物質を構成する粒子の形態と大きく関連している。一般に球に近い形状の分子は融解過程で柔軟性結晶状態をとり、粒子の形状が球から大きくはずれて棒状、もしくは平板状（円盤状）の粒子は液晶状態をとり易いことが知られている。粒子の形状がその中間にある多くの粒子では中間相は存在せずに融点は1つである。

図 1.7: 物質の融解過程。(a) 通常の融解 (b) プラスティッククリスタルを経ての融解 (c) リキッドクリスタルを経ての融解

1.4 ネマチック液晶

1.4.1 分子の対称性と系の対称性

液晶となるような有機分子の対称性は必ずしも高いものではない。液晶となる分子の一例を図 1.8 に示した。この分子自体の対称性は C_1 である。平面的な図からは分子自体は鏡映面を持っていそうであるが、実際にはビフェニル部分がねじれた状態の方が安定のため、個々の分子に着目した場合には鏡映面は存在しない。

図 1.8: 液晶状態をとる分子の一例。この分子の正式名称は (4'cyano-4-pentylbiphenyl?) であるが、5CB という通称で呼ばれることの方がはるかに多い

もし、液晶状態が分子の対称性をそのまま反映するとしたら、液晶相の対称性も C_1 であるべきである。この系の性質として極性の存在が予想される。しかし、実際のほとんどの液晶は無極性であることが知られている。ということは、液晶状態に対しては構成分子の個々の対称性は必ずしも反映していないということである。もっとも液晶の例を持ち出すまでもなく、個々の分子の対称性が結晶の対称性に反映しないことは屢々見られる現象である（そうでなかったら、人々が非線形光学感受率の対角成分が存在する結晶を見いだすのに、苦労はしなかったはずである。）。

1.4.2 対称性の表記

上の節で、 C_1 という記号を特段の断りもなくお示しした。先に進む前に、これらの記号の意味を簡単に紹介しておく。この記号は物質の対称性を表記するのに用いられるシェーンフリース記号である。物質科学における対称性の表記にはシェーンフリース記号と国際記号の 2 通りの表記法が使われている。両者の使い分けを単純に言えば、分子を対象とする場合のように重心の周期構造を考える必要がない場合にはシェーンフリース記号を、結晶の様に対称性に周期構造が関連する場合には国際記号を用いる。液晶の場合には、少なくともネマチック液晶では重心の周期構造はないので、シェーンフリース記号でよいことになる。一方、後述するスメクチック液晶には 1 次元の周期構造があるので、本来はシェーンフリース記号を用いるべきではないのかもしれない。しかし、多くの場合はシェーンフリース記号で問題が生じないので、シェーンフリース記号が使われている。

シェーンフリース記号はアルファベットの O、T、D、C、S と下付の数字と記号の組み合わせで構成される。O と T は立方結晶点群を示す記号である。何れも、立方体の頂点を通る軸回りの 3 回回転対称軸を 4 本持っている。O

はそれに加えて各面の中心を通る3本の4回回転軸を持っている。Tは2回回転軸を持つのみで4回回転軸は存在しない。これらの対称性が液晶を議論する上で出現することは(多分)ない。

Dはn回回転軸と、それに垂直なn本の2回回転軸を持つ対称性である。n回回転軸を持つDを D_n と表記する。 D_n の対称性を持ち、さらにn回軸に垂直な鏡面を持つ場合を D_{nh} と表記し、 D_n の対称性に加え、n回回転軸を含み、2回回転軸の2等分角に広がる鏡映面を持つものを D_{nd} と表記する。

Cはn回回転軸のみを持つ対称性である。n回回転軸に垂直な鏡映面を持つ場合を C_{nh} 、n回回転軸を含むn面の鏡映面を持つ場合を C_{nv} と表記する。

Sはn回回転鏡映軸(回転後に回転軸に垂直な鏡映操作を行う)だけを持つ対称性である。

液晶においてポピュラーに出現する記号はCとDである。通常の固体物理の教科書においては、 C_n と D_n のnの値としては1、2、3、4、6のいずれかのみとなる。それは、これ以外の回転対称性を持つ系は2次元以上の重心の周期構造とは両立しないためである。それ故、液晶のように並進対称性が通常の意味では存在しない場合には前提が異なっており、通常は考えにいていない、5回や7回以上の回転対称性を示すような状況が出現しても原理的には問題はない。そうすると、考えなければいけない対称性は、ほぼ無限個になってしまうことになる。幸いなことに、液晶状態でポピュラーに出てくるnの値は1、2もしくは無限大(∞)である。nの値として ∞ を用いた C_∞ や D_∞ という記号は、固体物理や化学の教科書には出現しないが、液晶関連の文献にはしばしば見られるものである。

1.4.3 ネマチック液晶の対称性

ネマチック液晶の対称性は実質的には非常に限られており、ほとんど全てのN液晶の対称性は $D_{\infty h}$ である。それ以外では、 $C_{\infty v}$ の対称性をもった系と D_{2h} の対称性を持った系が近年になって存在が見いだされつつある程度である。もちろん、 D_{3h} より高い回転対称性を持つ場合には、誘電率や屈折率などは回転軸回りで等方的に見えるので、 $D_{\infty h}$ の対称性を持つと思われる液晶の中に、実際には異なる対称性を持つ系が存在しないとは断言できない。しかし、分子自体の対称性を考えると、まず存在しないと考えて間違いはない。そこで、対称性の可能性には、これ以上は深入りをしないで、現実にある系に目を移して、詳細に調べてみることにしよう。

1.4.4 $D_{\infty h}$ 系

通常のネマチック液晶の対称性は $D_{\infty h}$ である。これは、ある軸が無限回の回転軸(任意の回転を行っても、系の性質は不変である)と、それに垂直

h

図 1.9: $D_{\infty h}$ 対称性を持つ物質のイメージ。円筒や紡錘形を考えればよい。

h

図 1.10: 個々の液晶分子と配向ベクトル n

な無限個の 2 回回転軸を持ち、さらに無限回回転軸に垂直な鏡映面を持つ対称性である。このような対称性を有する立体図形の代表は円筒であり（図 1.9）、 $D_{\infty h}$ も円筒対称性と呼ばれることがある。

ネマチック液晶となる分子の一例は図 1.8 に示したように対称性が極めて低いものである。 $D_{\infty h}$ と C_1 という 2 つの対称性の間には大きな隔たりがある。個々の C_1 という低い対称性の分子が集まって系の対称性が $D_{\infty h}$ 程度まで高くなるためには、分子の集合状態にいくつかの制限が存在しなければならない。先ず第 1 に D_{∞} 軸に対して、CN 基が正の方向に向いた分子と負の方向に向いた分子が同数でなければならない（系の中の分子の数は偶数個であると仮定しよう。この仮定が正しい確率は $1/2$ でしかないが、アボガドロ数個程度の分子が集まった状態では、仮定が破れたところでたいした影響はない）。もし、CN 基の向き方にバイアスがあると系は D および h の対称性を保つことが出来ずに C_{∞} 系になってしまう。次に無限回回転軸が存在するためには、分子のベンゼン環平面の方向に秩序があってはならない。短距離では、隣り合うベンゼン環の方向に相関があり、2 軸性となっているという報告はある。これは、しかしながら、液体状態のベンゼンなどでも出現しうる秩序でしかない。ここで問題となるのはあくまでも長距離の秩序であり、ネマチック液晶においては、ベンゼン環の向きを定めるような 2 軸性の長距離秩序が存在してはいけけない。空間的・時間的にベンゼン環平面やアルキル鎖の傾き方向などはランダムに分布しているのである。

分子のアップダウンが同確率で、ベンゼン環の方向の長距離秩序がないという 2 つの条件を満たした上で、系にアボガドロ数程度の分子が含まれる時に、平均して系の対称性は $D_{\infty h}$ となることが期待出来る。もちろん、ある瞬間の系全体のスナップショットをとれば、少なくとも局所的にはその対称性は C_1 でしかないかもしれない。しかし、十分な大きさを持つ系の屈折率や誘電率などの巨視的な物性値に対して、系の対称性は $D_{\infty h}$ であるように振る舞うはずである。巨視的な系の回転軸方向は個々の液晶分子の配向の平均方向となっている。この方向を示すベクトルを配向ベクトル（ダイレクタ・ディレクタ）とよび通常は n で表記する（図 1.10）。系は n 方向に垂直な 2 回回転軸を有しているので、 n は 2 回回転操作に対して符号を変えない必要がある。すなわち、 $n = -n$ である。この対称性の系は非極性であり自発分極を持つことはあり得ない。また通常の意味での光第 2 高調波発生に対しても不活性である。

1.4.5 $C_{\infty v}$ 系

もし、ネマチック液晶状態において、分子の頭方向と足方向の等価性が破れると、系の対称性は $D_{\infty h}$ から $C_{\infty v}$ に低下する。もはや ∞ 軸に垂直な鏡映面や2回回転軸はなく、分子は配向方向に対して極性を持ちうる。この系は極性ネマチック相として知られている。

極性ネマチック相においては配向ベクトルの $n = -n$ という関係は成立しないことに注意すべきである。このことは、極性ネマチック液晶に出現する欠陥の種類は通常のネマチック液晶に出現する欠陥の種類とは異なることを示唆している。

低分子棒状液晶から構成される系は、現在知られている限りでは通常のネマチック相となり極性ネマチック相となる物質は発見されていない。しかし、一部の高分子液晶において、条件が満たされれば極性ネマチック相が発現する可能性が指摘され光第2高調波発生実験などから存在が確認されている。

1.4.6 D_{2h} 系

もし分子の平面性が高く分子間の相互作用が強ければ分子長軸方向だけではなく、長軸と垂直な方向にも長距離秩序が出現する可能性がある。秩序が生じると系の対称性は $D_{\infty h}$ から D_{2h} に低下する。この対称性を持つシステムは2軸性ネマチック液晶と呼ばれている。2軸性ネマチック液晶は長年に渡って存在可能性が追求されていたが、近年になって高分子液晶で欠陥の様相から2軸性ネマチックになっているのではないかという指摘がされたものがある。低分子液晶に関しては20世紀中には存在が確認されなかった。

1.4.7 その他の対称性の系

現在までに存在が確認されているネマチック系液晶は上述した $D_{\infty h}$ (普通のネマチック相)、 $C_{\infty v}$ (極性ネマチック相)、 D_{2h} (2軸性ネマチック相)のみである。この3種類以外に存在の可能性が考えられる系として C_{2v} 、 C_1 が考えられる。これらはいずれも2軸性極性ネマチック液晶となる。 C_{2v} 系に関しては、高分子である程度平面性を有するものの中から将来的に発見される可能性があると思う。一方、分子長軸に垂直な方向でも極性が存在する C_1 系に関しては、その方向で極性をそろえる相互作用が現状では指摘されておらず偶発的に発見される以外には見いだされることはないかもしれない。いずれにせよ、発見は困難であると予想している。

D_{2h} 以外に D_{3h} や D_{4h} 系の存在は可能であろうか。合成化学者は常に予想外のものを作り出すことに使命を感じているので、あるいは将来的にはこれらの巨視的な対称性を有する分子が合成されてしまうかもしれない。しかし、そのためには分子単体が非常に強い3回回転対称性や4回回転対称性を

h

図 1.11: 注目している軸回りの分子配向

持つようにしなければならず、通常の棒状液晶では困難であるように思える。また、そのような系が出来ても、巨視的な光学的性質は $D_{\infty h}$ 系と変わらないので確認は困難であろう。

1.4.8 分子の掌性の導入と系の対称性低下

ここまでの議論で示した系はすべて鏡映面を有していた。もし、液晶を構成する分子に不斉炭素が含まれていて液晶分子が掌性を持っている場合には鏡映面は消滅し、通常のネマチック液晶の対称性も $D_{\infty h}$ から D_{∞} へと低下する。この、一見ささいな対称性の低下が何をもたらすかを調べてみよう。

まず、系のなかのある一つの分子と、そこを通る D_{∞} 軸に着目することにしよう。分子が鏡映面を持ち、回転軸に垂直な鏡映面が存在している限りは、軸の周辺の分子は鏡映面に垂直な方向を向いている必要があり結果的に注目している分子と同じ方向を向いていなければならない。しかし、分子に鏡映面がなく、回転軸に垂直な鏡映面も存在しなくなると、 D_{∞} 軸を保ったままで軸回りの分子が軸に平行な方向から傾く変形が可能となる。具体的には軸から軸外の分子へ垂線を引き、そして、軸からの距離に比例した角度だけ垂線を軸として同一方向に回転しても注目している軸は D_{∞} 軸であり続ける(図 1.11)。

ここで、分子が軸からの距離に比例して回転することに根拠がないと感じられるかもしれない。しかし、分子が掌性を持っている場合には分子間のポテンシャルに非対角項が存在し、隣接する分子間には僅かかもしれないが、ねじれ構造を作る力が作用する。比例定数の値は定かではないが、軸からの距離に比例した回転角というのは無理のない仮定である。

ここまでの話では1本の回転軸とその軸上にある分子を特別視していた。しかし、実際の系において特定の場所の分子のみを特別視する理由は一切ない。従って、図 1.11 において軸からある距離だけ離れて横倒しになった分子に改めて注目すると、この分子を軸とした場合にも最初の話と同様に軸からの距離に応じた相対的な分子方向の回転が生じるべきであろう。試みに、図 1.12 に最初の軸による分子の回転と、2番目に注目した分子回りによる分子の回転を重ねて表記した。図から明らかなように空間の同じ場所で分子の方向が異なってしまう。特別な軸を仮定した議論はこの点で破綻しているのである。

掌性を持つ分子から構成される実際の液晶では、破綻を2つの戦略により回避している。一つは特別な軸の存在を諦めて、もう少し慎ましい分子の回転で満足するものである。具体的には先にのべた軸に関して X 方向では分子

h

図 1.12: 最初の軸による分子の回転と 2 番目に着目した分子回りの分子の回転の重ね書き

の回転は行すが Y 方向はまったく回転しないで分子の方向は不変に保っておく。これは、分子のねじれを作り出す相互作用からすれば譲歩なのであるが、こうすると巨視的に矛盾することなく X 軸回りに配向ベクトルの方向が連続的に回っていくような巨視的構造を作ることができる。この状態はネマチック液晶の変形であるが、配向ベクトルのねじれ構造由来の特徴ある光学的性質が発現する。この効果を巧みに用いたのが液晶温度計である。この液晶相はコレステロールの誘導体において最初に発見された。コレステロール誘導体の液晶は液晶状態で粘性が高く、普通のネマチック液晶とは異なった印象を与えるものでもある。それ故か、この液晶状態はコレステリック液晶 (Ch) と名付けられた。現在では熱力学的にはネマチック液晶でしかないことからカイラル (キラル) ネマチック相 N^* と呼ばれることが多い。

X 軸回りにねじれ構造が生じた結果、 N^* 液晶の対称性は D_2 に低下する。それ故に、厳密には個々の分子の長軸回りの D_∞ 回転対称性は D_2 となっているはずである。つまり厳密には N^* 液晶の対称性は局所的にも D_2 であり、系 (ねじれ構造とは別に) は 2 軸性を持つことになる。実際にはらせんの周期は分子サイズに比べて遙かに大きく、局所的な 2 軸性の程度は無視できるほど弱い。 N^* 相でも局所的には 1 軸性の対称性を持つ系として扱ってまったく問題ない。

破綻を回避する 2 番目の方法は分子のねじれ力を優先して分子配向に生じる矛盾を欠陥により緩和するものである。その結果、巨視的には欠陥が 3 次元的に入り組んだ構造が出現することになる。入り組み方が周期的なものはコレステリックブルー相として知られる状態である。ブルー相の名の由来は偏光顕微鏡下でこの相 (の初期に研究されたもの) が美しい青色に見えることである。欠陥線の周期構造の形態により複数のブルー相があることが知られている。ブルー相が出現するためには分子のねじれ力が強く、欠陥などに伴うエネルギーの不利益が小さいことが必要である。ねじれ力は分子に固有の性質であるが欠陥に伴うエネルギーには温度依存性があり、通常の液体からコレステリック相への転移点近傍で小さくなるので、ブルー相はコレステリック相の高温側で等方相の直下に観察される。一方、欠陥線の構造に周期性がないものはスポンジ相的なものとなる (コレステリックで見付かっているかは知らない)。こちら、基本的には強いねじれ力と弱い弾性定数が出現の条件である。