

Skyrmionen**

Claudia Felser*

Chiraler Magnetismus · Magnetismus · Spintronik · Topologie

Seit kurzem findet das Konzept der Topologie ein enormes Interesse in den Festkörperswissenschaften. Neue Quanteneigenschaften wie topologische Isolatoren und Skyrmionen wurden mithilfe des Topologie-Konzepts und ausgehend von theoretischen Überlegungen entworfen. Das bekannteste Beispiel für unterschiedliche Topologien sind Torus und Kugel, zwei Objekte, die nicht durch eine stetige Operation ineinander überführt werden können. Torus und Kugel gehören unterschiedlichen topologischen Gattungen an. In der Chemie begegnet uns die Topologie im Zusammenhang mit der Händigkeit chiraler Moleküle. Ein Paar spiegelbildlicher Enantiomere – ein „rechtshändiges“ und ein „linkshändiges“ Molekül – kann nicht zur Deckung gebracht werden. Das faszinierende Phänomen der Chiralität wurde kürzlich auch in kondensierter Materie gefunden, und zwar in magnetischen Materialien mit nicht-zentrosymmetrischen Strukturen und auf der Oberfläche topologischer Isolatoren. Topologische Isolatoren sind Materialien, die im Festkörpervolumen isolierend oder halbleitend sind, auf der Oberfläche oder an Kanten aber metallisches Verhalten aufgrund geschützter chiraler Spinströme zeigen.^[1] Die geschützten Oberflächenströme sind ein Resultat der elektronischen Struktur im reziproken Raum. Skyrmionen sind topologische Teilchen im Realraum; es sind magnetische schraubenartige Nanostrukturen (siehe Abbildung 1), die durch Neutronenbeugung^[2] und Lorentz-Mikroskopie^[3] direkt beobachtbar sind. Ganz analog zum Realraum-Beispiel eines Torus und eines Möbius-Bandes lassen sich auch zwei unterschiedliche topologische Quantenzustände nicht ineinander überführen; sie werden folglich koexistieren. Beide Konzepte – topologische Isolatoren und Skyrmionen – sind für Festkörperchemiker und Materialwissenschaftler sehr interessant, weil neue Verbindungen und qualitativ hochwertige Einkristalle benötigt werden, um das volle Potenzial dieser Materialklasse ausschöpfen zu können. Was beide Klassen besonders spannend macht, ist die Tatsache, dass sie theoretisch^[4–6] und durch chemische Intuition vorhersagbar sind, was die Identifizierung neuer Kandidaten erleichtert.^[7]

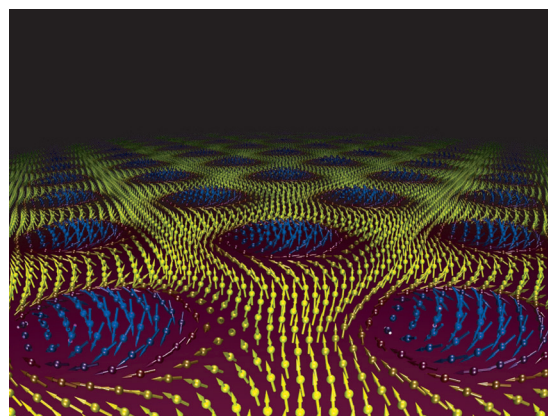


Abbildung 1. Schematische Darstellung eines Skyrmionengitters. Die Pfeile geben die Magnetisierungsrichtung an. Skyrmionen sind topologische Teilchen (magnetische schraubenartige Nanostrukturen im Realraum) und sehr viel komplexer als die klassischen magnetischen Anordnungen (die kollinearen magnetischen Wechselwirkungen beim Ferro-, Ferri- und Antiferromagnetismus). Aufgrund der Topologie des Quantenzustands können die chiralen magnetischen Nanostrukturen nicht durch graduelle Rotationen des Spins verschwinden. (Bildnachweis: Christian Pfleiderer.)

Die Geschichte der Skyrmionen reicht bis in die 1950er Jahre zurück, als Heisenberg und Mitarbeiter (erfolglos) versuchten, die Existenz abzählbarer Teilchen in kontinuierlichen Feldern innerhalb einer allgemeinen Feldtheorie von Elementarteilchen zu erklären. Dieser Ansatz führte zu der Annahme, dass partikelähnliche Konfigurationen in nichtlinearen Feldern nicht stabil sind. Später zeigte Tony Skyrme, dass bestimmte Kernteilchen wie Neutronen und Protonen (Fermionen) als lokalisierte Zustände beschrieben werden können, die als Skyrmionen bezeichnet wurden.^[8] In der Folge spielten Skyrmionen eine wichtige Rolle in verschiedenen Wissenschaftsfeldern, z.B. in der Kernphysik, bei Quanten-Hall-Systemen, Flüssigkristallen und ultrakalten Atomen. Bis 2006 glaubte man jedoch, Skyrmionen wären Nichtgleichgewichtsteilchen, die sich ohne ein starkes externes Feld nicht spontan bilden könnten. Pfleiderer und Mitarbeiter widerlegten diese Annahme. Sie erbrachten durch Kleinwinkel-Neutronenbeugung (SANS) den erstmaligen Beweis für die Existenz eines Skyrmionengitters in der chiralen Phase (A-Phase) der Übergangsmetallverbindung MnSi ^[2] und bestätigten damit eine theoretische Vorhersage durch Rößler et al.^[5] Das Neutronenbeugungsdiagramm ei-

[*] Prof. C. Felser
Max-Planck-Institut für Chemische Physik fester Stoffe
Nöthnitzer Straße 40, 01187 Dresden (Deutschland)
E-Mail: felser@cpfs.mpg.de
Homepage: <http://www.superconductivity.de>

[**] Ich danke Christian Pfleiderer, Jürgen Kübler und Gerhard Fecher für hilfreiche Diskussionen sowie Siham Ouadi für die Strukturabbildungen.

nes Einkristalls in einem schwachen Magnetfeld zeigt ein hexagonales Muster, das nicht von der Kristallstruktur verursacht wird. Vielmehr ist dieses hexagonale Muster, senkrecht zum angelegten Feld, das Resultat der chiralen magnetischen Anordnung der Skyrmionen.^[2]

Was sind Skyrmionen und warum sind sie so stabil? Gewöhnliche magnetische Materialien zeigen einen kollinearen Magnetismus, wobei die magnetischen Momente entlang einer Achse angeordnet sind und ferro-, ferri- oder antiferromagnetische Wechselwirkungen eingehen. Die nicht-kollineare magnetische Struktur der Skyrmionen ist weitaus komplexer (siehe Abbildung 1). Die magnetischen Momente zeigen in das Zentrum der Nanostruktur, ähnlich wie bei wirbelartigen Strukturen, wie sie uns in der Festkörperphysik häufig begegnen (z. B. bei Typ-II-Supraleitern). In Skyrmionensystemen sind die chiralen magnetischen Nanostrukturen typischerweise 10 bis 100 nm groß und topologisch geschützt. Das Skyrmionengitter ist aus dem gleichen Grund stabil, aus dem ein Möbius-Ring nicht durch eine stetige Operation in einen Torus oder ein „rechtshändiges“ in ein „linkshändiges“ Molekül überführt werden kann. Die Wirbel mit „rechts-händiger“ Chiralität können nicht in „linkshändige“ Wirbel gestreut werden, ohne dabei die Spins vieler Atome gleichzeitig zu ändern. Topologisch stabile Knoten zwischen den Wirbeln entsprechen den Atomen in einem Kristallgitter. Die topologischen Eigenschaften der Skyrmionen sind die Chiralität (Skyrmionenzahl ± 1) und die Windungszahl (0 für einen Torus und 1 für ein Möbius-Band).

In welchen Materialien findet man diese chiralen magnetischen Bündel, die Skyrmionen? Die Theorie sagt voraus, dass diese topologischen magnetischen Strukturen nur in nicht-zentrosymmetrischen Strukturen vorkommen. Die Kristallstruktur des Prototyps, MnSi, ist die kubische B20-Struktur mit der chiralen Raumgruppe $P2_13$.^[9] MnSi zeigt ein komplexes magnetisches Phasendiagramm (Abbildung 2), das für Skyrmionensysteme repräsentativ ist. MnSi ist kein „normaler“ starker Ferromagnet: Die Magnetisierung „spürt“ die Kristallstruktur, die eine Schraubenachse beinhaltet, über die Spin-Bahn-Kopplung. MnSi zeigt bei Umgebungsdruck und im Nullfeld einen magnetischen Phasenübergang unterhalb von 29.5 K (der Curie-Übergangstemperatur, T_C). Die magnetische Struktur von MnSi ist die eines helikalen Magneten, in dem die Spins entlang der kubischen Raumdiagonale $\langle 111 \rangle$ präzessieren. Die Magnetisierung ist in der Richtung senkrecht zur Helixachse einheitlich. Die Rotation der Spins zeigt eine Periodizität von ungefähr 20 nm in MnSi,^[2] was groß ist im Vergleich zur Gitterkonstanten von 4.56 Å. Die Skyrmionenstruktur (oder A-Phase) bildet sich knapp unterhalb T_C aus, wenn das angelegte Feld über 100 mT ansteigt.^[2] In der Skyrmionenphase sind die Wirbel losgelöst von der Kristallachse und rotieren in der Richtung des angelegten Magnetfeldes. Die langreichweitigen helikalen Modulationen, eine Überlagerung von drei Spiralen, die in einem Winkel von 120° zwischen jeder Spirale angeordnet sind, verursachen das beobachtete hexagonale Beugungsmuster.

Skyrmionen wurden in metallischen sowie auch in isolierenden Verbindungen gefunden; es scheint, als käme es nur auf die Symmetrie an. Neben MnSi wurden die isostruktu-

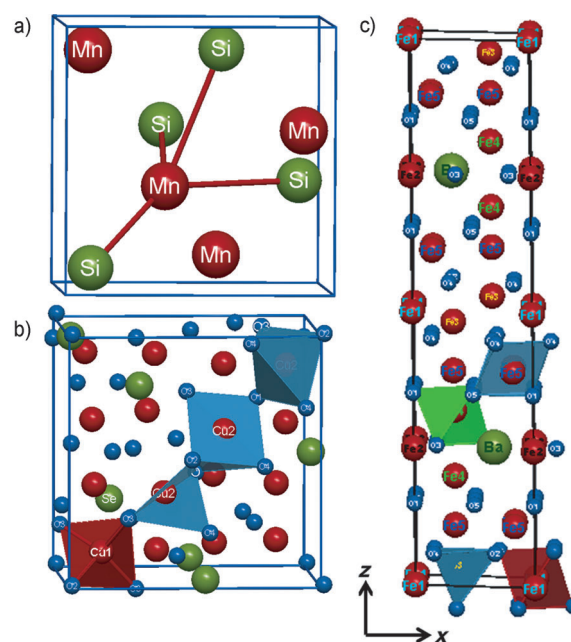


Abbildung 2. Kristallstrukturen von Skyrmionensystemen: a) die nicht-zentrosymmetrischen Strukturen von a) MnSi und b) Cu_2OSeO_3 , die zwei nichtäquivalente Cu^{2+} -Zentren mit unterschiedlicher Sauerstoff-Koordination aufweisen, und c) das zentrosymmetrische hexagonale Bariumferrit $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$.

rellen metallischen Phasen $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$ ^[3,10] und FeGe ^[11] sowie der isolierende chirale Magnet Cu_2OSeO_3 ^[12] als Skyrmionensysteme identifiziert. Tokura und Mitarbeiter verwendeten eine Realraummethode, die Lorentz-Transmissionselektronenmikroskopie, um Skyrmionen sowohl in dünnen Filmen als auch in Einkristallen nachzuweisen.^[3,10–12] Die Skyrmionen in isolierendem Cu_2OSeO_3 wurden durch elektrische Polarisierung induziert. Die magnetoelektrische Kopplung könnte die Manipulation des Skyrmions durch ein externes elektrisches Feld ohne Verluste aufgrund Joule'scher Erwärmung ermöglichen.^[12] Chemiker und Materialwissenschaftler wissen, dass nicht-zentrosymmetrische Kristallklassen eine Vielzahl physikalisch und technologisch wichtiger Eigenschaften wie Piezoelektrizität, Ferroelektrizität, Pyroelektrizität und nichtlineares optisches Verhalten aufweisen können.^[13] Die Kombination dieser Eigenschaften mit helikalem Magnetismus in nicht-zentrosymmetrischen Verbindungen bietet Perspektiven für Materialien mit neuen multifunktionalen Eigenschaften.

Röbber et al. haben vorausgesagt, dass Skyrmionengitter als Grundzustände in allen Strukturen existieren könnten, die keine Inversionssymmetrie aufweisen. Skyrmionen sollten daher auch auf Oberflächen und in dünnen Filmen beobachtbar sein.^[5] Heinze und Mitarbeitern gelang es, diese theoretische Vorhersage experimentell zu realisieren: Sie berichteten über Skyrmionen in einer einatomar dünnen Fe-Schicht auf Ir(111).^[14] Verantwortlich für die Bildung dieser neuen magnetischen Quantenphase in einem magnetischen dünnen Film^[11] (in einem externen Feld entlang einer Normalrichtung zum Film), sind die gebrochensymmetrische Translationssymmetrie und die Formanisotropie. Das beobachtete

Wirbelgitter ist topologisch geschützt. Heinze et al. wendeten spinpolarisierte Rastertunnelmikroskopie an, um die nicht-kollineare Spintextur im Realraum auf der atomaren Skala direkt abzubilden. Wie in MnSi ist die beobachtete Struktur inkomensurabel mit dem Atomgitter. Im Allgemeinen hängt die Stabilität der Skyrmionen von den Abmessungen des Systems ab; im Phasendiagramm der Dünnschichtproben von $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}^{[10]}$ sind Skyrmionen über einen breiten Bereich von Temperaturen und Magnetfeldern stabil (siehe Abbildung 3), während in Bulk-MnSi der Stabilitätsbereich

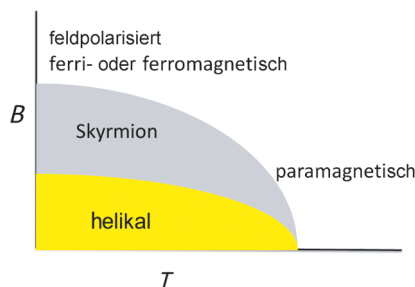


Abbildung 3. Magnetisches Phasendiagramm einer Verbindung mit Skyrmionengitter als Grundzustand. Für $B=0$ stellt sich unterhalb einer kritischen Temperatur eine helimagnetische Ordnung ein (gelber Bereich). Oberhalb einer kritischen Feldstärke bricht die helikale Ordnung zusammen; in dünnen Filmen werden Skyrmionenphasen in mittelstarken Magnetfeldern und bei niedrigem T beobachtet (grauer Bereich). Starke Magnetfelder induzieren eine kollineare Wechselwirkung, und bei hohen Temperaturen wird das System paramagnetisch.

der Skyrmionen sehr viel kleiner ist.^[2] Aus diesen Ergebnissen wurde gefolgert, dass Skyrmionen in einer großen Zahl von Dünnschichtsystemen vorkommen müssten.

Die von Tokura und Mitarbeitern gefundenen Skyrmionensysteme erinnerten an Magnetblasen, und die Autoren begannen daher, die magnetische Struktur einer zentrosymmetrischen Verbindung (Scandium-dotiertes M-Hexaferri vom M-Typ) zu untersuchen.^[15] Magnetblasen in ferromagnetischen dünnen Filmen wurden in den 1970er Jahren für Anwendungen in der Datenspeicherung erforscht, allerdings konnte der Magnetblasenspeicher nie mit Festplattenlaufwerken konkurrieren. Ideale Materialien für Magnetblasenspeicher waren dünne Filme aus magnetischem Granat, Magnetblasen wurden auch in uniaxialen Ferromagneten und Filmen amorpher Legierungen beobachtet. Mit Blick auf das Material sind das Verhältnis von magnetischer Anisotropie zu magnetostatischer Energie sowie die Filmdicke wichtige Faktoren für die Entstehung der Magnetblasen. Da Magnetblasen und Skyrmionen gemeinsame Signaturen aufweisen, war es nicht überraschend, dass Tokura und Mitarbeiter die topologischen Eigenschaften des multiferroischen hexagonalen Bariumferri untersuchten, das eine abstimmbare magnetische Anisotropie aufweist. Überraschenderweise fanden die Autoren sogar noch komplexere magnetische Strukturen bei Raumtemperatur, als man für nicht-zentrosymmetrische Skyrmionensysteme und Helimagnete hätte erwarten sollen.^[15] Die beobachteten Spinstrukturen sind allerdings verschiedenen Ursprungs; langreichweitige magne-

todipolare Kräfte in einem ferromagnetischen dünnen Film sind möglicherweise der Ursprung der Skyrmionen, wie Yu et al. in Lit. [15] im Detail diskutieren.

Was ist der Ursprung dieses neuen topologischen Skyrmionenzustands? Der helikale Grundzustand des Skyrmionensystems entsteht als ein Resultat aus der Konkurrenz zwischen ferromagnetischem Austausch oder der sogenannten Dzyaloshinsky-Moriya (DM)-Wechselwirkung.^[16,17] Wenn die Kopplung zwischen dem Spin und dem Bahndrehmoment (Spin-Bahn-Kopplung, SOC) stark ist, wie z.B. in Verbindungen von Elementen hoher Kernladung, spielen relativistische Effekte eine wichtige Rolle. Statt der Schrödinger-Gleichung muss dann die vollrelativistische Dirac-Gleichung gelöst werden. In der Quantenfeldtheorie taucht ein spezieller Term für diese nicht-zentrosymmetrischen Strukturen auf, der zu einem antisymmetrischen Spinaustauschbeitrag führt und es ermöglicht, sogar in Verbindungen leichter Elemente SOC-Effekte zu beobachten. Die DM-Wechselwirkung entsteht aus der Spin-Bahn-Streuung von Elektronen in Systemen ohne Inversionssymmetrie und trägt zur Stabilisierung einer helikalen Spintextur mit fixierter Händigkeit bei. Die Skyrmionen treten in einem schmalen Temperatur- und Magnetfeldfenster auf. Ein kleines externes Magnetfeld erweckt die Skyrmionen zum Leben. Das Fehlen einer Inversionssymmetrie in MnSi und die resultierende DM-Wechselwirkung erzeugen ein langsames Rotieren der magnetischen Strukturen, sodass die magnetischen und atomaren Strukturen entkoppeln. Die beobachtete hexagonale Symmetrie der Skyrmionen ist im Einklang mit der Überlagerung dreier Spiralen in einem Winkel von 120° und senkrecht zum anliegenden Magnetfeld. Oberhalb 550 mT ist die Magnetisierung vollständig mit dem Feld ausgerichtet, und MnSi wird ferrimagnetisch.

Wie können wir Skyrmionen identifizieren? Ein erster Hinweis ist das Vorhandensein einer nicht-kollinearen magnetischen Anordnung in einer Verbindung mit nicht-zentrosymmetrischer Kristallstruktur. Eine nicht-kollineare magnetische Struktur kann z.B. durch Neutronenbeugung identifiziert werden. Die helikale A-Phase in MnSi wurde durch Messungen der spezifischen Wärme und Suszeptibilitätsmessungen ermittelt. Realraummethoden – spinpolarisierte Rastertunnelmikroskopie, Magnetkraftmikroskopie, Raster-Hall-Mikroskopie und Lorentz-Transmissionselektronenmikroskopie – und die Reziprokrummethode der Kleinwinkel-Neutronenbeugung können zur Untersuchung des Skyrmionengitters eingesetzt werden. Allerdings sind diese Methoden nicht jedermann zugänglich. Glücklicherweise lässt sich die Signatur des topologischen Verhaltens auch durch Transportmessungen identifizieren. Ein charakteristischer zusätzlicher Beitrag zum Hall-Effekt – der topologische Hall-Effekt – findet sich in Skyrmionensystemen.^[18,19] Der topologische Hall-Effekt ist auf die A-Phase beschränkt^[18] und tritt zusätzlich zum normalen Hall-Effekt, der proportional zum angelegten Magnetfeld ist, und zum anomalen Hall-Effekt (AHE), der mit den ferromagnetischen Komponenten der Magnetisierung skaliert, auf. Unter Druck wurde der topologische Hall-Effekt in einem sehr viel größeren Temperatur- und Magnetfeldbereich beobachtet, wahrscheinlich aufgrund dynamischer Fluktuationen.^[19] Das

Vorzeichen und der Betrag sind in guter Übereinstimmung mit den durch Berechnungen von Berry-Krümmungen vorhergesagten Werten.^[19] Die Berry-Phasen spiegeln die Chiralität und Windungszahl der Knoten in Skyrmionen wie auch in topologischen Isolatoren wider.

Sind technologische Anwendungen von Skyrmionen vorstellbar? Wie oben erwähnt, sind Skyrmionen topologisch äquivalent zu Magnetblasen, die als Nanostrukturen für die Datenspeicherung diskutiert worden sind. Skyrmionen könnten enorme Auswirkungen auf zukünftige Spintronik-Anwendungen haben. In Schreibköpfen von Festplatten, die auf dem GMR-Effekt beruhen (GMR: Riesenmagnetwiderstand), steuert die Magnetisierung den Magnetwiderstand (elektrischen Strom). Die moderne Spintronik nutzt den komplementären Prozess: Ein elektrischer Strom manipuliert magnetische Strukturen. Die typischen Ströme sind gegenwärtig noch zu hoch ($> 10^{11} \text{ A m}^{-2}$). Für STT-MRAM-Speicher („spin transfer torque based magnetic random access memory“) sind daher Skyrmionen in magnetischen Systemen mit Übergangstemperaturen oberhalb der Raumtemperatur, wie FeCoSi und FeGe, und in magnetischen dünnen Filmen von großem Interesse. Skyrmionen, die mit Stromdichten von nur 10^6 A m^{-2} und kleinen Magnetfeldern im mT-Bereich^[20] manipuliert werden können, eröffnen neue Perspektiven für die MRAM-Forschung, aber auch für Racetrack-Speicher. Ein Racetrack-Speicher (entdeckt von Parkin et al., IBM),^[22] bei dem magnetische Domänengrenzen durch einen elektrischen Strom verschoben werden, lässt sich mit einem niederdimensionalen Magnetblasenspeicher vergleichen. Auch hier könnten kleine Skyrmionen einen Einfluss auf die Verringerung des Energieverbrauchs haben. Eine andere Richtung der Spintronik ist die Verwendung und Manipulation reiner Spinströme, d. h. von Strömen ohne Ladungstransport. Skyrmionen sind zirkulierende dissipationsfreie Spinströme.^[21] Für multiferroische Skyrmionenmaterialien stehen multifunktionelle Anwendungen in Aussicht; die elektrische Steuerung der magnetischen Chiralität könnte die Manipulation von Skyrmionen durch ein externes elektrisches Feld ohne Verluste aufgrund von Joule'scher Erwärmung ermöglichen.^[12]

Eingegangen am 31. August 2012

Online veröffentlicht am 2. Januar 2013

- [1] X. L. Qi, S.-C. Zhang, *Phys. Today* **2010**, 63, 33.
- [2] S. Mühlbauer, B. Binz, F. Jonietz, C. Pfleiderer, A. Rosch, A. Neubauer, R. Georgii, P. Böni, *Science* **2009**, 323, 915.
- [3] X. Z. Yu, Y. Onose, N. Kanazawa, J. H. Park, J. H. Han, Y. Matsui, N. Nagaosa, Y. Tokura, *Nature* **2010**, 465, 901.
- [4] A. N. Bogdanov, D. A. Yablonskii, *Sov. Phys. JETP* **1989**, 68, 101.
- [5] U. K. Röbber, A. N. Bogdanov, C. Pfleiderer, *Nature* **2006**, 442, 797.
- [6] C. L. Kane, E. J. Mele, *Phys. Rev. Lett.* **2005**, 95, 146802; B. A. Bernevig, S. C. Zhang, *Phys. Rev. Lett.* **2006**, 96, 106802.
- [7] L. Müchler, H. J. Zhang, S. Chadov, B. Yan, F. Casper, J. Kübler, S. C. Zhang, C. Felser, *Angew. Chem.* **2012**, 124, 7333; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 7221.
- [8] T. H. R. Skyrme, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **1961**, 260, 127.
- [9] B. Borén, *Ark. Kemi Mineral. Geol.* **1934**, 11A, 10.
- [10] W. Münzer, A. Neubauer, T. Adams, S. Mühlbauer, C. Franz, F. Jonietz, R. Georgii, P. Böni, B. Pedersen, M. Schmidt, A. Rosch, C. Pfleiderer, *Phys. Rev. B* **2010**, 81, 041203.
- [11] X. Z. Yu, N. Kanazawa, Y. Onose, K. Kimoto, W. Z. Zhang, S. Ishiwata, Y. Matsui, Y. Tokura, *Nat. Mater.* **2011**, 10, 106.
- [12] S. Seki, X. Z. Yu, S. Ishiwata, Y. Tokura, *Science* **2012**, 336, 198.
- [13] K. M. Ok, E. O. Chi, P. S. Halasyamani, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, 35, 710.
- [14] S. Heinze, K. von Bergmann, M. Menzel, J. Brede, A. Kubetzka, R. Wiesendanger, G. Bihlmayer, S. Blügel, *Nat. Phys.* **2011**, 7, 713.
- [15] X. Z. Yu, M. Mostovoy, Y. Tokunaga, W. Zhang, K. Kimoto, Y. Matsui, Y. Kaneko, N. Nagaosa, Y. Tokura, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2012**, 109, 8856.
- [16] I. Dzyaloshinsky, *J. Phys. Chem. Solids* **1958**, 4, 241.
- [17] T. Moriya, *Phys. Rev.* **1960**, 120, 91.
- [18] A. Neubauer, C. Pfleiderer, B. Binz, A. Rosch, R. Ritz, P. G. Niklowitz, P. Böni, *Phys. Rev. Lett.* **2009**, 102, 186602.
- [19] M. Lee, W. Kang, Y. Onose, Y. Tokura, N. P. Ong, *Phys. Rev. Lett.* **2009**, 102, 186601.
- [20] T. Schulz, R. Ritz, A. Bauer, M. Halder, M. Wagner, C. Franz, C. Pfleiderer, K. Everschor, M. Garst, A. Rosch, *Nat. Phys.* **2012**, 8, 301.
- [21] F. Jonietz, S. Mühlbauer, C. Pfleiderer, A. Neubauer, W. Münzer, A. Bauer, T. Adams, R. Georgii, P. Böni, R. A. Duine, K. Everschor, M. Garst, A. Rosch, *Science* **2010**, 330, 1648.
- [22] S. S. P. Parkin, M. Hayashi, L. Thomas, *Science* **2008**, 320, 190.