

Markov, ¿la solución al problema del enriquecimiento del ozono?

José Brenes André ¹

Resumen

Las concentraciones de los diferentes isótopos de ozono encontradas experimentalmente, tanto en el laboratorio como en la atmósfera, suelen ser diferentes a las esperadas con base en la mecánica estadística. Contrariamente a los diversos modos en que se ha tratado de explicar tal diferencia, aquí se propone una manera que no solo toma en cuenta las 18 isotópicamente posibles moléculas de ozono, sino que explícitamente no depende del mecanismo de formación de ese gas. Tal mecanismo puede ser igualmente aplicado a los otros casos, tales como el de CO₂ en que se detecta una desviación similar.

Antecedentes

Desde hace varios años se sabe que la composición isotópica del ozono, en la atmósfera [Mauersberger, 1981; Krankowsky et al, 1995], en medidas efectuadas con equipo en tierra [Meier, A. and J. Nottholt, 1996], y en experimentos de laboratorio [Heidenreich and

Thiemens, 1983; Thiemens and Heidenreich, 1983; Thiemens and Jackson, 1990; Morton et al, 1990, Mauersberg, 1993] no concuerda con los valores que se esperarían de consideraciones derivadas exclusivamente de las leyes de la estadística molecular. Tal desviación, dado que es hacia el lado del exceso, por lo general, se conoce como enriquecimiento del ozono. Tal enriquecimiento se cuantifica mediante la fórmula:

$$e = \left(\frac{({}^{16}\text{O}_3/{}^{18}\text{O}_3)_{\text{obs}}}{({}^{16}\text{O}_3/{}^{18}\text{O}_3)_{\text{ref}}} - 1 \right) * 100 \quad (1)$$

donde el suscrito "obs" significa que se utilizan valores medidos, en tanto que el suscrito "ref" indica que se deben emplear los valores predichos por la mecánica estadística.

Varios posibles mecanismos que explicarían tal resultado han sido propuestos en la literatura. Por ejemplo, Bates [1986] intentó dar una respuesta basada en los coeficientes de reacción y los números de simetría involucrados en la

¹ Escuela de Física, Universidad de Costa Rica.

formación de ozono. Sin embargo, Anderson y Kaye (1987) mostraron que, en la explicación, Bates había olvidado uno de los canales de descomposición del ozono, lo que invalidaba su aplicación al problema del enriquecimiento. Por su parte Cicerone y McCrumb (1980) propusieron como mecanismo un aumento en la producción de ^{18}O causado por la disociación de $^{34}\text{O}_2$ en la banda de Schumann-Runge. Tal mecanismo fue descartado en el artículo de Kaye y Strobel (1983).

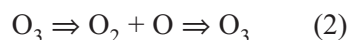
Otra constante en estos artículos ha sido el que se analizan solo algunas de todas las combinaciones que se pueden dar entre el oxígeno atómico: O, y la molécula de oxígeno: O_2 , para dar las diferentes variantes isotópicas del ozono.

Matriz de MARKOV

El modelo que aquí se propone está basado en una aplicación de las cadenas de Markov.

Para empezar se consideran las 18 posibles consideraciones de ozono que resultan de intercambiar selectivamente los tres isótopos de oxígeno: ^{16}O , ^{17}O , ^{18}O . Las combinaciones en cuestión son: 666, 667, 668, 676, 677, 678, 686, 687, 688, 767, 768, 777, 778, 787, 788, 868, 878, 888 que deben leerse como 678 equivalente a ^{16}O , ^{17}O , ^{18}O , etc.

Dado que en las pruebas experimentales se utilizaron diversas maneras de descomponer la molécula de O_2 se decidió utilizar como base el ciclo



independientemente del modo en que se logra tener a mano la molécula y el átomo de oxígeno.

Para introducir las diversas combinaciones isotópicas, se procedió a estudiar todas y cada una de las variables posibles. Según se demuestra en Banichevich et al (193), el átomo central no es intercambiado, por lo que si se parte de la molécula de ozono, por ejemplo, la 678 se tendrían que considerar solamente dos alternativas:

- a) La molécula se descompone como 67+8. en el extremo del ^{16}O pueden unirse tres tipos de átomos: ^{16}O , ^{17}O , y ^{18}O , lo que daría como resultado las siguientes moléculas 6+67=667, 7+67=767, 8+67=867. En el extremo del ^{17}O pueden unirse tres tipos de átomos: ^{16}O , ^{17}O , y ^{18}O , lo que daría como resultado las siguientes moléculas 67+6=676, 67+7=677, 67+8=678.
- b) La molécula se descompone como 6+78. En el extremo del ^{17}O pueden unirse los átomos: ^{16}O , ^{17}O , y ^{18}O , lo que daría como resultado las siguientes moléculas 6+78=678, 7+78=778, 8+78=878. En el extremo del ^{18}O pueden unirse tres tipos de átomos: ^{16}O , ^{17}O , y ^{18}O , lo que daría como resultado las siguientes moléculas 78+6=786, 78+7=787 y 78+8=788.

En resumen, si se parte de 678 se puede llegar a: 667, 676, 676, 677, 678, 687, 767, 768, 778, 878, 787, 788. Nótese que la molécula 867 es la misma que la 768 vista desde el otro lado, lo que en este modelo no afecta, pues se toman en cuenta los intercambios en ambos extremos. Si hacemos este mismo análisis para cada una de las restantes 17 moléculas se pueden escribir los resultados en el formato matricial siguiente:

6	6	6	6	6	6	6	6	6	7	7	7	7	7	7	8	8	8
6	6	6	7	7	7	8	8	8	6	6	7	7	8	8	6	7	8
6	7	8	6	7	8	6	7	8	7	8	7	8	7	8	8	8	8
666-8	4	4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
667 2	-9	2	1	1	1	0	0	0	1	1	0	0	0	0	0	0	0
668 2	2	-9	0	0	0	1	1	1	0	1	0	0	0	0	1	0	0
676 0	2	0	-10	2	2	0	0	0	2	2	0	0	0	0	0	0	0
677 0	1	0	1	-9	1	0	0	0	1	1	2	2	0	0	0	0	0
678 0	1	0	1	1	-10	0	1	0	1	1	0	1	1	1	0	1	0
686 0	0	2	0	0	0	-10	2	2	0	2	0	0	0	0	2	0	0
687 0	0	1	0	0	1	1	-10	1	0	1	0	1	1	1	1	1	0
688 0	0	1	0	0	0	1	1	-9	0	1	0	0	0	2	1	0	2
767 0	2	0	2	2	2	0	0	0	-10	2	0	0	0	0	0	0	0
768 0	1	1	1	1	1	1	1	1	-10	0	0	0	0	0	1	0	0
777 0	0	0	0	4	0	0	0	0	0	0	-8	4	0	0	0	0	0
778 0	0	0	0	2	1	0	1	0	0	0	2	-9	1	1	0	1	0
787 0	0	0	0	0	2	0	2	0	0	0	0	2	-10	2	0	2	0
788 0	0	0	0	0	1	0	1	2	0	0	0	1	1	-9	0	1	2
868 0	0	2	0	0	0	2	2	2	0	2	0	0	0	0	-10	0	0
878 0	0	0	0	0	2	0	2	0	0	0	0	2	2	2	0	-10	0
888 0	0	0	0	0	0	0	0	4	0	0	0	0	0	4	0	0	-8

donde cada columna está encabezada por el nombre de cada una de las posibles moléculas de ozono, escritas hacia abajo, en el mismo orden que se han encabezado las filas. En esta matriz en la fila 666 (la primera), bajo la columna 667 (la segunda) se encuentra el número 4, lo que quiere decir que hay 4 maneras diferentes en que, al aplicar el ciclo (2), a partir de una molécula 666 se puede llegar a la molécula 667.

Se verifica de inmediato que la suma de todos los elementos de cada una de las 18 filas vale 12, por lo que la matriz como un todo se puede dividir entre 12, y así normalizar la suma de cada fila a la unidad. Este recurso permite interpretar cada entrada o elemento de la matriz como la probabilidad de que, por medio del ciclo (2), y partiendo de la molécula indicada en la fila, se llegue a la molécula que encabeza la columna. Esta nue-

va matriz, que denominaremos M, cumple las condiciones para ser llamada Matriz Estocástica de Markov.

Esta identificación permite escribir

$$MV_n = V_{n+1} \quad (3)$$

donde el vector columna V_n se interpreta como el estado en que se entrará un gas compuesto isotópicamente por moléculas de los 18 tipos diferentes, luego de haberse efectuado el ciclo (2) un número n de veces. O sea, la ecuación (2) nos dice cómo obtener el estado del gas después de n+1 ciclos si conocemos como estaba en el ciclo n.

Aplicando iterativamente la ecuación (3), y denominado V_0 el vector que representa el estado inicial, se llega a establecer:

$$M^n V_0 = V_n \quad (4)$$

Si aceptamos que se ha dado suficiente tiempo al gas para que llegue al equilibrio, la ecuación (3) se transforma en

$$MV_\infty = V_\infty \text{ o bien } (M-1)V_\infty = 0 \quad (5)$$

donde V_∞ es el estado final. La matriz que se muestra atrás es de hecho $N=(M-1)$. Por ello el primer elemento de la diagonal se vuelve $4/12$ '1'= $8/12$, que explica el valor de '8' que se encuentra ahí, y similarmente se calculan el resto de los elementos de la diagonal. Nótese que la nueva matriz tiene la propiedad particular de que cada fila suma cero, una propiedad que nos será muy útil posteriormente.

Obtención del vector V_{∞}

Dado que el determinante de (M^{-1}) será cero, lo que indica que sus columnas, o filas, no son linealmente independientes, solo podremos encontrar el valor de 17 de los 18 elementos, que quedarán en términos del elemento restante. Si llamamos v_i ($i=1, 18$) cada uno de los 18 elementos del vector V_{∞} , podemos decir que ellos representan la probabilidad de encontrar cada uno de los 18 tipos de moléculas en el gas después de que se estado inicial fue afectado n veces por el ciclo (2). Por lo tanto:

$$\sum v_i = 1 \quad (6)$$

nos suple la ecuación que faltaba para encontrar el valor de cada uno de los 18 elementos del vector V_{∞} .

Utilizando la matriz citada se encuentra como vector V_{∞} :

Isótopo	Probabilidad markoviana (%)
666	3,703701
667	7,407404
668	7,407413
676	3,703704
677	7,407404
678	7,407407
686	3,703704
687	7,407406
688	7,407409
767	3,703704
768	7,407409
777	3,703704
778	7,407407
787	3,703704
788	7,407410
868	3,703706
878	3,703704
888	3,703705

Problema de unidades

Al definir el vector V_{∞} no nos preocupamos por indicar las unidades de cada uno de sus elementos, indicando únicamente que serían porcentajes. Inmediatamente surgen varios interrogantes: ¿porcentajes respecto a qué? Si en la vida real el tipo 666 es el más común (más de un 90%), y los demás son porcentajes más pequeños, ¿Cómo se toma esto en cuenta?

Dado que nuestro objetivo es explicar el enriquecimiento, haremos uso de la forma tan especial que tiene la ecuación (1).

Para empezar, notemos que se trabaja con la razón ${}^x\text{O}_3/{}^{48}\text{O}_3$ que para nuestros fines escribiremos como

$$\frac{{}^x\text{O}_3\alpha\beta}{{}^{48}\text{O}_3\alpha\gamma} \quad (7)$$

El factor α incluye todos aquellos factores que son comunes a cualquiera de los tipos de moléculas de ozono, y que requeriríamos saber si trabajaríamos con valores absolutos. Tal sería el caso si trabajaríamos con la función de participación de traslación. Al trabajar con razones de la forma (7) ese factor se elimina, por lo que no nos preocupamos por deducirlo. Habrá también factores cuyo valor dependerá del tipo de molécula en cuestión al que le estemos calculando su enriquecimiento, como sería el caso al trabajar con la energía de punto cero, la entalpía, calor de formación, etc. Estas propiedades se tomarían en cuenta por medio de coeficientes β y γ , que no se eliminarían en la razón (7). Sin embargo, dado que la ecuación (1) involucra una razón de razones del tipo (7) que involucran los mismos dos tipos de moléculas, la propiedad representada por el

coeficientes β presente en la razón “observada” se eliminará con la respectiva de la razón de “referencia”. Lo mismo se haría con el coeficiente γ , por lo que tampoco habrá que conocerlos explícitamente para calcular el enriquecimiento.

Cálculo fenomenológico de enriquecimiento

Como se mencionó atrás, el enriquecimiento existe porque hay una diferencia entre los valores medidos y aquellos que se esperan por razones mecánico-estadísticas. Esto implica que a la Matriz Estocástica de Markov deben variársele algunas de las entradas para lograr un valor de E obtenido experimentalmente, lo que obliga a definir una nueva matriz M^* , que cumpliría la relación:

$$(M^* - 1) V_{\infty}^* \quad (8)$$

Los valores del nuevo vector de equilibrio V_{∞}^* se obtendrían variando los valores de las entradas de la nueva matriz M^* de manera tal que los valores que se obtengan de E concuerden lo mejor posible con los reportados en la literatura, por ejemplo, Morton et al (1900). Tal variación debe ser, eso sí, hecha siguiendo criterios físicos razonables.

Para empezar, todas las entradas de M con valor O se mantendrían en la nueva matriz M^* , dado que no importa qué tan probable sea una reacción, es imposible que después de un ciclo (7) la molécula 666, por ejemplo, posibilite la formación de la molécula 888.

Siempre y cuando se trabaje con moléculas con dos átomos iguales, los argu-

mentos presentados por Anderson y Kaye (1987) basados en simetría no tienen por qué dejar de ser válidos. Por tanto, las entradas para moléculas del tipo 668, o 686 tampoco se variarán.

Queda como única opción variar los valores de las entradas para las moléculas con 4 átomos iguales, y para 3 átomos diferentes, pero debe hacerse en forma coherente. Aquí se propone que la probabilidad de existencia de moléculas con 3 átomos iguales es menor que lo esperado en una cantidad pequeña. O sea, se supone que son un poquito menos estables. En este caso las entradas con valor 4 pasan a 4,5, y por lo tanto el -8 de la diagonal se transforma en -9. Esto equivale a redistribuir una unidad. Similarmente, para el caso de 3 átomos diferentes, se redistribuiría esa unidad en 10 partes, pasando el 1,0 a 0,9, y de -9 a -10. Este cambio equivale a decir que la molécula con tres átomos diferentes es un poquito más estable que lo esperado, lo que es coherente con los otros postulados. La probabilidad de que 666 pase a 667 o 668 cambia así de 4/12 (33,3%) a 4,5/12 (37%), en tanto que la probabilidad de una molécula 678 de quedar inalterada después de un ciclo, pasa de 2/12 (16%), a 3/12 (25%).

Las diferencias de masa entre los diversos oxígenos involucrados solo pueden tomarse en cuenta cuando la molécula tiene tres átomos iguales. En ese caso se propone que para la molécula 666 la entrada se mantendrá en 4,5, en tanto que para el 888 la entrada cambia a 4,55, lo que es un cambio aún más pequeño.

Los resultados de estos cambios se resumen en el vector V siguiente:

Isótopo	Prob. Markoviana (%)	Enriquecimiento
666	3,260042	0,000000
667	7,335086	12,499860
668	7,335101	12,500080
676	3,667546	12,499960
677	7,335090	12,499920
678	8,150101	24,999920
686	3,667547	12,499970
687	8,150105	24,999980
688	7,335093	12,499960
767	3,667548	12,500010
768	8,150106	25,000010
777	3,224217	-1,098920
778	7,335093	12,499960
787	3,667548	12,500010
788	7,335096	12,500010
868	3,667549	12,500050
878	3,492902	7,142840
888	3,224218	-1,098898

Para poder comparar con los valores citados en la literatura, Morton *et al* (1989), se han calculado también los valores por masa.

X	Prob. Markoviana (%)	Enriquecimiento teórico	Enriquecimiento Exp.
48	3,260042	0,000000	0,00
49	11,002630	12,499890	12,1±0,2
50	22,005290	12,499990	14,6±0,2
51	27,674530	21,271550	20,3±0,2
52	22,005280	12,499980	17,0±0,2
53	10,828000	10,714290	11,7±0,2
54	3,224218	-1,098898	-0,9±0,2

Los valores teóricos de enriquecimiento aquí citados fueron obtenidos agregando los valores de la segunda columna, correspondiendo a un valor de masa determinado previo a aplicar esa suma en la fórmula (1). También podría obtenerse un promedio ponderado con los valores teóricos de E de cada tipo de molé-

cula, utilizando las probabilidades calculadas, obteniéndose un valor muy cercano al logrado por el primer procedimiento. Los valores de enriquecimiento experimental son tomados de Morton, J. et al (1989).

En la literatura se encuentran otros valores, como los reportados por Bates, D. (1988) de un 13% a 27 km de altura hasta 41% a una altura de 43 km, y los de Thiemens y Jackson (1987) que reportan un enriquecimiento del 9% para $^{49}\text{O}_3$ y $^{50}\text{O}_3$. La dependencia en temperatura tan grande en las constantes de reacción, debido al factor exponencial involucrado, puede bien ser la causa de estas variaciones. Recuérdese que una pequeña variación en las probabilidades da origen a un valor grande en el enriquecimiento.

Generalización del cálculo

Este procedimiento puede generalizarse rápidamente de la siguiente manera:

Utilizando repetidamente la ecuación (1) puede establecerse que

$$V_{\mu}^{\mu} = (1 + \epsilon) \frac{[666]_{\text{obs}}}{[666]_{\text{cal}}} V_{\mu}^{\mu}$$

donde $[666]_{\text{obs}}$ y $[666]_{\text{cal}}$ son las concentraciones observadas y calculada del $^{48}\text{O}_3$. La matriz ϵ es una matriz diagonal compuesta por los enriquecimientos de cada una de las especies isotópicas, en el mismo orden que aparecen en los cálculos anteriores, cuyos valores se obtendrían experimentalmente.

La ecuación (3) define la matriz M que denominamos Matriz Estocástica de Markow, en tanto que la nueva Matriz Estocástica M* que incorpora los cambios experimentales queda definida en la ecuación (8).

De lo anterior se desprende que:

$$(N-1)V^+ = 0 = (N-1)(1+\epsilon)V_- = (N+N\epsilon-\epsilon-1)V_- = (M-1)V_-$$

Es inmediato entonces que

$$N = (M-\epsilon)(1+\epsilon)^{-1}$$

La física detrás de la solución

Los párrafos anteriores dan una posible solución al problema del enriquecimiento, basada en un solo criterio: el cambio de manera coherente de algunas de las probabilidades involucradas. Si bien las entradas y el valor en que se cambiaron, fueron escogidos con criterios físicos, los valores que finalmente se utilizaron fueron seleccionados para que hubiera concordancia con los resultados experimentales. Sin embargo, en principio es posible encontrar criterios físicos que nos permitan calcular los valores de las entradas de la matriz N. Algunas ideas de cómo ese propósito se podría lograr se exponen a continuación.

Si bien algunos de los artículos a que se ha hecho referencia usan el criterio de los números de simetría, estos pueden evitarse completamente utilizando el concepto de degeneración de rutas de reacción, Schlag (1963), Weston y Schwarz (1972), tal y como se hizo en este artículo.

La idea de analizar un sistema de reacciones escribiendo los coeficientes de reacción en términos de uno de ellos, con ayuda de los números de simetría, fue utilizado en otros artículos relacionados con el enriquecimiento del ozono, como en el caso de Bates (1986), citado anteriormente, solo que en esos trabajos se tomaron en cuenta unas cuantas posibilidades, y no el total de 18 como se hace en este modelo.

La justificación física que aquí se utiliza para la variación en las probabilidades está explícitamente propuesta por Thiemens y Heindenreich (1986) al indicar que el ozono que contiene solo O^{16} tiene una simetría C_{2v} , para X-Y-X, y posee solo la mitad de las posibles líneas de rotación para rotaciones alrededor de un eje bilateral. El ozono que contiene isótopos más pesados puede presentar dos tipos de simetría: C_{2v} para moléculas X-Y-X, y C_s para moléculas Y-X-X. Los isotopómeros C_{2v} tienen solo la mitad de sus estados rotacionales posibles, pero los isotopómeros C_s los tienen completos. Por ello los isotopómeros con uno de los isótopos pesados en el extremo deben tener una vida media más larga. Esta idea fue aplicada en nuestro caso recurriendo al hecho de que la vida media es inversamente proporcional a la probabilidad de que ocurra el fenómeno.

Como dato interesante menciono que los resultados que se obtienen al obtener una M^* aplicando exclusivamente las ideas del párrafo anterior dan como resultado el siguiente V^*_{∞} .

x	Prob. Markoviana (%)	Enriquecimiento
48	3,491786	0,000000
49	11,251310	7,407417
50	22,550680	7,636792
51	24,442510	2,828736E-05
52	23,064180	10,087760
53	11,707760	11,764740
54	3,491787	3,413992E-05

Puede verse que se reproduce la tendencia descrita en Morton et al (1989), pero que el pico para masa 51 no aparece, por lo que nos veríamos obligados a tener que sugerir un mecanismo adicional para lograr la coincidencia total con los valores reportados en la literatura. Esto se evita con el modelo propuesto en este artículo.

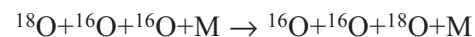
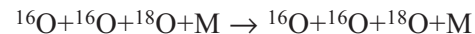
Un subproducto de este modelo es el comportamiento casi lineal del enriquecimiento, que queda en evidencia si se trata independientemente cada uno de las dos variaciones propuestas en el apartado del cálculo fenomenológico. Así, si solo se cambian las probabilidades de las moléculas con tres átomos iguales se obtiene la columna A; si solo se cambian las probabilidades de las moléculas con tres átomos diferentes se obtiene la columna B, y si se hacen los dos cambios simultáneamente se obtiene la columna C.

x	Columna A	Columna B	Columna C
48	0,00	0,00	0,00
49	12,50	1,54 E-5	12,50
50	12,50	1,20 E-4	12,50
51	10,71	9,52	21,43
52	12,50	1,12 E-4	12,50
53	12,50	1,03 E-4	12,50
54	-2,17	1,18 E-4	-2,17

Se puede comprobar que los valores de la columna C son prácticamente iguales a la suma de los correspondientes valores de las columnas A y B.

La cooperación debida a las vibraciones se puede tomar en cuenta siguiendo las ideas expuestas por Bates (1988), donde se considera la posibilidad de que el complejo de ozono tenga una vida media tan corta que la energía media del enlace recién formado sea más grande que la del otro enlace, porque no pasa suficiente tiempo para que la energía sea aleatoria, por lo que los complejos $O^{16} \sim O^{16}O^{17*}$, y $O^{17} \sim O^{16}O^{16*}$, o bien $O^{16} \sim O^{16}O^{18*}$ y $O^{18} \sim O^{16}O^{16}$, donde \sim significa el enlace que tiene más energía. Como experimentalmente se pueden diferenciar por su distribución de energías de vibración, las razones de descomposición serán parcialmente aditivas.

La aditividad, que ellos denominan $\Delta(t)$, un tiempo t después de la formación del complejo activo, puede ser definida de manera que la tasa total de los procesos siguientes, donde M es una tercera molécula:



cambie de $2q$ a $2q(1+\Delta(t))$ en ese instante t . El valor promedio, que sería el valor que nos interesa, puede obtenerse por medio de:

$$\underline{\Delta} = \frac{1}{t(D)} \int_0^{t(D)} \exp[-t/t(R)] dt$$

donde $t(D)$ es la vida media del complejo activado y $t(R)$ el tiempo medio requerido para que la energía sea aleatoria. Esta idea de multiplicar el coeficiente de reacción por un factor de corrección está en la base de este trabajo.

Conclusiones

Si bien es claro que la explicación última al problema del enriquecimiento pasará por argumentos mecánico-cuánticos que involucren toda la dinámica de colisiones, los cambios electrónicos, etc., es también evidente que tal explicación requiere de un arduo trabajo e investigación. La aplicación de las matrices de Markov al problema hecha por el autor consiste en una aproximación fenomenológica, independiente de un mecanismo específico de reacción, que permite no solo incorporar diversos mecanismos propuestos en la literatura, sino también un análisis sistemático del efecto que cada uno de ellos tiene en el problema del enriquecimiento, y el posible peso que pueda tener en este.

Bibliografía

- Anderson, S. and J. Kaye. *Comment on "Heavy ozone in the stratosphere"*, Geophys. Res. Lett, 91-93, 1987.
- Bates, D. R. *Heavy ozone in the stratosphere*, Geophys. Res. Lett, 13 664-666, 1986.
- Bates, D. *Suggested explanation of heavy ozone*, Geophys. Res. Lett, 15, 13-16, 1988.
- Krankowsky, D. et al, and K. Schellenbach, *Measurement of heavy isotope enrichment in tropospheric ozone*, Geophys. Res. Lett, 22, 1713-1716, 1995.
- Heidenreich, J. E., III, and M. H. Tiemens, A. *A non-mass dependent isotope effect in the production of ozone from molecular oxygen*. J. Chem. Phys. 78, 892/895, 1983.
- Kaye, J. A. and D. F. Strobel. *Enhancement of heavy ozone in the earth's atmosphere?*, J. Geophys. Res., 88, 8447-8452, 1983.
- Mauersberger, K. *Measurement of heavy ozone in the stratosphere*, Geophys. Res. Lett., 8, 935-937, 1981.
- Mauersberger, K. *Multi-isotope study of ozone: implications for the heavy ozone anomaly*, Geophys. Res. Lett, 20, 1031-1034, 1993.
- Meier, A. and J. Nothol. *Determination of the isotopic abundance of Heavy O₃ as observed in arctic ground-based FTIR-spectra*, Geophys. Res. Lett, 23, 551-554, 1996.
- Morton, J., Schueler, B., and K. Mauersberger. *Oxygen fractionation of ozone isotopes ⁴⁸O₃ through ⁴⁸O₃*, Chem. Phys. Lett, 154, 143-145, 1989.
- Morton, J. et al. *Laboratory studies of ozone*, J. Geophys. Res, 95, 901/907, 1990.
- Morton, J. et al. *Oxygen fractionation of ozone isotopes ⁴⁸O₃ through ⁵⁴O₃*, Chem Phys Lett. 154, 143-145, 1989.
- Thiemens, M. H. and J. E. Heidenreich, III, *The mass-independent fractionation of oxygen: A novel isotope effect and its possible cosmochemical implications*. Science, 214, 1073-1075, 1983.
- Thiemens, M. H. and T. Jackson, *Production of isotopically heavy ozone by ultraviolet light photolysis of O₂*, Geophys. Res. Lett, 14, 624-627, 1987.
- Thiemens, M. H. and T. Jackson, *Pressure dependence for heavy isotope enhancement in ozone formation*, Geophys. Res. Lett, 17, 717-719, 1990.
- Thiemens, M. H. and J. Heidenreich. *A non-dependent oxygen isotope effect in the production of ozone from molecular oxygen: the role of molecular symmetry in isotope chemistry*, J. Chem. Phys., 84, 2129-2136, 1986.
- Sclag, E. W. *Symmetry numbers and reaction rates*, J. Chem. Phys, 38, 2480-2482, 1963.
- Weston, R. E. and H. A. Schwarz, *Chemical Kinetics*, Prentice Hall; Englewood Cliffs, NJ, 1972.