



**MATEMATICKO-FYZIKÁLNÍ
FAKULTA**
Univerzita Karlova

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Jiří Táborský

**Studium kvantové reakční dynamiky semiklasickou
metodou**

Ústav teoretické fyziky

Vedoucí diplomové práce: doc. RNDr. Martin Čížek, Ph.D.

Studijní program: Fyzika

Studijní obor: Teoretická fyzika

Praha 2016

Chtěl bych poděkovat doc. RNDr. Martinu Čížkovi, Ph.D. za celkovou pomoc při tvorbě této práce.

Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci vypracoval samostatně a výhradně s použitím citovaných pramenů, literatury a dalších odborných zdrojů.

Beru na vědomí, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorského zákona v platném znění, zejména skutečnost, že Univerzita Karlova má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona.

V dne.....

podpis

Název práce: Studium kvantové reakční dynamiky semiklasickou metodou

Autor: Jiří Táborský

Ústav: Ústav teoretické fyziky

Vedoucí diplomové práce: doc. RNDr. Martin Čížek, Ph.D.

Abstrakt: Předložená práce se zabývá studiem kvantové reakční dynamiky systému H_2O^- semiklasickou metodou. Z *ab initio* kvantově vypočítaných hodnot v bodech mřížky je odvozen analytický předpis pro potenciálový povrch, který je použit při řešení klasických pohybových rovnic. S použitím konturových diagramů je prováděna analýza okolí reakční dráhy se zaměřením na oblast sedlového bodu. Analýza reakční dynamiky se zaměřila na vlastnosti pravděpodobnosti interakce a účinného průřezu v závislosti na impaktním parametru, kolizní energii a počáteční vibračním stavu interagující molekuly. Dosažené výsledky jsou v závěru srovnány s experimentálními daty.

Klíčová slova: Kvantová teorie rozptylu, neelastické a reaktivní srážky, asociativní odtržení elektronu, metoda Monte-Carlo.

Title: Investigation of quantum reaction dynamics using semiclassical method

Author: Jiří Táborský

Department: Institute of Theoretical Physics

Supervisor: doc. RNDr. Martin Čížek, Ph.D.

Abstract: In the presented thesis we study quantum reaction dynamics of H_2O^- using semiclassical method. Using *ab initio* quantum potential evaluated on a fine grid we derive analytical formula for potential energy surface, which is used for solving classical equations of motion. A reaction path is analyzed using contour plots with a focus on a saddle point area. Reaction dynamics analysis is focused on properties of interaction probability and cross section depending on impact parameter, collision energy and initial vibrational state of interacting molecule. Final results are compared with experimental data.

Keywords: Quantum scattering theory, inelastic and reactive collisions, associative electron detachment, Monte-Carlo method.

Obsah

Úvod.....	6
1. Metoda klasických trajektorií.....	8
1.1. Pohybové rovnice.....	9
1.2. Volba počátečních podmínek pro dynamické proměnné.....	10
1.3. Koncové podmínky, pravděpodobnost srážky a účinný průřez.....	12
1.4. Numerická integrace trajektorií.....	13
1.5. Ověření metody klasických trajektorií na systému H + H ₂	14
2. Potenciálový povrch aniontu vody H ₂ O ⁻	15
2.1. Ab initio potenciálový povrch.....	15
2.2. Analytický předpis pro potenciálový povrch systému H ₂ O ⁻	15
2.3. Porovnání ab initio a analytického potenciálového povrchu H ₂ O ⁻	15
2.4. Konturové diagramy.....	15
3. Reakční dynamika.....	16
3.1. Potenciál systému H ₂ O ⁻ a určení počátečních podmínek.....	16
3.2. Količní trajektorie.....	16
3.3. Pravděpodobnost interakce a účinný průřez.....	16
Závěr.....	17
Literatura.....	18
Seznam obrázků.....	19
Seznam tabulek.....	20

Úvod

Voda je téměř všudypřítomná, a to jak na Zemi, tak i ve vesmíru. Dokonce se jedná po H_2 a CO o třetí nejčastěji se vyskytující molekulou ve vesmíru. Porozumění nízkooenergetickému rozptylu elektronu na molekule vody hraje významnou roli pro přesnější popis chování komet, molekulárních oblak ve vesmíru i atmosférách planet a vybíjení plynů. Velké množství vody lze také nalézt v živých organismech. Z toho důvodu mají reaktivní nízkooenergetické srážky elektronu s molekulou H_2O veliký význam při studiu radiačního poškození buněčných struktur.

Jak experimentální, tak teoretické hodnoty účinného průřezu pro různé druhy srážek v rámci systému H_2O^- jsou popsány v článku Itikawy a Masona.

Tato diplomová práce se zaměřuje na reakce O^- s molekulou H_2 a H s OH^- při nízkých energiích. Za těchto okolností jsou otevřeny reakční kanály odpovídající asociativnímu odtržení elektronu a přenos atomu vodíku.

Vznik metastabilního H_2O^- je z energetického hlediska také přípustný, ale tento proces zatím nebyl experimentálně potvrzen.

Cílem práce je kromě snahy o hlubší porozumění reakční dynamice systému H_2O^- také teoreticky vysvětlit nedávno získaná experimentální data popisující tyto srážky.

Plně kvantový popis reakční dynamiky zaměřující se na interakci systému H_2O^- představuje značně netriviální problém kvantové teorie rozptylu. Avšak s použitím separace časových škál pro pohyb elektronů a jader atomů je možné dosáhnout určitých zjednodušení dané problematiky. V tomto případě jsou použity *ab initio* výsledky kvantových výpočtů potenciálového povrchu H_2O^- v bodech jemné mřížky, které jsou proloženy vhodnou analytickou funkcí potenciálu popisujícího danou interakci. Samotná reakční srážka je pak řešena s použitím klasických pohybových rovnic, kde použité počáteční podmínky odpovídají vlnové funkci příslušného počátečního stavu.

V kapitole 1 je detailně popsán princip použité metody klasických trajektorií včetně podrobností týkajících se implementace numerických procedur a průměrování přes vhodně zvolené počáteční podmínky. V závěru kapitoly je provedeno ověření

správné aplikace popsané metody replikací výsledků získaných v článku Karplus1965, který se zabývá srážkami $H + H_2$.

V kapitole 2 jsou blíže popsány výchozí *ab initio* výsledky kvantových výpočtů potenciálového povrchu H_2O a jejich použití při určování analytického předpisu pro hledaný potenciál V . Dále je provedena volba vhodné podmínky, při které dochází k asociativnímu odtržení elektronu, a v závěru kapitoly jsou za použití konturových diagramů zkoumány detaily chování potenciálu V .

V úvodu kapitoly 3 jsou popsány detaily volby počátečních podmínek použitých při výpočtech reakční dynamiky. Následně jsou podrobněji zkoumány trajektorie jednotlivých srážkových kanálů a na závěr jsou rozebrány získané výsledky v závislosti na volbě vstupních parametrů.

Pokud není řečeno jinak, v celé práci jsou použity atomové jednotky.

1. Metoda klasických trajektorií

Metodu použitou při výpočtu reakční dynamiky systému H_2O^- , která byla převzata z článku Karplus 1965, lze rozdělit do několika kroků. Nejdříve je nutné určit potenciálový povrch popisující danou interakci jako funkci tří proměnných, které jednoznačně určují vzájemnou polohu atomů A, B a C. Zde dochází k volbě přímo vzdáleností atomů.

Podrobnější popis hledaného potenciálu V je uveden v kapitole 2.

Se znalostí potenciálu V lze za předpokladu, že se pohyb jednotlivých atomů řídí zákony klasické mechaniky, redukovat výpočet celkové reakční dynamiky na řešení Hamiltonových pohybových rovnic popisujících problém tří těles.

Jednotlivé trajektorie odpovídající srážkám mezi nalétávajícím atomem A a molekulou BC jsou vyhodnocovány způsobem, kdy na začátku je vzájemná vzdálenost A a BC velká a působí mezi nimi slabý interakční potenciál. Integrací klasických pohybových rovnic je pak určen časový vývoj rozptylové srážky. Přitom lze obecně rozlišit několik rozptylových kanálů. Pro potřeby této práce jsou důležité zejména elastický rozptyl, dvě varianty přeskupení atomů rozdělené podle náboje vstupujících částic a asociativní odtržení elektronu.

V případě elastického rozptylu a přeskupení atomů dojde k ukončení výpočtu v případě, kdy vzniklý atom a molekula v koncovém stavu se od sebe nachází dostatečně daleko. Podmínky, za kterých dojde k asociativnímu odtržení elektronu jsou podrobněji diskutovány v kapitole 2.3.

Klasické pohybové rovnice pro daný potenciálový povrch V společně s množinou počátečních prostorových souřadnic a hybností částic jednoznačně určují trajektorii srážky a výsledný rozptylový kanál. V případě experimentálního měření není možné s naprostou přesností určit úplnou množinu počátečních podmínek. Z toho důvodu je spočítáno velké množství trajektorií pro různé počáteční podmínky a zprůměrováním výsledků získáme příslušné měřitelné veličiny, jako je například pravděpodobnost srážky nebo její účinný průřez.

1.1. Pohybové rovnice

Metoda použitá při řešení pohybových rovnic je převzata z článku Karplus1965. Pro hmotné body s hmotnostmi m_A , m_B a m_C , kartézskými souřadnicemi po řadě (q_1, q_2, q_3) , (q_4, q_5, q_6) a (q_7, q_8, q_9) a jejich kanonicky sdruženými hybnostmi (p_1, p_2, p_3) , (p_4, p_5, p_6) a (p_7, p_8, p_9) lze zapsat Hamiltonovu funkci H s použitím potenciálu $V(q_1, \dots, q_9)$ ve tvaru.

Pro zjednodušení některých výrazů, jako je například volba počátečních podmínek, lze zavést zobecněné souřadnice Q_j , kde $j = 1, \dots, 9$, které jsou definovány vztahy,

kde $M = m_A + m_B + m_C$, a $j = 1, 2, 3$. Z rovnic je zřejmé, že trojice (Q_1, Q_2, Q_3) odpovídá kartézským souřadnicím částice C vůči poloze částice B, (Q_4, Q_5, Q_6) jsou kartézské souřadnice částice A vzhledem k těžišti dvojice BC a (Q_7, Q_8, Q_9) jsou kartézské souřadnice těžiště celého tříčásticového systému. Vztahy pro inverzní transformaci lze zapsat ve tvaru,

kde $i = 1, 2, 3$. Pro kanonicky sdružené hybnosti P_j k zobecněným souřadnicím Q_j , kde $j = 1, \dots, 9$, platí.

S použitím rovnic 21 a 23 lze zapsat

kde $i = 1, 2, 3$. Pro Hamiltonovy funkce $H(q_i, p_i)$ a $H'(Q_j, P_j)$ ve starých a nových proměnných platí.

Tudíž lze Hamiltonovu funkci z rovnice 20 přepsat do tvaru

kde m_{BC} a $m_{A,BC}$ jsou redukované hmotnosti splňující

a potenciální energie V je funkce proměnných Q_j , kde $j = 1, \dots, 6$, což explicitně vyjadřuje její nezávislost na poloze těžiště soustavy.

Hamiltonovy pohybové rovnice popisující evoluci tříčásticového systému lze zapsat

v původních i nových souřadnicích

Přestože rovnice 28 a 29 vyžadují použití derivací potenciální energie V podle zobecněných souřadnic, je potenciál V uvedený v kapitole 2 funkcí vzájemných vzdáleností jader R_1 , R_2 a R_3 definovaných v rovnici 15. Z toho důvodu je nutné určit vztahy mezi R_1 , R_2 a R_3 a kartézskými souřadnicemi

S použitím pravidla pro derivaci složené funkce obdržíme Hamiltonovy pohybové rovnice vyplývající ze vztahů 20 a 28, které byly použity při numerické implementaci procedur.

Celkem je najednou integrováno 18 diferenciálních rovnic, které dohromady určují časový vývoj systému. Zavedením souřadnic $[Q_j, P_j]$ lze snížit počet řešených diferenciálních rovnic na 12, neboť poloha těžiště se zachovává. Vzhledem k dostatečnému výpočetnímu výkonu jsou souřadnice navíc použity k monitorování numerických chyb.

1.2. Volba počátečních podmínek pro dynamické proměnné

Určení počátečních hodnot dynamických proměnných je z důvodu větší názornosti jednotlivých voleb provedeno v souřadnicích $[Q_j, P_j]$, kde $j = 1, \dots, 9$, které jsou prostřednictvím vztahů 22 a 24 převedeny na použité dynamické proměnné $[q_i, p_i]$, kde $i = 1, \dots, 9$.

Souřadnice (Q_7, Q_8, Q_9) a (P_7, P_8, P_9) popisují polohu a hybnost celého systému. Vzhledem k tomu, že se jedná o zachovávající se veličiny, lze je použít spolu s celkovou energií a celkovým momentem hybnosti systému při kontrole numerické přesnosti dané integrační metody. Bez újmy na obecnosti lze volit.

Dále je zvolena osa z jako směr počátečního asymptotického vektoru relativní rychlosti V_R , což odpovídá.

Relativní rychlost V_R souvisí s kolizní energií E_R vztahem.

Následně je souřadnicový systém orientován způsobem, kdy atom A a těžiště BC leží v rovině yz, kde b je impaktní parametr a rho je počáteční vzdálenost mezi A a těžištěm BC. Je nutné, aby velikost rho byla větší nebo rovna rho₀, kde poloměr reakční slupky rho₀ je za ideálních podmínek dostatečně velký, aby bylo možné považovat interakční potenciál mezi A a BC za zanedbatelný. Při této volbě Q_j⁰, P_j⁰ pro j = 4, 5, 6 nedochází k újmě na obecnosti výchozího stavu.

Počáteční stav molekuly BC je určen hodnotami šesti proměnných Q_j, P_j pro j = 1, 2, 3. Předpokládáme, že molekula je omezena na kvantově mechanické rotačně vibrační stavy charakterizované vibračním kvantovým číslem n a rotačním kvantovým číslem l s energií E_{BC}(n,l). Prostorová orientace molekuly BC je určena ve sférických souřadnicích (R, theta, phi).

Počáteční vzdálenost jader R je omezena na R₋ a R₊, které postupně odpovídají klasické minimální a maximální vzdálenosti jader pro stav E_{BC}(n,l). Velikost R₋ a R₊ je určena rovnicí

kde V_{BC}(R) je vibrační energie reprezentovaná Morseho funkcí molekuly BC. Detaily určení velikosti R₊ pro výsledný potenciál V jsou uvedeny v kapitole 3.1. Takto zvolené omezení na počáteční vzdálenost jader molekuly, které výrazným způsobem zjednodušuje volbu P_j⁰ pro j = 1, 2, 3, nepřispívá k újmě na obecnosti, protože proměnná vibrační fáze molekuly je zavedena alternativním způsobem (viz níže). Pro R rovnající se vzdálenostem R_± v bodech obratu je komponenta hybnosti ve směru vazby rovna nule a celková velikost hybnosti molekuly je úměrná momentu hybnosti.

Pro úplné určení komponent hybnosti molekuly P_j⁰ pro j = 1, 2, 3 je nutné zafixovat úhel eta, který svírá vektor hybnosti s libovolným vektorem, který je kolmý na osu molekuly. Pokud zvolíme vektor R*kappa, kde R míří podél osy molekuly a kappa je jednotkový vektor ve směru z, pak dostáváme

Z výše uvedeného je patrné, že počáteční stav trajektorie je jednoznačně určen volbou proměnných V_R, b, rho, n, l, R, theta, phi a eta. V závislosti na studované vlastnosti srážky může docházet ke změně způsobu, kterým se tyto parametry volí.

V případě pravděpodobnosti srážky a účinného průřezu je vybraný způsob popsán níže.

1.3. Koncové podmínky, pravděpodobnost srážky a účinný průřez

Koncový stav srážky rozptylového kanálu odpovídajícího elastickému rozptylu nebo přeskupení atomů lze definovat jako stav, ve kterém systém opouští reakční slupku, tzn. když vzdálenost mezi libovolným atomem a těžištěm zbylých dvou atomů je rovna ρ_0 . Například pro koncový stav odpovídající molekule AB lze zapsat podmínku ve tvaru.

Podmínka pro koncový stav odpovídající asociativnímu odtržení elektronu závisí na tvaru potenciálu V a je podrobněji diskutována v kapitole 2.3. V této práci není nutné přidávat podmínku pro možnost disociativní srážky, protože tvar potenciálového povrchu H_2O^+ neumožňuje všem třem atomům být současně dostatečně daleko od sebe, s výjimkou situací, kdy celková energie systému výrazně převyšuje zkoumanou oblast.

K určení měřitelných vlastností srážky $A + BC$ je nutné spočítat velké množství kolizních trajektorií a provést vhodné průměrování přes počáteční podmínky. Tato práce se zabývá pravděpodobností srážky pro jednotlivé kanály P_k , celkovým účinným průřezem σ_{a_k} a jejich závislostí na volbě konkrétních parametrů. V případě pravděpodobnosti srážky P_k je studována závislost na V_R , n a b , u účinného průřezu σ_{a_k} pak na V_R a n . Rotační kvantové číslo je v této práci voleno $l = 0$. Přes ostatní veličiny definující počáteční stav probíhá středování s použitím metody Monte Carlo.

K nalezení srážkové pravděpodobnosti $P_k(V_R, n, b)$ je nutné zafixovat V_R , n , b a určit počet srážek hledaného typu N_k , které jsou výsledkem N vypočítaných trajektorií s počátečními hodnotami R , θ , ϕ , η a ρ , které jsou pro každou trajektorii náhodně voleny s použitím vhodných distribučních funkcí. Získáváme vztah.

Vhodná volba proměnných R , θ , ϕ , η a ρ pro středování metodou Monte Carlo je provedena prostřednictvím generování pseudonáhodných čísel na počítači. V této práci je použita funkce “random number” *Fortranu 90*.

Úhly ϕ a η jsou vybrány z rovnoměrného rozdělení mezi 0 a 2π s použitím pseudonáhodných čísel x_{i1} a x_{i2} z intervalu od 0 do 1 předpisem.

Vzhledem k tomu, že pro libovolný pevný úhel $\sin \theta d\theta d\phi$ je pravděpodobnost počáteční orientace molekuly stejná, volíme $\cos \theta$ z rovnoměrného rozdělení od -1 do 1 s použitím třetího pseudonáhodného čísla x_{i3} . Vzdálenost jader R se střídá mezi R_+ a R_- . Aby bylo pro tuto volbu R možné získat průměr přes počáteční vibrační fázi, volíme ρ z rovnoměrného rozdělení s použitím pseudonáhodného čísla x_{i4} , kde τ_{BC} je vibrační perioda molekuly BC. Pro zde volené hodnoty V_R je vzdálenost $\frac{1}{2} \tau_{BC} V_R$ řádově menší než $\rho_0 = 30 a_0$.

Se znalostí $P_k(V_R, n, b)$ lze určit celkový účinný průřez $\sigma_k(V_R, n)$ integrací

kde b_{\max} je hodnota impaktního parametru b , pro kterou platí, že $P_k(V_R, n, b)$ je nulové pro $b \geq b_{\max}$.

1.4. Numerická integrace trajektorií

Hamiltonovy pohybové rovnice 32 a 33 jsou numericky integrovány s použitím metody Runge-Kutta čtvrtého řádu. Diferenciální rovnice, kterou lze zapsat ve tvaru s počáteční podmínkou je řešena aplikací postupu,

kde použitá velikost časového kroku je $k = 10$ a. u., což je o řád menší hodnota v porovnání s vibrační periodou τ_{BC} molekuly BC.

Pro numerické derivace potenciálového povrchu $V(R_1, R_2, R_3)$ podle vzdáleností jader R_1 , R_2 a R_3 je použita metoda odvozená s použitím Taylorova rozvoje, kterou lze zapsat v obecném tvaru,

kde velikost prostorové diference je $h=10^{-3}$ a. u.

Výše popsané metody výpočtu byly převedeny do numerických procedur v programovacím jazyce *Fortran 90*, které lze nalézt v elektronické příloze práce.

1.5. Ověření metody klasických trajektorií na systému $H + H_2$

Na závěr je nutné ověřit správnost aplikace numerických postupů uvedených v této kapitole. Z toho důvodu byly provedeny výpočty určující reakční pravděpodobnost P_r srážky $H + H_2$ jako funkci impaktního parametru b s použitím potenciálu V , který je detailně popsán v Porter 1964. Počáteční hodnoty parametrů V_R , n a l byly voleny ve shodě s údaji uvedenými u obr. 5 článku Karplus 1965, což odpovídá hodnotám $V_R = 1,174 \cdot 10^6 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $l = 0$ a $n = 0$. Velikost kroku ve změně impaktního parametru b je $0,1 a_0$ a pro každou tuto hodnotu b bylo spočítáno $N = 1000$ srážek.

Vypočítaná závislost P_r na b je uvedena na obr. 13. Grafem byla proložena funkce

Pro výše uvedené počáteční podmínky vychází $a = 0.42$ a $b_m = 1.82 a_0$, což se vzhledem k vyššímu množství vypočítaných srážek s rozumnou přesností shoduje s hodnotami uvedenými v Karplus 1965 $a' = 0.39$ a $b'_m = 1.85 a_0$.

Odhad chyby metody Monte Carlo odpovídá provedenému počtu srážek N předpisem $1/\sqrt{N}$.

2. Potenciálový povrch aniontu vody H_2O^-

Pro výpočet reakční dynamiky systému H_2O^- bylo nutné nejdříve určit potenciálový povrch popisující interakci jednotlivých částic. Při jeho stanovení bylo vycházeno z výsledků *ab initio* výpočtů na jemné mřížce, které jsou detailněji popsány v článku Jusko a kol. Takto napočítané hodnoty energie v jednotlivých bodech pak byly proloženy vhodnou analytickou funkcí. Na závěr byla určena oblast, ve které dochází k asociativnímu odtržení elektronu od molekuly vody, a byly detailněji zkoumány konturové diagramy výsledného potenciálového povrchu.

2.1. *Ab initio* potenciálový povrch

2.2. Analytický předpis pro potenciálový povrch systému H_2O^-

2.3. Porovnání *ab initio* a analytického potenciálového povrchu H_2O^-

2.4. Konturové diagramy

3. Reakční dynamika

3.1. Potenciál systému H_2O^- a určení počátečních podmínek

3.2. Kolidní trajektorie

3.3. Pravděpodobnost interakce a účinný průřez

Závěr

V této práci jsou prezentovány výsledky výpočtů kvantové reakční dynamiky systému H_2O^- semiklasickou metodou. Nejdříve je vysvětlen princip použité metody klasických trajektorií včetně detailů volby počátečních podmínek, které jsou použity při výpočtu pravděpodobnosti srážky a jejího celkového účinného průřezu s využitím metody Monte Carlo. Správná aplikace těchto postupů je ověřena na příkladu srážky $\text{H} + \text{H}_2$ z článku Karplus 1965.

V následujícím kroku je určován analytický předpis pro potenciálový povrch V systému H_2O^- s použitím *ab initio* vypočítaných hodnot potenciálu V_{data} v bodech nepravidelné mřížky. Výsledný potenciál V je uveden v rovnici 13. Tento předpis byl použit při řešení Hamiltonových pohybových rovnic.

Dále jsou v práci zkoumány vlastnosti analytického potenciálu V . Mimo jiné byla s použitím *ab initio* vypočítaných hodnot potenciálu neutrální molekuly vody v bodech mřížky určena oblast, ve které dochází k asociativnímu odtržení elektronu a vzniku neutrální molekuly H_2O .

S použitím konturových diagramů analytického potenciálového povrchu V systému H_2O^- bylo analyzováno okolí reakční dráhy se zaměřením na oblast sedlového bodu.

Dosazením potenciálu V do soustavy klasických pohybových rovnic byla semiklasickou metodou analyzována kvantová reakční dynamika systému H_2O^- . Konkrétně byly studovány procesy asociativního odtržení a přenosu atomů.

Analýza reakční dynamiky se zaměřila na vlastnosti pravděpodobnosti interakce a účinného průřezu v závislosti na impaktním parametru, kolizní energii a počáteční vibračním stavu interagující molekuly. Pro účinný průřez srážky $\text{O}^- + \text{H}_2$ byly vypočítané výsledky kvalitativně ve shodě s experimentálními hodnotami uvedenými v Jusko 2015.

Výsledný analytický předpis pro potenciálový povrch V systému H_2O^- lze v budoucnu použít pro studium kónických křížení s vyššími energetickými stavy.

Literatura

Seznam obrázků

Seznam tabulek