

Liouvilleova rovnice

Časovou Schroedingerovu rovnici:

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = H\psi \quad (0.1)$$

Ize pro popis vývoje systémů v čase použít jen omezeně. Hodí se pro případy popsitelné jednou vlnovou funkcí (tzv. čisté stavy). Pro obecnější smíšené stavy je potřeba použít Liouvilleovu rovnici:

$$i\hbar \frac{\partial \rho}{\partial t} = [H, \rho] \equiv L\rho \quad (0.2)$$

kde ρ je matice hustoty. Díky interakci s okolím a vnitřními vibračně-rotačními pohyby lze však i v případě čistých stavů molekul používat Schroedingerovu rovnici jen pro relativně krátké časy srovnatelné s periodou těchto pohybů (cca 0,1ps). Dalším důvodem k přechodu k této rovnici je skutečnost, že nás obvykle nezajímá veškerá informace nesená vlnovou funkcí nebo maticí hustoty, ale pouze částečná informace, kterou jsme případně schopni porovnat s experimentem. Takovou částečnou informaci můžeme získat aplikací příslušných projekčních matic na matici hustoty.