

10.4 行列分割法

式 (10.5) では、「系」と「熱浴」の区別を勝手に設定した。ここでは、「系」あるいは反応座標の選択についてあらかじめ仮定を置くことをせず、もう少し一般的な多次元ポテンシャルを考える。目的の一つは、次節で議論する射影演算子の技法についての基本的な考え方を導入することにある。そのために、簡単な二次展開のポテンシャルモデルを考えるのが便利である。

$$V(\mathbf{x}) = V(\mathbf{x}_0) + \frac{1}{2}\Omega^2(\mathbf{x} - \mathbf{x}_0)^2 + \dots$$

ここで、 \mathbf{x}_0 は $(\partial V/\partial \mathbf{x})_{\mathbf{x}=\mathbf{x}_0} = 0$ となるような極小点である。再び、座標は質量加重されていると仮定する。 $\Omega^2 \equiv (\partial^2 V/\partial \mathbf{x}^2)_{\mathbf{x}=\mathbf{x}_0}$ はヘシアン行列である。その非対角項 $(\Omega^2)_{ij}$ は、 \mathbf{x}_i と \mathbf{x}_j の結合を表す。行列 Ω^2 を対角化するのが、よく知られた基準振動解析である。

今、全部で N 個の自由度の内、少数の n 個 \mathbf{x}_i ($i = 1, 2, \dots, n$) のみに特に関心があるとする ($n < N$)。残りの $N - n$ 個の自由度は、以後 \mathbf{y}_j と書くことにする。よって、ヘシアン行列 Ω^2 は次のように分割される。

$$\Omega^2 = \begin{bmatrix} \Omega_{xx}^2 & \Omega_{xy}^2 \\ \Omega_{yx}^2 & \Omega_{yy}^2 \end{bmatrix}$$

これら \mathbf{x} と \mathbf{y} の運動方程式は、

$$\frac{d^2}{dt^2} \begin{bmatrix} \mathbf{x} \\ \mathbf{y} \end{bmatrix} = - \begin{bmatrix} \Omega_{xx}^2 & \Omega_{xy}^2 \\ \Omega_{yx}^2 & \Omega_{yy}^2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{x} \\ \mathbf{y} \end{bmatrix}$$

または、

$$\begin{aligned} \ddot{\mathbf{x}} &= -\Omega_{xx}^2 \mathbf{x} - \Omega_{xy}^2 \mathbf{y} \\ \ddot{\mathbf{y}} &= -\Omega_{yx}^2 \mathbf{x} - \Omega_{yy}^2 \mathbf{y} \end{aligned}$$

となる。

前節と同様、まず \mathbf{y} について形式的に解いて、 \mathbf{x} の式に代入する。逆行列が現れることに注意が必要である以外は、計算は殆ど同様である。 \mathbf{y} の運動方程式のラプラス変換は、

$$s^2 \tilde{\mathbf{y}}(s) - s\mathbf{y}(0) + \dot{\mathbf{y}}(0) = -\Omega_{yx}^2 \tilde{\mathbf{x}}(s) - \Omega_{yy}^2 \tilde{\mathbf{y}}(s)$$

となる。 $\tilde{\mathbf{y}}(s)$ について解いて、

$$\tilde{\mathbf{y}}(s) = (s^2 \mathbf{1} + \Omega_{yy}^2)^{-1} (s\mathbf{y}(0) - \dot{\mathbf{y}}(0) - \Omega_{yx}^2 \tilde{\mathbf{x}}(s))$$

ただし、 $\mathbf{1}$ は Ω_{yy}^2 と同じ大きさの単位行列である。ラプラス逆変換により、次式を得る。

$$\mathbf{y}(t) = \cos \Omega_{yy} t \cdot \mathbf{y}(0) - \Omega_{yy}^{-1} \sin \Omega_{yy} t \cdot \dot{\mathbf{y}}(0) - \Omega_{yy}^{-1} \int_0^t \sin \Omega_{yy}(t - \tau) \cdot \Omega_{yx}^2 \mathbf{x}(\tau) d\tau$$

ここで現れる行列 Ω_{yy} の三角関数は、級数展開により定義されるが、実際には行列を対角化してから各対角要素の三角関数を求めれば良い。

前節と同様、部分積分により、摩擦核と速度の畳み込み積分が出る。以上により得られた $y(t)$ の形式解を x の式に代入すれば、一般化ランジュバン方程式の形になる。

$$\ddot{x} = -\Omega_{\text{eff}}^2 x(t) - \int_0^t \Gamma(t-\tau) \dot{x}(\tau) d\tau - \Gamma(t)x(0) + \mathbf{R}(t)$$

ここで、摩擦核とランダムな外力は、次で与えられる。

$$\begin{aligned} \Gamma(t) &\equiv \Omega_{xy}^2 \Omega_{yy}^{-2} \cos \Omega_{yy} t \cdot \Omega_{yx}^2 \\ \mathbf{R}(t) &\equiv \Omega_{xy}^2 \cos \Omega_{yy} t \cdot \mathbf{y}(0) - \Omega_{xy}^2 \Omega_{yy}^{-1} \sin \Omega_{yy} t \cdot \dot{\mathbf{y}}(0) \end{aligned}$$

やはり前節と同様、揺動散逸定理

$$\langle \mathbf{R}(0)\mathbf{R}(t) \rangle = k_B T \Gamma(t)$$

が成り立っていることを確かめるのは容易である。

10.5 射影演算子の方法

10.5.1 行列形式

前節で行った x と y への分割は、単なる選択と並べ替えの問題だったが、それを次のような射影演算子（行列）によって表現することも出来る。

$$\mathbf{P} \equiv \begin{bmatrix} \mathbf{1}_n & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{0} \end{bmatrix}, \quad \mathbf{Q} \equiv \mathbf{1}_N - \mathbf{P} = \begin{bmatrix} \mathbf{0} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{1}_{N-n} \end{bmatrix}$$

これらは冪等、すなわち $\mathbf{P}^2 = \mathbf{P}$ および $\mathbf{Q}^2 = \mathbf{Q}$ であり、射影としての条件を満たしている。元の N 次元の運動方程式 $\ddot{x} = -\Omega^2 x = -\Omega^2(\mathbf{P} + \mathbf{Q})x$ は、これらを用いて次のように二分割される。

$$\begin{aligned} \mathbf{P}\ddot{x} &= -(\mathbf{P}\Omega^2\mathbf{P})\mathbf{P}x - (\mathbf{P}\Omega^2\mathbf{Q})\mathbf{Q}x \\ \mathbf{Q}\ddot{x} &= -(\mathbf{Q}\Omega^2\mathbf{P})\mathbf{P}x - (\mathbf{Q}\Omega^2\mathbf{Q})\mathbf{Q}x \end{aligned}$$

$x_P \equiv \mathbf{P}x$ 、 $\Omega_{PQ} \equiv \mathbf{P}\Omega^2\mathbf{Q}$ などを定義すれば、これらは次のように書き直される。

$$\begin{aligned} \ddot{x}_P &= -\Omega_{PP}^2 x_P - \Omega_{PQ}^2 x_Q \\ \ddot{x}_Q &= -\Omega_{QP}^2 x_P - \Omega_{QQ}^2 x_Q \end{aligned}$$

後は前節と同様にして、一般化ランジュバン方程式が導かれる。ここでの手続きから明らかのように、もっと一般的な射影行列を考えてもよいことが分かる。

10.5.2 古典力学

前節の議論を一般化して、古典力学および量子力学の任意の運動方程式を、少なくとも形式的には、一般化ランジュバン方程式と類似の形に変換することが出来る。まず最初に古典力学の場合を見てから、次節で量子力学の場合を議論する。

正準座標と運動量を q, p とし、これらをまとめて $z \equiv (p, q)$ と書くことにする。古典的な運動方程式は、ポアソン括弧により

$$\frac{d}{dt}z_i = \{z_i, H\}_{\text{PB}} \equiv -Lz_i$$

と表される。ここで、 H は古典的なハミルトニアン、 $\{\dots\}_{\text{PB}}$ はポアソン括弧である。上式により、古典的なリウヴィル演算子 L を定義することが出来る。

ここで、射影演算子 P とその随伴 (adjoint) $Q \equiv 1 - P$ を考える。運動方程式は、次のように分割される。

$$\begin{aligned} P\dot{z} &= -PL(P+Q)z = -L_{PP}z_P - L_{PQ}z_Q \\ Q\dot{z} &= -QL(P+Q)z = -L_{QP}z_P - L_{QQ}z_Q \end{aligned}$$

ここで、 $L_{PP} \equiv PLP$ および $z_P \equiv Pz$ などを定義した。二行目の形式解は、例えば前節のようにラプラス変換法を用いて、

$$z_Q(t) = e^{-L_{QQ}t}z_Q(0) - \int_0^t e^{-L_{QQ}(t-\tau)}L_{QP}z_P(\tau)d\tau$$

と得られる。したがって、標的空間に射影された変数 z_P の運動方程式は、

$$\dot{z}_P = -L_{PP}z_P + \int_0^t L_{PQ}e^{-L_{QQ}(t-\tau)}L_{QP}z_P(\tau)d\tau - L_{PQ}e^{-L_{QQ}t}z_Q(0)$$

前と同様、部分積分により、摩擦核と速度の畳み込みを含む形が導かれる。

$$\dot{z}_P = -(L_{PP} - \zeta(0))z_P - \int_0^t \zeta(t-\tau)\dot{z}_P(\tau)d\tau + R(t)$$

ただし、

$$\begin{aligned} \zeta(t) &\equiv L_{PQ}L_{QQ}^{-1}e^{-L_{QQ}(t-\tau)}L_{QP} \\ R(t) &\equiv e^{-L_{QQ}t}z_Q(0) + L_{QQ}^{-1}e^{-L_{QQ}t}L_{QP}z_P(0) \end{aligned}$$

である。このようにして、一般の古典的運動方程式を形式的に一般化ランジュバン方程式の形に変換することが出来る。

10.5.3 量子力学

同様の手続きを、(非相対論的)量子力学に適用することが出来る。完全系 $\{\phi_i\}$ ($i = 1, 2, \dots$) の部分空間からなる標的空間への射影演算子とその補空間を考える。

$$\hat{P} \equiv \sum_{i=1}^n |\phi_i\rangle\langle\phi_i|, \quad \hat{Q} \equiv 1 - \hat{P} = \sum_{i=n+1}^{\infty} |\phi_i\rangle\langle\phi_i|$$

時間依存のシュレディンガー方程式

$$\frac{\partial}{\partial t}\psi = -\frac{i}{\hbar}\hat{H}\psi$$

は、次のように分割される。

$$\hat{P}\dot{\psi} = -\frac{i}{\hbar}\{(\hat{P}\hat{H}\hat{P})\hat{P}\psi + (\hat{P}\hat{H}\hat{Q})\hat{Q}\psi\}$$

$$\hat{Q}\dot{\psi} = -\frac{i}{\hbar}\{(\hat{Q}\hat{H}\hat{P})\hat{P}\psi + (\hat{Q}\hat{H}\hat{Q})\hat{Q}\psi\}$$

ψ_P や H_{PP} などの記法を導入すれば、

$$\dot{\psi}_P = -\frac{i}{\hbar}(H_{PP}\psi_P + H_{PQ}\psi_Q)$$

$$\dot{\psi}_Q = -\frac{i}{\hbar}(H_{QP}\psi_P + H_{QQ}\psi_Q)$$

前と同様、ラプラス変換法によって ψ_Q の形式解を求めてみよう。まず、 $\psi_Q(t)$ の運動方程式のラプラス変換

$$s\tilde{\psi}_Q(s) - \psi_Q(0) = -\frac{i}{\hbar}H_{QP}\tilde{\psi}_P(s) - \frac{i}{\hbar}H_{QQ}\tilde{\psi}_Q(s)$$

を $\tilde{\psi}_Q(s)$ について解いて、

$$\tilde{\psi}_Q(s) = \frac{1}{s + iH_{QQ}/\hbar} \left\{ \psi_Q(0) - \frac{i}{\hbar}H_{QP}\tilde{\psi}_P(s) \right\}$$

これをラプラス逆変換すれば、

$$\psi_Q(t) = e^{-iH_{QQ}t/\hbar}\psi_Q(0) - \frac{i}{\hbar} \int_0^t e^{-iH_{QQ}(t-\tau)/\hbar} H_{QP}\psi_P(\tau) d\tau$$

が得られる。ここで、初期波動関数 $\psi(0)$ は、現行の関心の対象である標的空間 (P 空間) にあると仮定して、右辺第一項を落とすことにする。すなわち、 $\psi_P(0) \neq 0$ および $\psi_Q(0) = 0$ とする。これにより、 $\psi_P(t)$ の運動方程式は、次式となる。

$$\dot{\psi}_P(t) = -\frac{i}{\hbar}H_{PP}\psi_P(t) + \left(\frac{i}{\hbar}\right)^2 \int_0^t H_{PQ}e^{-iH_{QQ}(t-\tau)/\hbar} H_{QP}\psi_P(\tau) d\tau$$

このようにして、関心の対象外である Q 空間の基底関数は、形式的に消去される。上式の右辺第一項は、 P 空間のハミルトニアン H_{PP} による時間発展を表す。第二項は、 Q 空間へ遷移し、そこで $t - \tau$ だけ時間発展してから P 空間へ戻って来る遷移によって影響を受けた $\psi_P(t)$ の時間発展を表す。(**Note : Green's function representation \Rightarrow damping theory**)

同様の射影を、密度演算子 ρ の運動方程式である量子リウヴィル方程式 (第 16 章参照)

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho = -\frac{i}{\hbar} \hat{L} \rho$$

に適用することも出来る。ここで、量子力学的なリウヴィル演算子は、

$$\hat{L} A \equiv \frac{1}{\hbar} [H, A]$$

で定義される。密度行列の対角要素は基底関数とする状態の分布を、非対角要素はそれらの間のコヒーレンスを表す。そこで、射影演算子法によって対角要素のみを取り出し、非対角要素を消去すると、よく知られたマスター方程式、すなわち対角分布の動的変化を表す運動方程式が得られる。

10.6 位相空間の分布関数

10.6.1 古典的リウヴィル方程式

10.6.2 フォッカー・プランク方程式

10.6.3 ボルツマン方程式

10.7 確率過程的古典動力学シミュレーション

に対する遠心力効果の形で、反応座標の実効的な質量が影響を受ける。しかしながら、遷移状態近傍の狭い領域における運動のみが反応速度を決定しているような場合には、運動エネルギー項を近似的に分離することも許されるだろう。実際の化学反応速度の解析において、遷移状態理論がしばしば成功して来たのは、このような事情によると考えて良さそうである。

11.3 遷移状態理論を超えて

凝縮相では、反応座標は他の自由度からの摩擦を受ける。よって、系の動力学は複雑になり、反応座標上を正方向と逆方向に押されたり引き戻されたりする。このような、分割面における軌道の「再交差」により、遷移状態理論の中心である「非再交差」の仮定は破綻する。これは、凝縮相でより重要となるであろう。

再交差する軌道の例を図 XX に示した。例 (a) は、遷移状態理論においては反応性であると見なされてしまう。例 (b) は確かに反応性ではあるが、遷移状態理論では二重に勘定されてしまう。同様の考察が例 (c) および (d) にもあてはまり、遷移状態理論は真の反応速度を過大評価することが分かる。遷移状態理論の反応速度と真の反応速度との比

$$k^{\text{exact}} = \kappa \cdot k^{\text{TST}}$$

として定義される補正因子 κ は、「透過係数 (transmission coefficient)」と呼ばれる。本節では、一般化ランジュバン方程式に基づいて摩擦の効果を取り入れることにより透過係数を見積もる Grote-Hynes (GH) 理論の概略を紹介する。次に、より古くからあった Kramers の理論を、GH 理論のランジュバン極限 (摩擦の記憶効果を無視する極限) として議論する。

11.3.1 Grote-Hynes 理論

まず、遷移状態近傍のポテンシャル面は、反応座標 s に沿って逆放物線で近似されるとする。

$$V(s) \cong -\frac{\omega_{b,na}^2}{2} s^2$$

ここで、 $\omega_{b,na}$ はポテンシャル障壁頂上での運動の周波数を表す。これを、「非断熱的障壁周波数」と呼ぶことにする。また、第 10 章の調和熱浴モデルハミルトニアン (10.5) を考える。

$$H = \frac{p_s^2}{2} - \frac{\omega_{b,na}^2}{2} s^2 + \sum_i \left(\frac{p_i^2}{2} + \frac{\omega_i^2}{2} x_i^2 \right) + s \sum_i c_i x_i$$

右辺最後の項が、反応座標と熱浴との結合を表す。

この結合による効果を見るには、「断熱的な熱浴の極限」を調べるのがよい。まず、熱浴座標のポテンシャルエネルギーに対応する項は、次のように書き換えられる。

$$\sum_i \frac{\omega_i^2}{2} \left(x_i + \frac{c_i}{\omega_i^2} s \right)^2 - \frac{c_i^2}{2\omega_i^2} s^2$$

これによると、熱浴座標が常に $x_i + c_i s / \omega_i^2 = 0$ を満たすとすると、すなわち、 s の運動に断熱的に従い、熱浴にとっての最小エネルギー点を辿るとすると、 s について二次の最終項が裸のポテンシャル $V(s)$ を

$$-\frac{1}{2} \left(\omega_{b,na}^2 + \frac{c_i^2}{\omega_i^2} \right) s^2 = -\frac{1}{2} (\omega_{b,na}^2 + \zeta(0)) s^2 = -\frac{1}{2} \omega_{b,eq}^2 s^2$$

のように実効的に変化させることになる。ここで、式(10.11)を用いた上に、「平衡」あるいは「断熱的」な障壁周波数を

$$\omega_{b,eq}^2 = \omega_{b,na}^2 + \zeta(0).$$

で定義した。 $\zeta(0)$ が追加されることについては、既に第10章の式(10.12)周辺で議論した。注目すべきは、ポテンシャルの谷の周波数は減少し、山頂(障壁)の周波数は増大することである。

第10章と同様に、反応座標 s の動力学は、一般化ランジュバン方程式

$$\ddot{s}(t) = \omega_{b,eq}^2 s(t) - \int_0^t d\tau \zeta(t-\tau) \dot{s}(\tau) + R(t) \quad (11.14)$$

により記述される。これのラプラス変換は、

$$\lambda^2 \tilde{s}(\lambda) - \lambda s(0) - \dot{s}(0) = \omega_{b,eq}^2 \tilde{s}(\lambda) - \tilde{\zeta}(\lambda) (\lambda \tilde{s}(\lambda) - s(0)) + \tilde{R}(\lambda)$$

並べ替えると、

$$\tilde{s}(\lambda) = \frac{(\lambda + \tilde{\zeta}(\lambda))s(0) + \dot{s}(0) + \tilde{R}(\lambda)}{\lambda^2 - \omega_{b,eq}^2 + \lambda \tilde{\zeta}(\lambda)}$$

ラプラス逆変換は、次のように書かれる。

$$s(t) = \sum_{\text{res}\{\lambda\}} e^{\lambda t} \tilde{s}(\lambda)$$

従って、

$$\lambda^2 - \omega_{b,eq}^2 + \lambda \tilde{\zeta}(\lambda) = 0 \quad (11.15)$$

により決まる $\tilde{s}(\lambda)$ の極が、実時間の動力学に寄与することが分かる。式(11.15)の解を λ_r とすれば、反応速度を補正する透過係数が、

$$\kappa_{GH} = \frac{\lambda_r}{\omega_{b,eq}} = \frac{\omega_{b,eq}}{\lambda_r + \tilde{\zeta}(\lambda_r)} \quad (11.16)$$

となることを Grote と Hynes は示した[‡]。これの物理的な意味については、そのクラマース (Kramers) 極限を次節で見てから、再び議論する。

[‡]詳細については、次の論文がおそらく分かり易い。Gertner, Wilson, and Hynes, J Chem Phys **90**, 3537 (1989), Appendix.

11.3.2 クラマース (Kramers) 極限

我々は歴史を遡り、Kramers 理論を調べる。ただし、元々の導出ではなく、Grote-Hynes 理論のランジュバン極限として議論するのが便利である。10.1.1 節で見たように、一般化ランジュバン方程式 (11.14) のランジュバン極限は、次のように書かれる。

$$\ddot{s}(t) = \omega_{b,\text{eq}}^2 s(t) - \zeta \dot{s}(t) + R(t)$$

ここで、摩擦係数

$$\zeta \equiv \int_0^\infty \zeta(\tau) d\tau = \tilde{\zeta}(\lambda = 0)$$

は、 $\zeta(t)$ の減衰が速い極限を考えると、積分核から分離した。言い替えると、時間スケールを粗視化することで、ランジュバン極限を得た。

すると、Grote-Hynes 方程式は、

$$\lambda^2 + \zeta\lambda - \omega_{b,\text{eq}}^2 = 0$$

のように簡単になり、初等代数で解けるようになる。解は正でなければならないことに注意して、

$$\lambda_r = \frac{-\zeta + \sqrt{\zeta^2 + 4\omega_{b,\text{eq}}^2}}{2} \quad (11.17)$$

を得る。これは、摩擦の強い極限 $\zeta \gg \omega_{b,\text{eq}}$ で、

$$\lambda_r \simeq \frac{\omega_{b,\text{eq}}^2}{\zeta}$$

となる。したがって、Kramers 極限における透過係数は、式 (11.16) より、

$$\kappa_{\text{KR}} = \frac{\omega_{b,\text{eq}}}{\zeta}$$

となる。遷移状態理論の速度定数を

$$k^{\text{TST}} = \frac{\omega_R}{2\pi} e^{-\beta\Delta G^\ddagger}$$

と書くならば、透過係数により補正された速度定数は、

$$k_{\text{KR}} = \kappa_{\text{KR}} k^{\text{TST}} = \frac{1}{\zeta} \frac{\omega_R \omega_{b,\text{eq}}}{2\pi} e^{-\beta\Delta G^\ddagger}$$

となる。よって、摩擦が大きい場合に速度定数は抑えられる。

一方、弱い摩擦の極限 $\zeta \ll \omega_{b,\text{eq}}$ では、式 (11.17) は

$$\lambda_r \simeq \omega_{b,\text{eq}}$$

と近似されるので、式 (11.16) は

$$\kappa \simeq 1$$

を与える。よって、摩擦の強さ ζ の関数としての透過係数は、小さな摩擦の極限では 1 から始まり、摩擦が強くなるにつれて ζ の逆数に比例して減衰する。これより、一般的な Grote-Hynes の結果 (11.16) の振舞いも示唆される。すなわち、周波数に依存する摩擦係数 $\tilde{\zeta}(\lambda)$ は、一般に λ に沿って減少する。これは、反応座標の運動が速くなると媒質からの摩擦は小さくなるという微視的な描像を反映する。 **(EXPAND MORE)**

元々のクラマース理論は、分布関数のフォッカー・プランク方程式から導かれた。それによると、摩擦の小さい極限では、反応速度は摩擦係数に比例することが示された。障壁を越えるためには、反応座標が周りの媒質からエネルギーを貰う必要があるからである。反応座標にエネルギーを与えるのはランダムな外力だが、その起源は摩擦力と同じく溶媒または媒質の熱運動であるから、溶媒との結合が大き過ぎない場合には、反応はそれによって促進される。しかし、ある臨界点を越えると、摩擦は反応座標方向の運動を抑制し始める。したがって、摩擦係数の関数としての反応速度は、その転回点で極大を持つ。これは、クラマースの転回 (turn-over) と呼ばれる。 **(CHECK & REWRITE)**

11.3.3 基準振動解析の方法

cf. Pollak 1986

11.4 シミュレーションによる透過係数

11.4.1 あらすじ

本節では、分子シミュレーションから透過係数を計算するための定式化について、まずはその概要を素描する。詳細な導出は次節で示す。反応座標を x で表し、反応物側が $x < 0$ にあるとする。

遷移状態理論の速度定数 (11.13) は、次式のように書ける。

$$k_{\text{TST}} = \frac{\langle \delta[x(0)] \dot{x}(0) \theta[\dot{x}(0)] \rangle}{\langle \theta(-x) \rangle} \quad (11.18)$$

一方、次節で式 (11.30) として導出されるように、時間に依存する反応速度は次式で与えられる。

$$k^+(t) = \frac{\langle \delta[x(0)] \dot{x}(0) \theta[-x(-t)] \rangle}{\langle \theta(-x) \rangle} \quad (11.19)$$

k_{TST} と $k^+(t)$ の違いは、分子の階段関数に見られる。後者が負の時間 $-t$ を含む理由は、式 (11.27) において明らかにされる。これらの比より、透過係数は次式のように書かれる。

$$\kappa(t) = \frac{\langle \delta[x(0)] \dot{x}(0) \theta[-x(-t)] \rangle}{\langle \delta[x(0)] \dot{x}(0) \theta[\dot{x}(0)] \rangle} \equiv \frac{\langle j(0) \theta[-x(-t)] \rangle}{\langle j_+(0) \rangle}$$