JMAK の式の一般化と粒子サイズ分布の計算

by T.Koyama

１．JMAK の式の一般化

一般的な JMAK の関係式は、

$$f(t) = 1 - \exp\{-f_{ex}(t)\} = 1 - \exp\left\{-\frac{1}{V_0}\int_0^t J(t')v(t,t')dt'\right\} \tag{1}$$

にて与えられる。$J(t')$ は時間 t' における単位体積当たり（未反応部分）に出現する核の個数（核形成頻度）で、$v(t,t')$ は時間 t'に生成した個々の粒子の、時間 t における体積である。V_0 は領域全体の体積である。この式において重要な関数は、$f(t)$，$J(t)$，および $v(t,t')$ であり、$f(t)$ と $J(t)$ は実験的に比較的精度良く決定することが出来る。

２．$f(t)$ と $J(t)$ から $v(t,t')$ を導出

$f(t)$ と $J(t)$ が実験的に得られた場合に、$v(t,t')$ を導出する方法について以下説明する。まず、$f(t)$ と $J(t)$ の関数形を以下のように仮定する。これが実験データに対するフィッティング式となる。

$$J(t) = J_0 + J_S\{1 - \exp(-At)\} \tag{2}$$

$$f(t) = 1 - \exp(-Kt^n) \tag{3}$$

K, n および J_0, J_S, A はフィッティングパラメータであり､それぞれ出現相の体積分率の時間変化に関する実験データおよび出現粒子数の時間変化から、最小二乗法等の最適化法によって決定することができる。

*** 注意 ***

系単位体積における出現粒子数の時間変化 $N(t)$ を実験的に決定した場合、$J(t)$ と $N(t)$ の関係は

$$J(t) = \frac{1}{1 - f(t)}\frac{dN(t)}{dt}$$

にて与えられる。なぜなら $J(t)$ は未反応部分 $1 - f(t)$ に着目した場合における新相の出現頻度であるからである。

****

また析出相の体積 $v(t,t')$ を $v(t,t') = v(t-t')$ のように $(t-t')$ のみの関数と仮定する。以上から、

$$\begin{aligned}
f(t) &= 1 - \exp\left\{-\frac{1}{V_0}\int_0^t J(t')v(t,t')dt'\right\} \\
&= 1 - \exp\left\{-\frac{1}{V_0}\int_0^t [J_0 + J_S\{1 - \exp(-At')\}]v(t-t')dt'\right\} \\
&= 1 - \exp\left\{-\frac{J_0}{V_0}\int_0^t v(t-t')dt' - \frac{J_S}{V_0}\int_0^t \{v(t-t') - v(t-t')\exp(-At')\}dt'\right\} \\
&= 1 - \exp\left\{-\frac{J_0 + J_S}{V_0}\int_0^t v(t-t')dt' + \frac{J_S}{V_0}\int_0^t v(t-t')\exp(-At')dt'\right\}
\end{aligned}$$

である。ここで、$t''=t-t'$ と置いて、

$$\begin{aligned}&t''=t-t',\quad t''(t'=0)=t,\quad t''(t'=t)=0\\&t'=t-t''\\&dt'=-dt''\end{aligned}$$

より、

$$\begin{aligned}f(t)&=1-\exp\left\{-\frac{J_0+J_S}{V_0}\int_0^t v(t'')dt''+\frac{J_S}{V_0}\int_0^t v(t'')\exp\{-A(t-t'')\}dt''\right\}\\&=1-\exp\left\{-\frac{J_0+J_S}{V_0}\int_0^t v(t'')dt''+\frac{J_S}{V_0}\exp(-At)\int_0^t v(t'')\exp(At'')dt''\right\}\end{aligned}$$

$$\exp\left\{-\frac{J_0+J_S}{V_0}\int_0^t v(t'')dt''+\frac{J_S}{V_0}\exp(-At)\int_0^t v(t'')\exp(At'')dt''\right\}=1-f(t)$$

$$-\frac{J_0+J_S}{V_0}\int_0^t v(t'')dt''+\frac{J_S}{V_0}\exp(-At)\int_0^t v(t'')\exp(At'')dt''=\ln\{1-f(t)\}$$

$$\therefore\ \frac{J_0+J_S}{V_0}\int_0^t v(t'')dt''-\frac{J_S}{V_0}\exp(-At)\int_0^t v(t'')\exp(At'')dt''=-\ln\{1-f(t)\}=\ln\left\{\frac{1}{1-f(t)}\right\}$$

と変形できる。

*** 注意 **
以上の定式化を、関数形を限定せずに展開すると、

$$f(t)=1-\exp\left\{-\frac{1}{V_0}\int_0^t J(t')v(t,t')dt'\right\}=1-\exp\left\{-\frac{1}{V_0}\int_0^t J(t')v(t-t')dt'\right\}$$

より、$t''=t-t'$ と置いて、 $\begin{aligned}&t''=t-t',\quad t''(t'=0)=t,\quad t''(t'=t)=0\\&t'=t-t'',\quad dt'=-dt''\end{aligned}$ から、

$$\begin{aligned}f(t)&=1-\exp\left\{-\frac{1}{V_0}\int_0^t J(t')v(t-t')dt'\right\}=1-\exp\left\{-\frac{1}{V_0}\int_t^0 J(t-t'')v(t'')(-dt'')\right\}\\&=1-\exp\left\{-\frac{1}{V_0}\int_0^t J(t-t'')v(t'')dt''\right\}\end{aligned}$$

となる。ここで重要な点は、$J(t-t'')v(t'')$ に具体的関数形 $J(t-t'')$ を代入した場合、各項が t と t'' の関数に変数分離し、かつ変数 t に関する関数形が $\exp(\alpha t)$ の形である点である。この条件が満足されない場合、以下の定式化を進めることが出来ない。つまり、$J(t)$ の関数形として素性の良い関数形を選ぶことが重要なポイントである。
****

さて、

$$g(f) \equiv \ln\left\{\frac{1}{1-f(t)}\right\} \tag{4}$$

と置いて、先の式を時間で微分してみよう。

$$g(f) \equiv \ln\left\{\frac{1}{1-f(t)}\right\} = \frac{J_0+J_S}{V_0}\int_0^t v(t'')dt'' - \frac{J_S}{V_0}\exp(-At)\int_0^t v(t'')\exp(At'')dt''$$

$$\frac{dg}{dt} = \frac{J_0+J_S}{V_0}v(t) + \frac{AJ_S}{V_0}\exp(-At)\int_0^t v(t'')\exp(At'')dt'' - \frac{J_S}{V_0}\exp(-At)v(t)\exp(At)$$

$$= \frac{J_0+J_S}{V_0}v(t) + \frac{AJ_S}{V_0}\exp(-At)\int_0^t v(t'')\exp(At'')dt'' - \frac{J_S}{V_0}v(t)$$

$$= \frac{J_0}{V_0}v(t) + \frac{AJ_S}{V_0}\exp(-At)\int_0^t v(t'')\exp(At'')dt''$$

$$\frac{d^2g}{dt^2} = \frac{J_0}{V_0}\frac{dv}{dt} - \frac{A^2J_S}{V_0}\exp(-At)\int_0^t v(t'')\exp(At'')dt'' + \frac{AJ_S}{V_0}\exp(-At)v(t)\exp(At)$$

$$= \frac{J_0}{V_0}\frac{dv}{dt} - \frac{A^2J_S}{V_0}\exp(-At)\int_0^t v(t'')\exp(At'')dt'' + \frac{AJ_S}{V_0}v(t)$$

$$= \frac{J_0}{V_0}\frac{dv}{dt} - A\frac{dg}{dt} + A\frac{J_0}{V_0}v(t) + \frac{AJ_S}{V_0}v(t) = \frac{J_0}{V_0}\frac{dv}{dt} - A\frac{dg}{dt} + A\frac{J_0+J_S}{V_0}v(t)$$

これより、

$$\begin{aligned} \frac{d^2g}{dt^2} &= \frac{J_0}{V_0}\frac{dv}{dt} - A\frac{dg}{dt} + A\frac{J_0+J_S}{V_0}v(t) \\ \frac{dv(t)}{dt} + A\frac{J_0+J_S}{J_0}v(t) &= \frac{V_0}{J_0}\frac{d^2g}{dt^2} + A\frac{V_0}{J_0}\frac{dg}{dt} \end{aligned} \tag{5}$$

であり、$v(t)$ に関する微分方程式が得られた。ちなみに $J_0 = 0$ の場合には、

$$\begin{aligned} &\frac{d^2g}{dt^2} = \frac{J_0}{V_0}\frac{dv}{dt} - A\frac{dg}{dt} + A\frac{J_0+J_S}{V_0}v(t) \quad \rightarrow \quad \frac{d^2g}{dt^2} = -A\frac{dg}{dt} + A\frac{J_S}{V_0}v(t) \\ &\therefore \ \frac{v(t)}{V_0} = \frac{1}{AJ_S}\frac{d^2g}{dt^2} + \frac{1}{J_S}\frac{dg}{dt} \end{aligned} \tag{6}$$

となる。

ところで、式(3)と(4)より、

$$\begin{aligned} &g(f) \equiv \ln\left\{\frac{1}{1-f(t)}\right\} = \ln\left\{\frac{1}{1-[1-\exp(-Kt^n)]}\right\} = \ln\left\{\exp(Kt^n)\right\} = Kt^n \\ &\frac{dg}{dt} = nKt^{n-1} \\ &\frac{d^2g}{dt^2} = n(n-1)Kt^{n-2} \end{aligned} \tag{7}$$

であり、また常微分方程式

$$\frac{dv(t)}{dt}+av(t)=h(t)$$

の解は、境界条件が $v(0)=h(0)=0$ である(式(7)参照)ことを考慮して、

$$\begin{aligned}
v(t)&=\left[\int_\beta^t h(t'')\exp\left(\int_\alpha^{t''} adt'\right)dt''+C_0\right]\exp\left\{-\int_\alpha^t adt'\right\}+C_1\exp\left\{-\int_\alpha^t adt'\right\}\\
&=\left[\int_\beta^t h(t'')\exp\left(at''+C_2\right)dt''+C_0\right]\exp\left\{-(at+C_2)\right\}+C_1\exp\left\{-(at+C_2)\right\}\\
&=\left[\int_0^t h(t'')\exp\left(at''+C_2\right)dt''+\int_\beta^0 h(t'')\exp\left(at''+C_2\right)dt''+C_0+C_1\right]\exp\left\{-(at+C_2)\right\}\\
&=\left[\int_0^t h(t'')\exp\left(at''+C_2\right)dt''+C_\beta+C_0+C_1\right]\exp\left\{-(at+C_2)\right\}\\
&=\left[\int_0^t h(t'')\exp\left(at''+C_2\right)dt''\right]\exp\left\{-(at+C_2)\right\}\\
&=\left[\exp(C_2)\int_0^t h(t'')\exp(at'')dt''\right]\exp(-at)\exp(-C_2)\\
&=\exp(-at)\int_0^t h(t')\exp(at')dt'
\end{aligned}$$

（ $v(0)=h(0)=0$ より、$v(0)=(C_\beta+C_0+C_1)\exp(-C_2)=0, \quad \therefore C_\beta+C_0+C_1=0$ ）

にて与えられるので、微分方程式(5)の解は、式(7)を考慮して、

$$\begin{aligned}
v(t)&=\exp\left(-A\frac{J_0+J_S}{J_0}t\right)\int_0^t\left\{\frac{V_0}{J_0}\frac{d^2g}{dt^2}+A\frac{V_0}{J_0}\frac{dg}{dt}\right\}\exp\left(A\frac{J_0+J_S}{J_0}t'\right)dt'\\
&=\frac{V_0}{J_0}\exp\left(-A\frac{J_0+J_S}{J_0}t\right)\int_0^t\left\{Kn(n-1)\,(t')^{n-2}+AKn\,(t')^{n-1}\right\}\exp\left(A\frac{J_0+J_S}{J_0}t'\right)dt' \qquad (8)\\
\therefore\ \frac{v(t)}{V_0}&=\exp\left(-A\frac{J_0+J_S}{J_0}t\right)\int_0^t\left\{n(n-1)\frac{K}{J_0}(t')^{n-2}+n\frac{AK}{J_0}(t')^{n-1}\right\}\exp\left(A\frac{J_0+J_S}{J_0}t'\right)dt'
\end{aligned}$$

となる。個々の変数の次元について見ておこう。まず

$v(t), V_0 : [\mathrm{m}^3]$
$A, J_0, J_S : [\mathrm{s}^{-1}]$
$K : [\mathrm{s}^{-n}]$

である。したがって、

$$\frac{v(t)}{V_0}:\frac{[\mathrm{m}^3]}{[\mathrm{m}^3]}=[1]$$

$$A\frac{J_0+J_S}{J_0}t=[\mathrm{s}^{-1}]\frac{[\mathrm{s}^{-1}]}{[\mathrm{s}^{-1}]}[\mathrm{s}]=[1]$$

$$\frac{K}{J_0}(t')^{n-2}dt'=\frac{[\mathrm{s}^{-n}]}{[\mathrm{s}^{-1}]}[\mathrm{s}^{n-2}][s]=[\mathrm{s}^{-n-(-1)+n-2+1}]=[1]$$

$$\frac{AK}{J_0}(t')^{n-1}dt'=\frac{[\mathrm{s}^{-1}][\mathrm{s}^{-n}]}{[\mathrm{s}^{-1}]}[\mathrm{s}^{n-1}][s]=[\mathrm{s}^{-1-n-(-1)+n-1+1}]=[1]$$

となり、式(8)の各項がすでに無次元化されていることがわかる。また式(8)を明示的に無次元化するには、体積と時間に関する基準値を設定し、その値にて体積と時間の次元を有する変数を規格化すればよい。具体的には、

・体積については、V_0で規格化する。

・時間については、考慮している現象（粒子数に着目している場合には最大粒子数に到達したときの時間、粒子の体積分率に着目している場合には体積分率が最大値となった時の時間）の最大時間$t_{\max}$にて規格化する。

である。

以下に述べる粒子サイズ分布に関する実際の数値計算では、$v(t)$をあらかじめ計算してマップを作成するか、もしくは何らかの関数形にてフィッティングしておくと都合が良い。

３．変態曲線に基づく粒子サイズ分布の推定方法

変態曲線から粒子サイズ分布を推定する方法について説明する。

基本的な手順としては

（１）時間t_0から$t_0+\Delta t$の間に生成した核の個数$n(t_0)=\left(dN/dt\right)_{t=t_0}\Delta t$を核形成頻度から決定する。

（２）時間t_0から$t_0+\Delta t$の間に生成した全ての核が、時間t $(t\geq t_0)$において系内を占有する体積$\{\Delta f(t_0)/\Delta t_0\}_t$を求める。

（３）時間t_0から$t_0+\Delta t$の間に生成した核の時間tにおける平均体積は$[\{\Delta f(t_0)/\Delta t_0\}/n(t_0)]_t$にて与えられる。

（４）時間tを固定し、以上の手順を、t_0を$t_0=0,\ \Delta t,\ 2\Delta t,\ 3\Delta t,\ \cdots,\ t$のように変化させて各々計算することによって、時間$t$においてどのサイズの粒子が何個存在するかが決定できるので、これを用いて粒子サイズ分布を求める。

となる。以下この手順に従い順に定式化していこう。

時間t_0から$t_0+\Delta t$の間に生成する核の頻度は、$J(t_0)=J_0+J_S\{1-\exp(-At_0)\}$である。すでに$f(t_0)$分は変態しているので、時間$t_0$から$t_0+\Delta t$の間に系単位体積あたりに生成する核の個数は、

$$n(t_0)=\{1-f(t_0)\}J(t_0)\Delta t \tag{9}$$

にて与えられる。（参考：$n(t_0)=\left(dN/dt\right)_{t=t_0}\Delta t=\{1-f(t_0)\}J(t_0)\Delta t$）

次に$\{\Delta f(t_0)/\Delta t_0\}_t$を求めよう。$\{\Delta f(t_0)/\Delta t_0\}_t$は時間$t_0$から$t_0+\Delta t$の間に生成した核の時間$t$における変態増加率である。まずある時間$t_1$以降に核生成した粒子の時間$t$における変態率への寄与

$f_c(t, t_1)$ は、

$$f_c(t, t_1) = 1 - \exp\left\{ -\frac{1}{V_0} \int_{t_1}^{t} J(t') v(t, t') dt' \right\} \tag{10}$$

にて与えられる。これより、$\{\Delta f(t_0) / \Delta t_0\}_t$ は、

$$\{\Delta f(t_0)\}_t = f_c(t, t_0) - f_c(t, t_0 + \Delta t)$$

$$\left\{ \frac{\Delta f(t_0)}{\Delta t_0} \right\}_t = \frac{f_c(t, t_0) - f_c(t, t_0 + \Delta t)}{\Delta t_0} = -\frac{f_c(t, t_0 + \Delta t) - f_c(t, t_0)}{\Delta t_0}$$

$$\therefore \lim_{\Delta t \to 0} \left\{ \frac{\Delta f(t_0)}{\Delta t_0} \right\}_t = -\frac{df_c(t, t_0)}{dt_0} = -\frac{d}{dt_0}\left[1 - \exp\left\{ -\frac{1}{V_0} \int_{t_0}^{t} J(t') v(t, t') dt' \right\} \right] \tag{11}$$

$$= \left\{ \frac{d}{dt_0}\left[-\frac{1}{V_0} \int_{t_0}^{t} J(t') v(t, t') dt' \right] \right\} \exp\left\{ -\frac{1}{V_0} \int_{t_0}^{t} J(t') v(t, t') dt' \right\}$$

$$= \frac{1}{V_0} J(t_0) v(t, t_0) \exp\left\{ -\frac{1}{V_0} \int_{t_0}^{t} J(t') v(t, t') dt' \right\}$$

と計算される（時間t_0の方が$t_0 + \Delta t$よりもΔt分だけ過去であるので、$f_c(t, t_0) > f_c(t, t_0 + \Delta t)$である点に注意すること）。したがって、時間$t_0$から$t_0 + \Delta t$の間に生成した核の時間$t$における平均体積$[\{\Delta f(t_0) / \Delta t_0\} / n(t_0)]_t$は、

$$\left[\frac{\Delta f(t_0) / \Delta t_0}{n(t_0)} \right]_t = \left[\frac{-\left(\frac{df_c(t, t_0)}{dt_0} \right)_t (\Delta t)}{n(t_0)} \right]_t = \frac{\frac{1}{V_0} J(t_0) v(t, t_0) \exp\left\{ -\frac{1}{V_0} \int_{t_0}^{t} J(t') v(t, t') dt' \right\} (\Delta t)}{\{1 - f(t_0)\} J(t_0) (\Delta t)} \tag{12}$$

$$= \frac{1}{1 - f(t_0)} \frac{v(t, t_0)}{V_0} \exp\left\{ -\int_{t_0}^{t} J(t') \frac{v(t, t')}{V_0} dt' \right\}$$

となる。$v(t, t') / V_0$は式(8)から数値計算により求めることができる。$f(t)$と$J(t)$については実測データをそのまま用いる。あとは（４）に従い、Δtを適宜設定し、t_0を順次変化させて、数値計算から$n(t_0)$と$\left[\frac{\Delta f(t_0) / \Delta t_0}{n(t_0)} \right]_t$を求め、全粒子の占有率が最大値に到達する時間$t$を目安に粒子サイズ分布を算出する。

４．$J_0 + J_S = 0$の場合

$J_0 + J_S = 0$の場合、式(8)は、

$$\frac{v(t)}{V_0} = \int_0^t \left\{ n(n-1) \frac{K}{J_0} (t')^{n-2} + n \frac{AK}{J_0} (t')^{n-1} \right\} dt' = n \frac{K}{J_0} t^{n-1} + \frac{AK}{J_0} t^n = \frac{K}{J_0} (n\, t^{n-1} + A\, t^n) \tag{13}$$

と非常に簡単になる。これより、

$$\frac{v(t,t')}{V_0} = \frac{K}{J_0}\{n\,(t-t')^{n-1} + A(t-t')^n\}$$
$$J(t) = J_0 + J_S\{1-\exp(-At)\} = J_0 + J_S - J_S\exp(-At) = -J_S\exp(-At) = J_0\exp(-At) \qquad (14)$$

であるから、

$$\left[\frac{\Delta f(t_0)/\Delta t_0}{n(t_0)}\right]_t = \frac{1}{1-f(t_0)}\frac{v(t,t_0)}{V_0}\exp\left\{-\int_{t_0}^{t} J(t')\frac{v(t,t')}{V_0}dt'\right\}$$
$$= \frac{1}{1-f(t_0)}\frac{K}{J_0}\{n\,(t-t_0)^{n-1} + A\,(t-t_0)^n\}\exp\left\{-\int_{t_0}^{t} J_0\exp(-At')\frac{K}{J_0}\{n\,(t-t')^{n-1} + A\,(t-t')^n\}dt'\right\} \qquad (15)$$
$$= \frac{K}{J_0}\frac{1}{1-f(t_0)}\{n\,(t-t_0)^{n-1} + A(t-t_0)^n\}\exp\left\{-K\int_{t_0}^{t}\{n\,(t-t')^{n-1} + A\,(t-t')^n\}\exp(-At')dt'\right\}$$

を得る。

ここで、上式の積分を少し書き換えておこう。

$$\left[\frac{\Delta f(t_0)/\Delta t_0}{n(t_0)}\right]_{t_{\max}} = \frac{K}{J_0}\frac{1}{1-f(t_0)}\{n\,(t_{\max}-t_0)^{n-1} + A(t_{\max}-t_0)^n\}$$
$$\times\exp\left\{-K\int_{t_0}^{t_{\max}}\{n\,(t_{\max}-t')^{n-1} + A\,(t_{\max}-t')^n\}\exp(-At')dt'\right\} \qquad (16)$$

において、

$$t_{\max} - t' = s,\quad t' = t_0 \rightarrow s = t_{\max} - t' = t_{\max} - t_0,\quad t' = t_{\max} \rightarrow s = t_{\max} - t_{\max} = 0$$
$$t' = t_{\max} - s \rightarrow dt' = -ds'$$

と置いて、

$$\left[\frac{\Delta f(t_0)/\Delta t_0}{n(t_0)}\right]_{t_{\max}} = \frac{K}{J_0}\frac{1}{1-f(t_0)}\{n\,(t_{\max}-t_0)^{n-1} + A(t_{\max}-t_0)^n\}$$
$$\times\exp\left\{-K\int_{t_0}^{t_{\max}}\{n\,(t_{\max}-t')^{n-1} + A\,(t_{\max}-t')^n\}\exp(-At')dt'\right\}$$
$$= \frac{K}{J_0}\frac{1}{1-f(t_0)}\{n\,(t_{\max}-t_0)^{n-1} + A(t_{\max}-t_0)^n\}$$
$$\times\exp\left\{-K\int_{t_{\max}-t_0}^{0}(n\,s^{n-1} + A\,s^n)\exp\{-A(t_{\max}-s)\}(-ds)\right\}$$
$$= \frac{K}{J_0}\frac{1}{1-f(t_0)}\{n\,(t_{\max}-t_0)^{n-1} + A(t_{\max}-t_0)^n\}$$
$$\times\exp\left\{-K\exp(-At_{\max})\int_{0}^{t_{\max}-t_0}(n\,s^{n-1} + A\,s^n)\exp(As)ds\right\}$$
$$= \frac{K}{J_0}\frac{1}{1-f(t_0)}\{n\,(t_{\max}-t_0)^{n-1} + A(t_{\max}-t_0)^n\}$$
$$\times\exp\left\{-\exp(-At_{\max})\int_{0}^{t_{\max}-t_0}K(n\,t^{n-1} + A\,t^n)\exp(At)dt\right\} \qquad (17)$$

を得る。

上式の積分はシンプソン公式等のよって求める。シンプソン公式は、それぞれの領域を２等分し

た積分公式：$\dfrac{h}{3}(f_0+4f_1+f_2)$の繰り返しであり、

$$
\begin{aligned}
&\frac{h}{3}(f_0+4f_1+f_2)\\
&\qquad+\frac{h}{3}(f_2+4f_3+f_4)\\
&\qquad\qquad+\frac{h}{3}(f_4+4f_5+f_6)\\
&\qquad\qquad\qquad\cdots+\frac{h}{3}(f_{n-2}+4f_{n-1}+f_n)\\
&=\frac{h}{3}(f_0+4f_1+2f_2+4f_3+2f_4+4f_5+2f_6+\cdots+2f_{n-2}+4f_{n-1}+f_n)
\end{aligned}
$$

にて与えられる。積分領域を$t=[0,t_{\max}]$に取り累積積分をシンプソン公式の定義に基づき求める。領域の分割数をnとし、i番目の離散的な時間を

$$
t_i=\frac{t_{\max}}{n}i=hi
$$

とする。ここで時間分割きざみを$h=t_{\max}/n$と置いた。被積分関数を$f(t)$とすると、時間t_iを中心とする時間きざみh内の積分値$F(t_i)$はシンプソン公式から、

$$
F(t_i)=\frac{1}{2}\frac{h}{3}\{f(t_i-h/2)+4f(t_i)+f(t_i+h/2)\}=\frac{h}{6}\{f(t_i-h/2)+4f(t_i)+f(t_i+h/2)\}
$$

にて計算される。なお$i=0$の場合のみ、$F(t_0)=\dfrac{h}{6}\{4f(t_0)+f(t_0+h/2)\}$とする。$F(t_i)$を順次加算していくことによって、時間$t=0$から$t=t_i$までの累積積分を求めることが出来る。式(17)の場合、変数がt_0であるので、t_0が$t_0=0$から$t_0=t_{\max}$まで変化した時の累積積分を求める。