

思路与 Mulliken 布居分析一样，但在以下几个方面有所不同

(1) 计算原子上的电荷时所用的原子轨道不同：Mulliken 分析用的是构建分子轨道的原子轨道，因而对基组有依赖性；而 NBO 分析用的是 NAO [natural atomic orbital] 原子轨道。

NAO 是在对角化密度矩阵中一中心的块矩阵得到的[原话: diagonalization of one-center blocks of the density matrix]; Since the NAOs form an orthonormal set, completely spanning the space of (generally nonorthogonal) basis orbitals, the natural populations are inherently positive, and sum correctly to the total number of electrons.

重叠区电荷的分割是通过权重而不是均分的方式分给两个原子。

(2) 给出了分子中各原子的 NHO (Natural Hybrid Orbitals), 易于为普通的化学工作者掌握和解决问题。

构建 NHO (Natural Hybrid Orbitals) 的步骤如下:

[1] find the density matrix P in a basis set of natural atomic orbitals and diagonalize each atomic subblock PAA to find the lone-pair hybrid on that center.

NBO 程序默认布居数超过 1.999e 的轨道是 core orbital, 超过 1.90e 的轨道是 lone pair orbital.

[2] for each pair of atoms A、L, form the two-center density matrix $P(AL)$.

NBO 程序默认只有布居数超过 1.90e 的轨道才被考虑, 如果电子对的数目不够, NBO 程序会继续搜索三中心的 block, 直到体系的总电子数被满足

[3] symmetrically orthogonalize the hybrids found in step 1 and 2 to find the final natural hybrids orbitals.

(3) 可以定量的给出轨道之间的相互作用能。