

**Table S-1**

**Occupancies of various Cu orbitals**

NAO	Atom	No	lang	Type (AO)	Occupancy	Energy
459	Cu	31	S	Cor ( 1s)	2.00000	-285.60300
460	Cu	31	S	Cor ( 2s)	2.00000	-74.43002
461	Cu	31	S	Cor ( 3s)	1.99737	-5.88855
462	Cu	31	S	Val ( 4s)	0.35151	0.16900
463	Cu	31	S	Ryd ( 5s)	0.00405	0.98476
464	Cu	31	S	Ryd ( 6s)	0.00121	1.42117
465	Cu	31	S	Ryd ( 7s)	0.00001	39.51317
466	Cu	31	px	Cor ( 2p)	2.00000	-33.90856
467	Cu	31	px	Cor ( 3p)	1.99921	-2.82301
468	Cu	31	px	Val ( 4p)	0.24525	0.25100
469	Cu	31	px	Ryd ( 5p)	0.00521	0.83654
470	Cu	31	px	Ryd ( 6p)	0.00165	1.67109
471	Cu	31	py	Cor ( 2p)	2.00000	-33.90763
472	Cu	31	py	Cor ( 3p)	1.99944	-2.82311
473	Cu	31	py	Val ( 4p)	0.22729	0.16890
474	Cu	31	py	Ryd ( 5p)	0.00375	0.48305
475	Cu	31	py	Ryd ( 6p)	0.00101	1.67344
476	Cu	31	pz	Cor ( 2p)	2.00000	-33.90447
477	Cu	31	pz	Cor ( 3p)	1.99942	-2.81946
478	Cu	31	pz	Val ( 4p)	0.19593	0.17359
479	Cu	31	pz	Ryd ( 5p)	0.00376	0.50300
480	Cu	31	pz	Ryd ( 6p)	0.00105	1.57752
481	Cu	31	dxy	Val ( 3d)	1.90400	-0.19862
482	Cu	31	dxy	Ryd ( 4d)	0.00012	2.41794
483	Cu	31	dxz	Val ( 3d)	1.90997	-0.19492
484	Cu	31	dxz	Ryd ( 4d)	0.00017	2.44080
485	Cu	31	dyz	Val ( 3d)	1.92056	-0.19484
486	Cu	31	dyz	Ryd ( 4d)	0.00009	2.36721
487	Cu	31	dx2y2	Val ( 3d)	1.81383	-0.19031
488	Cu	31	dx2y2	Ryd ( 4d)	0.00018	2.37324
489	Cu	31	dz2	Val ( 3d)	1.93247	-0.19648
490	Cu	31	dz2	Ryd ( 4d)	0.00006	2.28379
491	Cu	31	f (0)	Ryd ( 4f)	0.00009	2.55209
492	Cu	31	f (C1)	Ryd ( 4f)	0.00004	2.53941
493	Cu	31	f (S1)	Ryd ( 4f)	0.00003	2.53952
494	Cu	31	f (C2)	Ryd ( 4f)	0.00010	2.63936
495	Cu	31	f (S2)	Ryd ( 4f)	0.00006	2.58967
496	Cu	31	f (C3)	Ryd ( 4f)	0.00011	2.56018
497	Cu	31	f (S3)	Ryd ( 4f)	0.00008	2.56931

**Natural electronic configurations**

Cu 31 [core]4s ( 0.35) 3d ( 9.48) 4p ( 0.67) 5p ( 0.01)  
 Cu 32 [core]4s ( 0.34) 3d ( 9.50) 4p ( 0.61) 5p ( 0.01)