

Supplementary Information for

Theoretical design of conjugated diradicaloids as singlet fission sensitizers: quinones and methylene derivatives

Diego López-Carballeira, David Casanova and Fernando Ruipérez

Content:

1. Figures:

- **Figure S1.** Full set of molecules, where X = O, CH₂. Those molecules marked with (*) are also calculated combining both O and CH₂ substituents.
- **Figure S2.** Diradical character (y_0) for the unsubstituted molecules.
- **Figure S3.** 2T₁-Q₁ energy differences for the Q, QM and QDM derivatives, in eV.
- **Figure S4.** 2T₁-T₂ energy differences, for the Q, QDM and QM derivatives, in eV.
- **Figure S5.** 2T₁-S₁ energy differences for the Q, QM and QDM derivatives, in eV, calculated using Spin-Flip TDDFT (SF-TDDFT).
- **Figure S6.** 2T₁-T₂ energy differences for the Q, QM and QDM derivatives, in eV, calculated using Spin-Flip TDDFT (SF-TDDFT).

2. Tables:

- **Table S1.** First singlet (S₁) and triplet (T₁) excited states, 2T₁-S₁ and 2T₁-T₂ energy differences, in eV, for the acene series from naphthalene to pentacene calculated using different density functionals at the TDDFT/6-31+G(d,p) level of theory. The prefix SF states for a Spin-Flip TDDFT calculation. (*) High spin contamination. (**) Reference values for the vertical transition energies to lowest excited singlet (CC2, Ref. 45) and triplet (CASPT2, Ref. 46) states.
- **Table S2.** Maximum error for S₁, T₁ and 2T₁-S₁, in eV, for all the functionals studied in this work.
- **Table S3.** Diradical character (y_0) for the Q, QM and QDM derivatives.
- **Table S4.** Energies of the singlet (S₁) and triplet (T₁, T₂) excited states, and 2T₁-S₁ and 2T₁-T₂ energy differences, in eV, for the unsubstituted molecules.
- **Table S5.** Singlet-triplet (STG) and singlet-quintet (SQG) gaps for the Q, QM and QDM derivatives, in eV, calculated as verticals transitions at the UB3PW91/aug-cc-pVTZ level of theory.

- **Table S6.** Energies of the lowest singlet (S_n) excited states, in eV, and oscillator strength (f) of selected Q molecules calculated with TDDFT at the M06-2X/6-31+G(d,p) level of theory.
- **Table S7.** Energies of the singlet (S_1) and triplet (T_1, T_2) excited states, for the Q, QM and QDM derivatives, in eV, calculated using Spin-Flip TDDFT (BHandHLYP/6-31+G(d,p)).
- **Table S8.** $2T_1-S_1$ and $2T_1-T_2$ energy differences, for the Q, QM and QDM derivatives, in eV, calculated using Spin-Flip TDDFT (BHandHLYP/6-31+G(d,p)).
- **Table S9.** $2T_1-S_1$ and $2T_1-T_2$ energy differences, for the Q, QM and QDM derivatives, in eV, calculated using TDDFT (M06-2X/6-31+G(d,p)).

FIGURES:

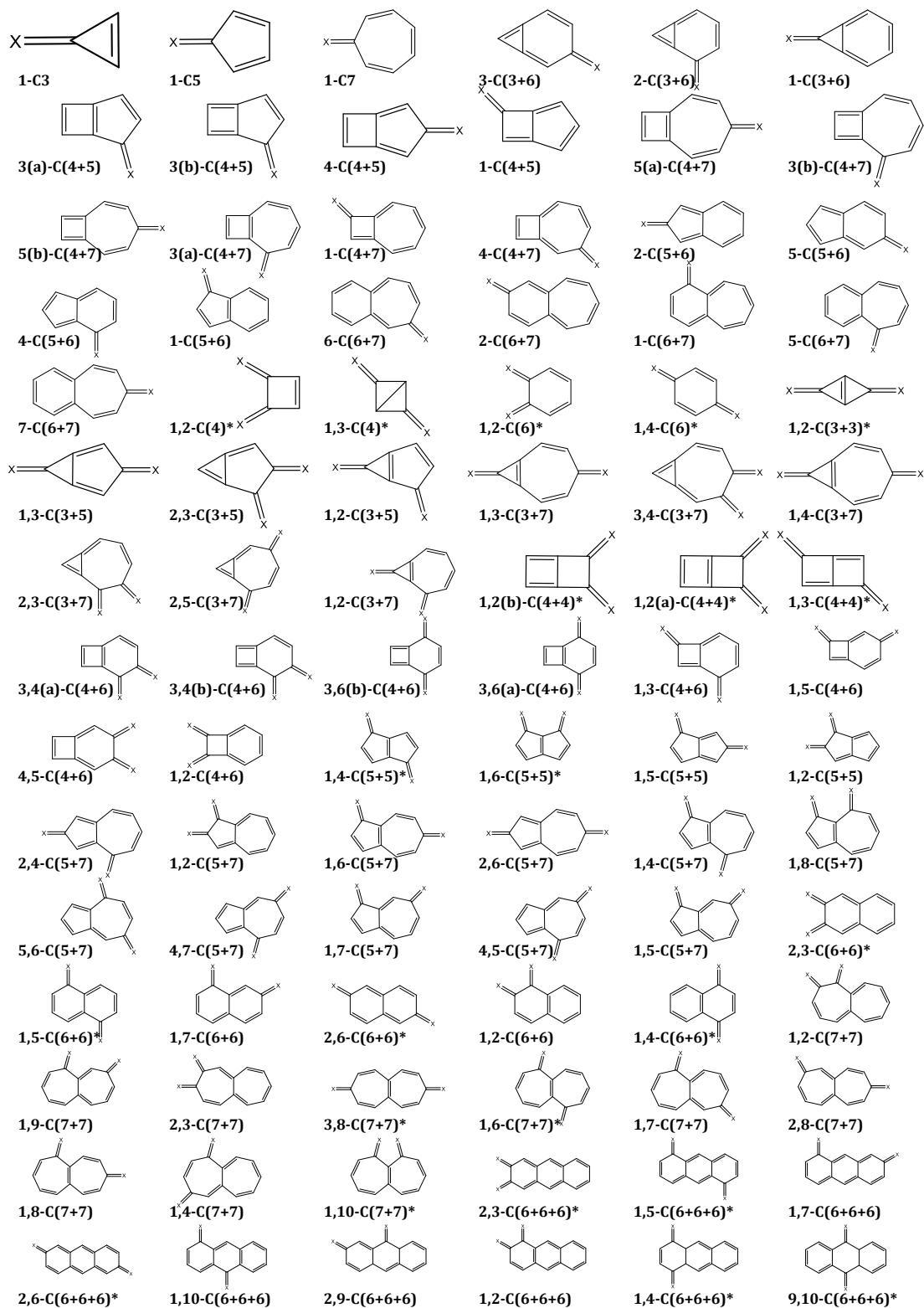


Figure S1: Full set of molecules, where X = O, CH₂. Those molecules marked with (*) are also calculated combining both O and CH₂ substituents.

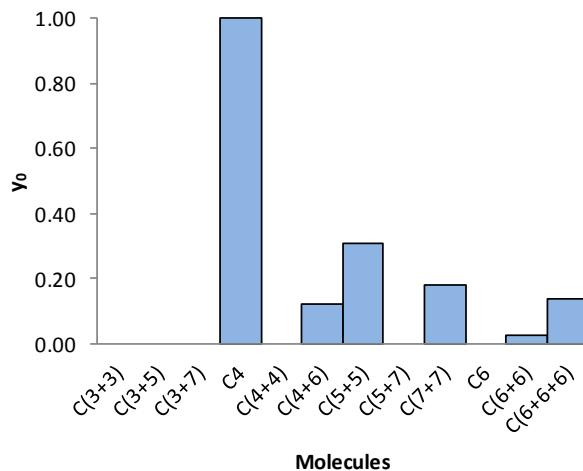


Figure S2: Diradical character (y_0) for the unsubstituted molecules.

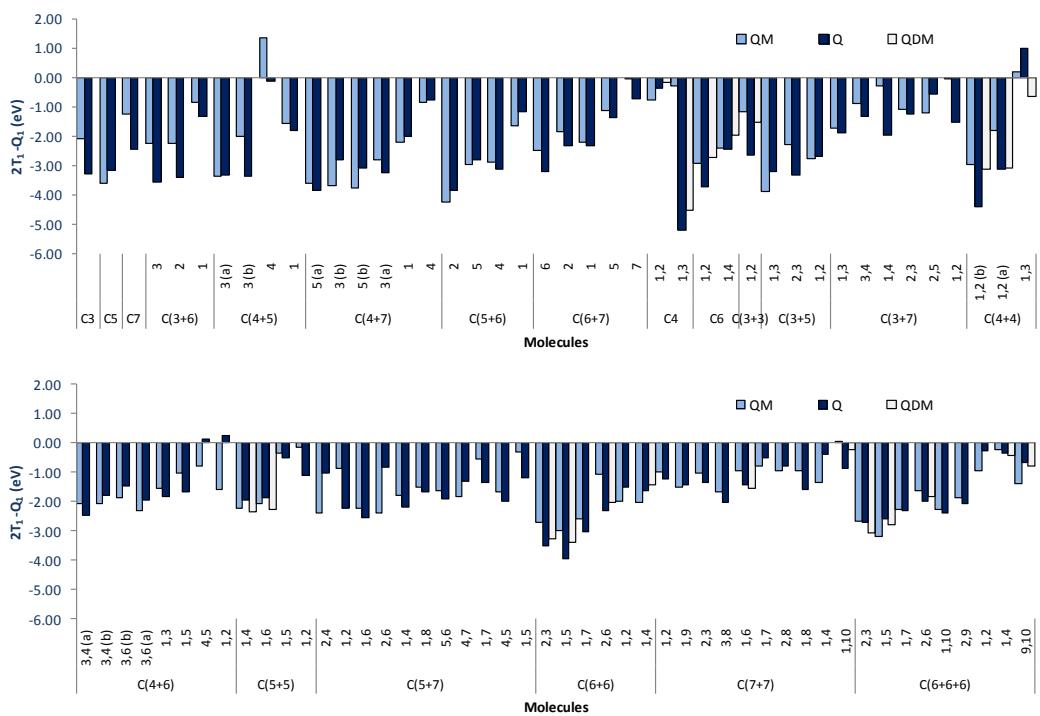


Figure S3. $2T_1-Q_1$ energy differences for the Q, QM and QDM derivatives, in eV.

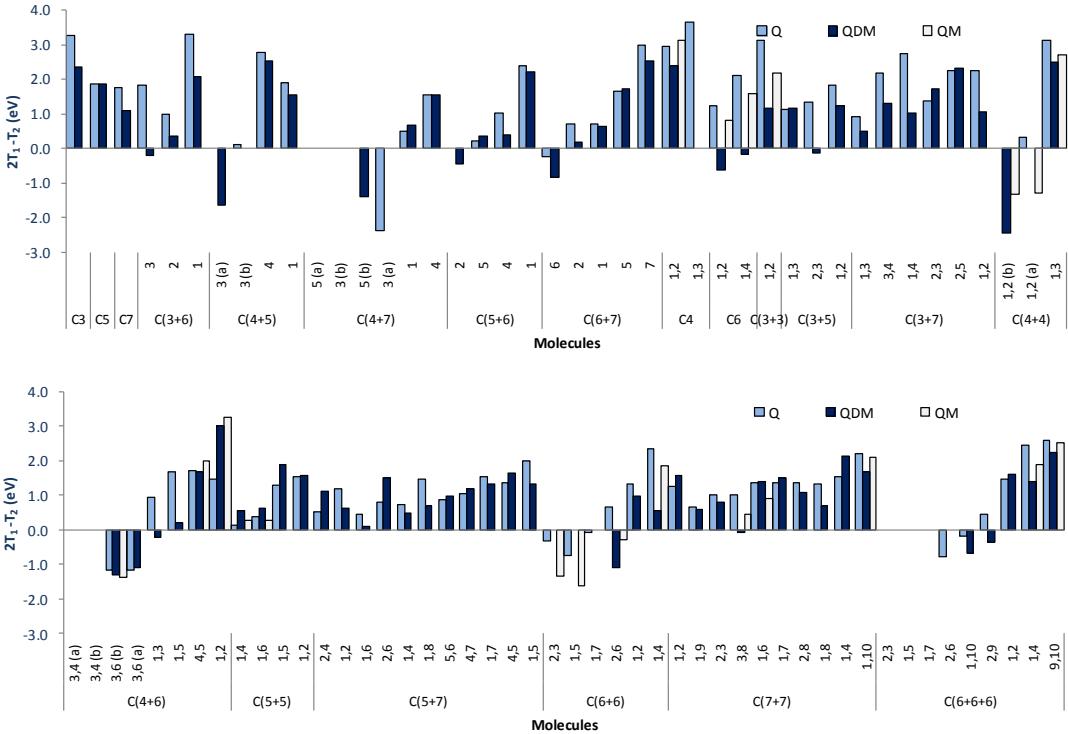


Figure S4. $2T_1-T_2$ energy differences for the Q, QM and QDM derivatives, in eV.

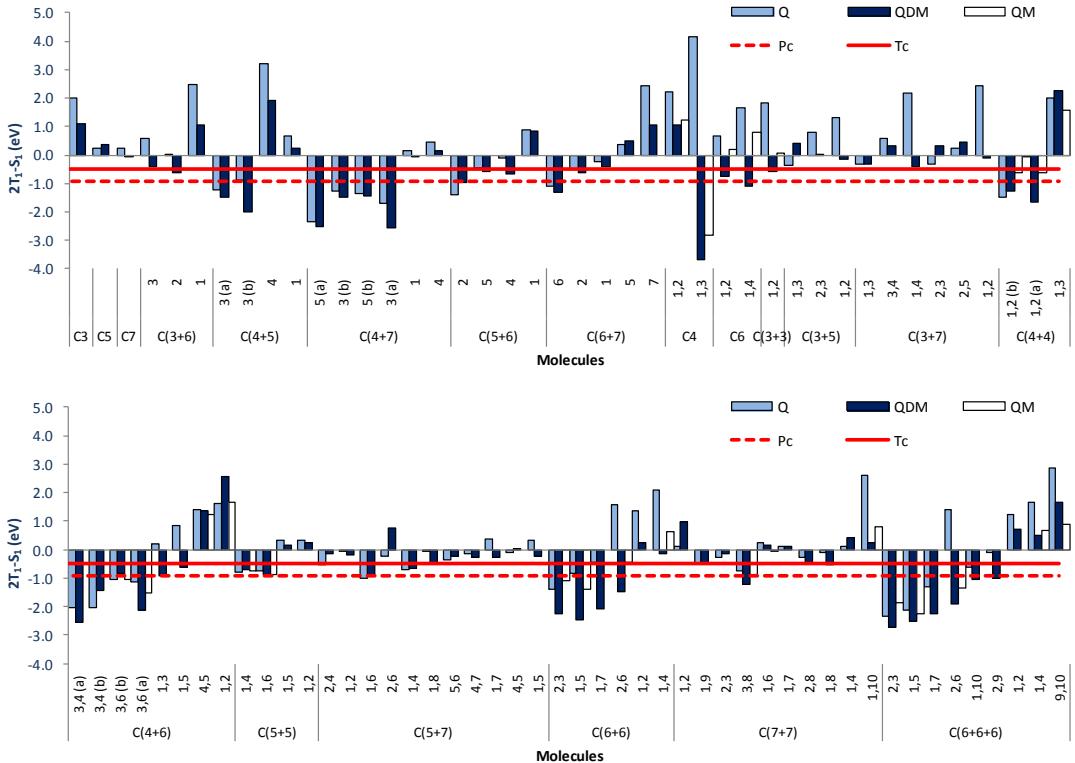


Figure S5. $2T_1-S_1$ energy differences for the Q, QM and QDM derivatives, in eV, calculated using Spin-Flip TDDFT (SF-TDDFT).

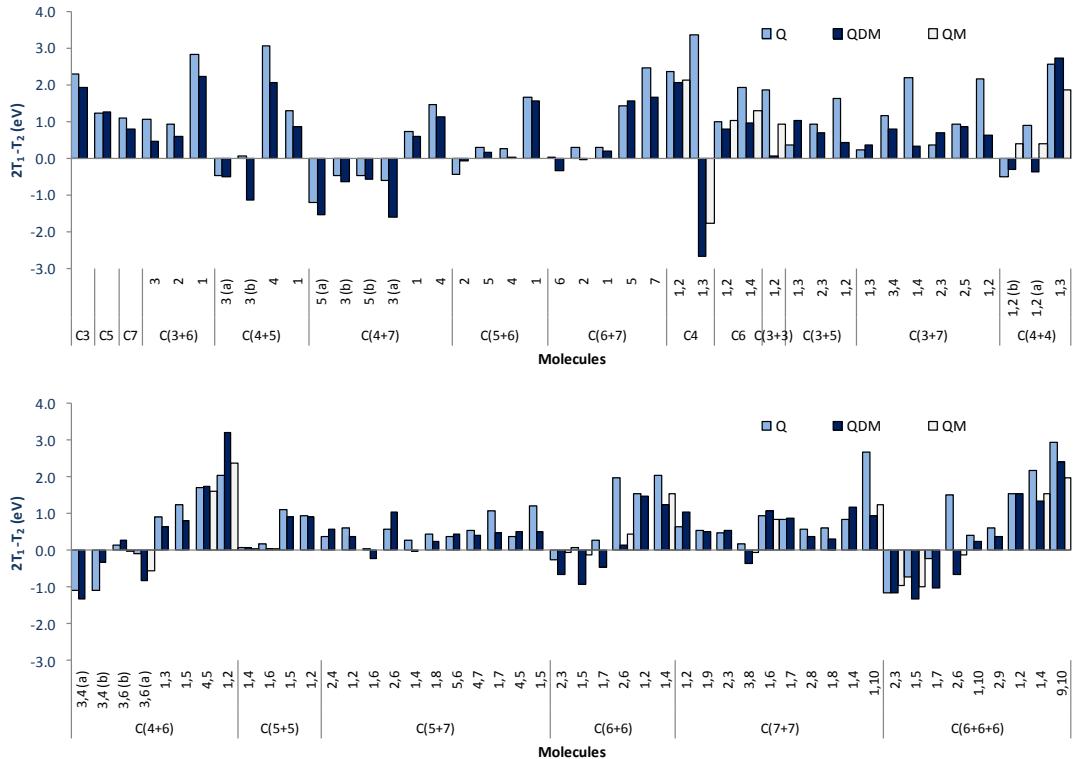


Figure S6. 2T₁-T₂ energy differences for the Q, QM and QDM derivatives, in eV, calculated using Spin-Flip TDDFT (SF-TDDFT).

TABLES:

Table S1. First singlet (S_1) and triplet (T_1) excited states, $2T_1-S_1$ and $2T_1-T_2$ energy differences, in eV, for the acene series from naphthalene to pentacene calculated using different density functionals at the TDDFT/6-31+G(d,p) level of theory. The prefix SF states for a Spin-Flip TDDFT calculation. (*) High spin contamination. (**) Reference values for the vertical transition energies to lowest excited singlet (CC2, Ref. 45) and triplet (CASPT2, Ref. 46) states.

	E(S_1)	E(T_1)	E(T_2)	$2T_1-S_1$	$2T_1-T_2$		E(S_1)	E(T_1)	E(T_2)	$2T_1-S_1$	$2T_1-T_2$	
NAPHTHALENE	B3PW91	4.40	2.66	3.96	0.93	1.37	B3PW91	3.24	1.74	3.23	0.25	0.25
	B3LYP	4.37	2.74	3.97	1.11	1.51	B3LYP	3.22	1.81	3.29	0.40	0.33
	M06-2X	4.66	3.19	4.26	1.71	2.12	M06-2X	3.59	2.20	3.69	0.80	0.70
	PBE0	4.47	2.59	3.98	0.71	1.20	PBE0	3.31	1.66	3.19	0.02	0.14
	CAM-B3LYP	4.61	2.54	4.09	0.47	1.00	CAM-B3LYP	3.56	1.58	3.20	-0.40	-0.04
	LC- ω PBE	4.71	2.03	3.91	-0.65	0.14	LC- ω PBE	3.84	0.83	2.93	-2.19	-1.28
	BHandHLYP	4.68	2.12	3.93	-0.44	0.30	BHandHLYP	3.55	1.07	2.96	-1.41	-0.83
	SF-BHandHLYP	3.93	2.92	3.49	1.92	2.36	SF-BHandHLYP	3.47	1.95	2.46	0.43	1.45
	SF-B3PW91	3.94	2.71	3.53	1.48	1.89	SF-B3PW91	2.94	1.77	2.46	0.61	1.08
	REF**	4.89	3.04	--	1.19	--	REF**	3.70	2.14	--	0.58	--
TETRACENE	B3PW91	2.46	1.06	2.45	-0.35	-0.34	B3PW91	1.92	0.48	1.84	-0.95	-0.87
	B3LYP	2.45	1.13	2.51	-0.18	-0.24	B3LYP	1.91	0.59	1.90	-0.72	-0.71
	M06-2X	2.80	1.47	2.87	0.14	0.07	M06-2X	2.25	0.91	2.23	-0.42	-0.40
	PBE0	2.52	0.95	2.41	-0.63	-0.51	PBE0	1.97	0.21	1.79	-1.55	-1.36
	CAM-B3LYP	2.80	0.73	2.40	-1.34	-0.94	CAM-B3LYP*	2.40	0.91	2.00	-0.57	-0.17
	LC- ω PBE*	3.34	1.51	2.59	-0.32	0.44	LC- ω PBE*	3.18	2.10	2.50	1.01	1.70
	BHandHLYP*	2.91	1.01	2.40	-0.90	-0.38	BHandHLYP*	2.71	1.67	2.29	0.63	1.05
	SF-BHandHLYP	2.96	1.24	1.76	-0.48	0.72	SF-BHandHLYP	2.42	0.76	1.28	-0.91	0.24
	SF-B3PW91	2.19	1.14	1.75	0.08	0.52	SF-B3PW91	1.68	0.70	1.27	-0.29	0.13
	REF**	2.90	1.50	--	0.10	--	REF**	2.35	1.05	--	-0.25	--
HEXACENE	B3PW91*	1.57	0.73	1.57	-0.12	-0.12						
	B3LYP*	1.51	0.57	1.53	-0.37	-0.39						
	M06-2X	1.76	0.13	1.66	-1.51	-1.40						
	PBE0*	1.72	0.97	1.67	0.22	0.28						
	CAM-B3LYP*	2.26	1.50	1.94	0.73	1.06						
	LC- ω PBE*	3.16	2.47	2.50	1.78	2.44						
	BHandHLYP*	2.63	2.04	2.25	1.46	1.83						
	SF-BHandHLYP	1.99	0.31	0.85	-1.36	-0.22						
	SF-B3PW91	1.25	0.29	0.85	-0.66	-0.26						
	REF**	1.95	0.78	--	-0.39	--						

Table S2. Maximum error for S_1 , T_1 and $2T_1-S_1$, in eV, for all the functionals studied in this work.

state	B3LYP	BHandHLYP	M06-2X	CAM-B3LYP	SF-BHandHLYP	PBE0	LC- ω PBE	SF-B3PW91	B3PW91
T_1	-0.46	1.26	-0.65	-0.77	-0.47	-0.84	2.17	-0.49	-0.57
S_1	-0.52	0.68	-0.23	0.31	-0.96	-0.42	1.21	-0.95	-0.49
$2T_1-S_1$	-0.47	-1.99	-1.12	-1.44	-0.97	-1.30	-2.77	0.29	-0.70

Table S3: Diradical character (y_0) for the Q, QM and QDM derivatives.

		Q	QDM	QM		Q	QDM	QM	
C3		0.00	0.00		C(4+6)	3,6 (a)	0.33	0.64	0.55
C5		0.04	0.02			1,3	0.16	0.22	
C7		0.06	0.08			1,5	0.10	0.18	
C(3+6)	3	0.01	0.06			4,5	0.00	0.10	0.01
	2	0.00	0.08			1,2	0.00	0.00	0.00
	1	0.00	0.00		C(5+5)	1,4	0.17	0.09	0.13
C(4+5)	3 (a)	0.43	0.35			1,6	0.15	0.12	0.14
	3 (b)	0.27	0.71			1,5	0.06	0.09	
	4	0.03	0.02			1,2	0.00	0.07	
	1	0.02	0.05		C(5+7)	2,4	0.19	0.22	
C(4+7)	5 (a)	0.68	0.83			1,2	0.18	0.26	
	3 (b)	0.51	0.48			1,6	0.16	0.15	
	5 (b)	0.47	0.42			2,6	0.14	0.18	
	3 (a)	0.44	0.87			1,4	0.14	0.14	
	1	0.09	0.14			1,8	0.11	0.12	
	4	0.08	0.10			5,6	0.14	0.18	
C(5+6)	2	0.42	0.22			4,7	0.12	0.19	
	5	0.17	0.20			1,7	0.10	0.19	
	4	0.12	0.25			4,5	0.09	0.18	
	1	0.04	0.04			1,5	0.05	0.17	
C(6+7)	6	0.24	0.33		C(6+6)	2,3	0.43	0.59	0.41
	2	0.20	0.27			1,5	0.34	0.64	0.42
	1	0.12	0.26			1,7	0.28	0.47	
	5	0.07	0.07			2,6	0.02	0.31	0.26
	7	0.01	0.05			1,2	0.00	0.12	
C4	1,2	0.00	0.03	0.02		1,4	0.00	0.13	0.09
	1,3	0.00	0.65	0.38	C(7+7)	1,2	0.19	0.14	
C6	1,2	0.00	0.19	0.15		1,9	0.17	0.18	
	1,4	0.00	0.15	0.10		2,3	0.16	0.17	
C(3+3)	1,2	0.00	0.00	0.00		3,8	0.13	0.20	0.16
C(3+5)	1,3	0.12	0.15			1,6	0.13	0.10	0.14
	2,3	0.00	0.09			1,7	0.13	0.14	
	1,2	0.00	0.02			2,8	0.12	0.15	
C(3+7)	1,3	0.14	0.10			1,8	0.12	0.15	
	3,4	0.02	0.05			1,4	0.10	0.09	
	1,4	0.00	0.06			1,10	0.02	0.10	0.07
	2,3	0.01	0.05		C(6+6+6)	2,3	0.78	0.82	0.74
	2,5	0.00	0.01			1,5	0.60	0.75	0.67
	1,2	0.00	0.08			1,7	0.44	0.65	
C(4+4)	1,2 (b)	0.48	0.43	0.23		2,6	0.35	0.52	0.40
	1,2 (a)	0.14	0.50	0.24		1,10	0.29	0.33	
	1,3	0.00	0.00	0.04		2,9	0.23	0.29	
C(4+6)	3,4 (a)	0.82	0.99			1,2	0.02	0.03	
	3,4 (b)	0.82	0.48			1,4	0.00	0.07	0.04
	3,6 (b)	0.40	0.42	0.42		9,10	0.00	0.07	0.00

Table S4. Energies of the singlet (S_1) and triplet (T_1 , T_2) excited states, and $2T_1-S_1$ and $2T_1-T_2$ energy differences, in eV, for the unsubstituted molecules.

	y_1	S_1	T_1	T_2	$2T_1-S_1$	$2T_1-T_2$	S_1	T_1	T_2	$2T_1-S_1$	$2T_1-T_2$
C(3+3)	0.00	3.29	2.33	3.10	1.37	1.56	3.02	2.15	2.71	1.27	1.58
C(3+5)	0.00	4.21	3.79	4.06	3.37	3.52	4.32	3.48	3.93	2.64	3.02
C(3+7)	0.00	1.16	0.77	2.82	0.39	-1.27	1.39	0.85	1.16	0.30	0.53
C4	1.00	--	--	--	--	--	1.30	-0.47	0.06	-2.24	-1.00
C(4+4)	0.00	4.04	2.82	2.90	1.60	2.74	3.57	2.60	3.05	1.64	2.16
C(4+6)	0.12	3.06	1.96	4.00	0.86	-0.08	3.19	1.85	2.31	0.50	1.38
C(5+5)	0.31	1.71	0.92	2.13	0.14	-0.28	1.98	1.18	1.51	0.39	0.86
C(5+7)	0.00	2.37	2.00	2.44	1.63	1.56	2.45	1.79	2.15	1.12	1.42
C(7+7)	0.18	2.24	1.61	2.29	0.97	0.93	2.95	2.42	2.65	1.90	2.19
C6	0.00	5.57	4.36	5.01	3.16	3.71	4.39	3.81	4.73	3.23	2.89
C(6+6)	0.03	4.66	3.19	4.26	1.71	2.12	3.93	2.92	3.49	1.92	2.36
C(6+6+6)	0.14	3.59	2.20	3.69	0.80	0.70	3.47	1.95	2.46	0.43	1.45

Table S5. Singlet-triplet (STG) and singlet-quintet (SQG) gaps for the Q, QM and QDM derivatives, in eV, calculated as verticals transitions at the UB3PW91/aug-cc-pVTZ level of theory.

	Q						QDM						QM						
	STG	SQG	STG	SQG	STG	SQG	STG	SQG	STG	SQG	STG	SQG	STG	SQG	STG	SQG	STG	SQG	
C3	3.68	9.41	3.21	9.70			C(4+6)	3,6 (a)	0.70	3.72	0.38	2.71	0.43	3.21					
C5	1.94	7.47	2.20	7.55				1,3	1.71	4.96	1.38	4.59							
C7	2.30	5.85	1.70	5.84				1,5	2.22	5.49	1.67	5.02							
C(3+6)	3	2.31	6.83	1.52	6.62			4,5	2.05	4.88	2.35	4.57	2.44	5.08					
	2	1.95	6.15	1.49	6.36			1,2	2.27	6.11	3.33	6.39	3.01	6.45					
	1	3.47	7.79	2.87	7.04			C(5+5)	1,4	0.87	3.96	1.30	4.55	1.06	4.47				
C(4+5)	3 (a)	0.42	4.18	0.56	4.43			1,6	1.07	4.18	1.29	4.44	1.13	4.53					
	3 (b)	1.13	4.24	0.15	3.67			1,5	2.11	4.57	1.96	4.45							
	4	3.56	5.74	2.56	5.24			1,2	1.87	3.89	1.74	4.57							
	1	2.29	6.12	1.93	5.67			C(5+7)	2,4	1.11	4.61	1.47	3.97						
C(4+7)	5 (a)	0.19	3.98	0.01	3.84			1,2	1.32	3.50	1.13	4.50							
	3 (b)	0.33	4.32	0.38	3.54			1,6	1.24	4.73	1.04	4.60							
	5 (b)	0.41	4.55	0.50	4.08			2,6	1.30	4.99	1.71	4.24							
	3 (a)	0.57	3.93	-0.03	3.19			1,4	1.43	4.64	1.19	4.57							
	1	1.42	5.02	1.42	4.85			1,8	1.59	4.67	1.41	4.47							
	4	2.16	5.17	1.96	4.67			5,6	1.31	4.25	1.47	4.85							
C(5+6)	2	0.37	4.96	0.86	5.55			4,7	1.55	4.91	1.46	4.25							
	5	1.21	5.39	1.20	5.19			1,7	2.07	4.68	1.51	4.39							
	4	1.33	5.52	1.06	5.22			4,5	1.41	4.49	1.52	5.02							
	1	2.35	6.34	2.49	6.12			1,5	2.21	4.75	1.47	4.12							
C(6+7)	6	1.22	4.93	0.67	4.52			C(6+6)	2,3	0.57	3.83	0.38	4.27	0.76	4.79				
	2	1.47	4.77	1.02	4.37				1,5	0.97	4.93	0.28	4.49	0.75	4.89				
	1	1.23	4.66	1.06	4.45				1,7	1.22	5.01	0.58	4.18						
	5	2.38	5.88	2.36	6.07				2,6	2.03	5.10	1.07	4.43	1.37	4.77				
	7	2.93	5.88	2.38	5.47				1,2	1.62	5.23	2.08	5.67						
C4	1,2	2.83	6.41	3.10	6.56	3.17	6.48		1,4	2.32	6.69	1.99	5.61	2.34	6.12				
	1,3	3.90	8.10	-0.42	4.33	-0.03	4.44		C(7+7)	1,2	1.46	3.92	1.74	4.71					
C6	1,2	1.33	5.57	1.47	6.64	1.75	6.20		1,9	1.65	4.82	1.47	4.35						
	1,4	2.06	6.52	1.77	5.98	2.21	6.36		2,3	1.48	3.97	1.46	4.28						
C(3+3)	1,2	2.93	6.99	1.83	6.31	2.56	6.64		3,8	1.74	5.13	0.95	3.94	1.28	4.40				
C(3+5)	1,3	1.21	6.28	1.71	6.63				1,6	2.04	5.03	1.98	5.41	1.83	5.20				
	2,3	1.49	5.26	1.52	6.34				1,7	1.81	4.41	1.77	4.05						
	1,2	1.98	6.73	1.72	6.13				2,8	1.82	4.60	1.42	3.63						
C(3+7)	1,3	1.54	4.80	1.31	4.50				1,8	1.97	4.90	1.44	4.45						
	3,4	2.10	5.09	1.91	5.11				1,4	1.68	4.71	2.02	4.45						
	1,4	2.68	5.63	1.42	4.81				1,10	2.47	4.90	1.92	4.72	2.35	4.94				
	2,3	1.55	4.19	1.76	4.74				C(6+6+6)	2,3	0.10	2.89	0.17	3.05	0.19	3.43			
	2,5	2.18	5.53	2.01	4.59					1,5	0.41	4.02	0.18	2.95	0.28	3.36			
	1,2	2.52	5.05	1.57	4.65					1,7	0.76	3.78	0.30	2.92					
C(4+4)	1,2 (b)	0.42	3.78	0.51	5.41	1.16	5.41		2,6	1.10	3.84	0.53	3.02	0.87	3.58				
	1,2 (a)	1.59	4.95	0.56	4.22	1.15	5.40		1,10	1.20	4.69	1.04	4.46						
	1,3	3.09	5.98	3.23	5.46	2.76	6.16		2,9	1.48	4.82	1.23	4.52						
C(4+6)	3,4 (a)	0.20	2.47	0.16	2.80				1,2	1.73	4.38	2.25	4.76						
	3,4 (b)	0.20	2.47	0.62	3.04				1,4	2.43	5.10	2.09	4.53	2.31	5.04				
	3,6 (b)	0.79	3.44	0.68	2.84	0.66	3.21		9,10	2.63	6.65	2.74	6.13	2.63	6.04				

Table S6. Energies of the lowest singlet (S_n) excited states, in eV, and oscillator strength (f) of selected Q molecules calculated with TDDFT at the M06-2X/6-31+G(d,p) level of theory.

		$E(S_1)$	State (n)	$E(S_n)$	f
C(6+6)	2,3	1.71	2	2.08	0.05
	1,5	2.33	2	2.68	0.22
	1,7	2.43	3	2.87	0.20
	2,6	2.70	4	3.98	0.60
	1,2	2.21	3	3.51	0.08
	1,4	2.92	3	4.17	0.01
C(6+6+6)	2,6	2.69	4	3.19	0.75
	1,10	2.59	2	2.77	0.32
	2,9	2.66	2	2.99	0.30
	1,2	2.31	2	3.42	0.18
	1,4	3.00	3	3.58	0.15
	9,10	3.16	4	4.44	0.15

Table S7. Energies of the singlet (S_1) and triplet (T_1 , T_2) excited states, for the Q, QM and QDM derivatives, in eV, calculated using Spin-Flip TDDFT (BHandHLYP/6-31+G(d,p)).

	S_1			T_1			T_2				S_1			T_1			T_2				
	Q	QDM	QM	Q	QDM	QM	Q	QDM	QM		Q	QDM	QM	Q	QDM	QM	Q	QDM	QM		
C3	4.12	4.41		3.07	2.76		3.84	3.60		C(4+6)	3,6 (a)	2.14	1.84	1.67	0.49	-0.14	0.07	1.08	0.56	0.71	
C5	3.34	3.51		1.80	1.94		2.36	2.62			1,3	2.80	3.34		1.50	1.22		2.09	1.78		
C7	3.54	2.96		1.90	1.47		2.71	2.15			1,5	3.02	3.49		1.92	1.43		2.61	2.05		
C(3+6)	3	3.04	2.68	1.82	1.15		2.59	1.82			4,5	3.06	3.31	3.29	2.23	2.33	2.27	2.77	2.90	2.91	
	2	3.15	3.04	1.58	1.21		2.23	1.82			1,2	3.38	4.55	4.24	2.51	3.57	2.94	2.97	3.92	3.51	
	1	4.48	4.38	3.47	2.72		4.09	3.20		C(5+5)	1,4	2.22	2.49	2.29	0.71	0.89	0.77	1.35	1.72	1.50	
C(4+5)	3 (a)	1.54	1.94	0.15	0.24		0.77	0.97			1,6	2.43	2.60	2.48	0.84	0.87	0.81	1.52	1.70	1.56	
	3 (b)	2.40	1.17	0.76	-0.42		1.48	0.30			1,5	3.33	3.16		1.83	1.66		2.54	2.40		
	4	3.81	3.28	3.52	2.60		3.98	3.14			1,2	2.94	2.99		1.63	1.63		2.31	2.33		
	1	3.24	2.98	1.96	1.61		2.63	2.37		C(5+7)	2,4	2.45	2.67		0.97	1.26		1.56	1.95		
C(4+7)	5 (a)	1.45	0.98	-0.46	-0.76		0.31	0.04			1,2	2.34	2.13		1.16	0.98		1.70	1.58		
	3 (b)	1.46	1.66	0.09	0.08		0.64	0.79			1,6	2.63	2.18		0.82	0.63		1.64	1.49		
	5 (b)	1.62	1.77	0.13	0.16		0.75	0.90			2,6	2.53	2.44		1.15	1.60		1.73	2.14		
	3 (a)	1.95	0.87	0.12	-0.85		0.86	-0.08			1,4	2.79	2.29		1.05	0.82		1.82	1.65		
	1	2.35	2.50	1.25	1.22		1.78	1.86			1,8	2.52	2.58		1.23	1.06		2.03	1.87		
	4	3.64	3.44	2.05	1.80		2.64	2.48			5,6	2.44	2.57		1.05	1.17		1.72	1.89		
C(5+6)	2	1.65	2.14	0.12	0.59		0.68	1.25			4,7	2.65	2.58		1.25	1.15		1.95	1.90		
	5	2.35	2.35	0.94	0.88		1.60	1.61			1,7	3.19	2.70		1.78	1.21		2.49	1.93		
	4	2.11	2.16	1.00	0.75		1.75	1.46			4,5	2.32	2.44		1.11	1.22		1.85	1.93		
	1	3.54	3.69	2.22	2.27		2.78	2.98			1,5	3.51	2.64		1.92	1.20		2.65	1.89		
C(6+7)	6	2.66	2.01	0.78	0.36		1.54	1.07		C(6+6)	2,3	2.05	2.21	2.20	0.33	-0.01	0.55	0.93	0.63	1.15	
	2	2.59	2.04	1.05	0.72		1.81	1.44			1,5	2.28	2.01	2.39	0.73	-0.22	0.50	1.38	0.49	1.14	
	1	2.09	2.08	0.92	0.85		1.56	1.51			1,7	2.35	2.55		0.95	0.24		1.62	0.93		
	5	3.88	3.93	2.13	2.21		2.81	2.86			2,6	3.17	3.09	2.63	2.37	0.80	1.09	2.79	1.46	1.74	
	7	3.54	3.45	2.98	2.26		3.51	2.84			1,2	2.92	3.80		2.14	2.01		2.73	2.55		
C4	1,2	3.41	4.59	4.57	2.83	2.83	2.89	3.29	3.61	3.65	1,4	3.39	3.79	3.68	2.74	1.82	2.16	3.43	2.41	2.78	
	1,3	4.22	0.30	1.11	4.20	-1.69	-0.86	5.02	-0.70	0.07	C(7+7)	1,2	2.45	2.24		1.27	1.61		1.89	2.16	
C6	1,2	2.38	3.43	3.03	1.52	1.34	1.60	2.05	1.90	2.19		1,9	3.14	2.93		1.32	1.23		2.09	1.96	
	1,4	3.30	4.21	3.12	2.47	1.56	1.97	3.01	2.16	2.63		2,3	2.60	2.62		1.16	1.23		1.87	1.90	
C(3+3)	1,2	3.50	2.72	3.66	2.67	1.06	1.87	3.46	2.06	2.80		3,8	3.08	2.23	2.51	1.16	0.51	0.82	2.13	1.39	1.70
C(3+5)	1,3	2.31	3.02		0.96	1.71		1.58	2.40			1,6	3.15	3.38	3.16	1.70	1.77	1.55	2.45	2.48	2.25
	2,3	2.31	2.53		1.55	1.29		2.17	1.87			1,7	3.01	3.06		1.56	1.59		2.28	2.30	
C(3+7)	1,2	3.14	2.74		2.24	1.29		2.83	2.14			2,8	3.08	2.68		1.41	1.13		2.25	1.88	
	1,3	2.43	2.35		1.05	1.02		1.88	1.69			1,8	3.08	2.75		1.49	1.10		2.37	1.90	
	3,4	3.11	2.67		1.86	1.50		2.56	2.21			1,4	2.86	3.28		1.49	1.84		2.12	2.50	
	1,4	3.41	2.53		2.79	1.06		3.37	1.81			1,10	3.56	3.13	3.24	3.07	1.68	2.02	3.48	2.41	2.81
	2,3	2.44	2.40		1.06	1.36		1.77	2.03		C(6+6+6)	2,3	1.33	1.78	1.26	-0.50	-0.47	-0.31	0.15	0.22	0.36
	2,5	3.12	2.66		1.68	1.57		2.43	2.28			1,5	2.10	1.47	1.76	-0.01	-0.51	-0.24	0.70	0.31	0.51
	1,2	3.04	2.66		2.74	1.28		3.33	1.95			1,7	2.21	1.74		0.45	-0.26		1.12	0.52	
C(4+4)	1,2 (b)	1.50	1.87	2.55	0.02	0.29	0.98	0.54	0.89	1.55		2,6	2.45	2.09	2.42	1.93	0.09	0.55	2.36	0.83	1.22
	1,2 (a)	2.89	2.12	2.55	1.43	0.24	0.97	1.95	0.86	1.54		1,10	2.61	2.77		1.00	0.85		1.60	1.46	
	1,3	4.02	4.19	3.73	3.01	3.22	2.64	3.47	3.71	3.42		2,9	2.59	3.02		1.24	1.00		1.88	1.63	
C(4+6)	3,4 (a)	1.16	1.31		-0.43	-0.61		0.24	0.11			1,2	3.11	3.60		2.16	2.16		2.77	2.76	
	3,4 (b)	1.16	2.06		-0.43	0.31		0.24	0.95			1,4	3.56	3.38	3.66	2.61	1.94	2.17	3.03	2.54	2.79
	3,6 (b)	2.33	2.42	2.05	0.65	0.80	0.51	1.17	1.33	1.06		9,10	3.90	4.12	4.39	3.37	2.90	2.64	3.79	3.39	3.29

Table S8. 2T₁-S₁ and 2T₁-T₂ energy differences, for the Q, QM and QDM derivatives, in eV, calculated using Spin-Flip TDDFT (BHandHLYP/6-31+G(d,p)).

	2T ₁ -S ₁			2T ₁ -T ₂				2T ₁ -S ₁			2T ₁ -T ₂				
	Q	QDM	QM	Q	QDM	QM		Q	QDM	QM	Q	DQM	QDM		
C3	2.01	1.11		2.29	1.92		C(4+6)	3,6 (a)	-1.15	-2.13	-1.54	-0.09	-0.84	-0.57	
C5	0.25	0.37		1.24	1.27			1,3	0.20	-0.91		0.90	0.65		
C7	0.26	-0.01		1.09	0.80			1,5	0.83	-0.62		1.24	0.82		
C(3+6)	3	0.59	-0.39		1.05	0.47		4,5	1.40	1.34	1.25	1.69	1.75	1.62	
	2	0.00	-0.63		0.92	0.59		1,2	1.64	2.58	1.64	2.05	3.21	2.37	
	1	2.46	1.06		2.85	2.24		C(5+5)	1,4	-0.80	-0.71	-0.75	0.06	0.06	0.04
C(4+5)	3 (a)	-1.23	-1.46		-0.46	-0.49		1,6	-0.74	-0.86	-0.87	0.16	0.04	0.05	
	3 (b)	-0.87	-2.01		0.05	-1.14		1,5	0.33	0.16		1.12	0.92		
	4	3.23	1.91		3.06	2.05		1,2	0.32	0.26		0.96	0.92		
C(4+7)	1	0.69	0.25		1.29	0.85		C(5+7)	2,4	-0.52	-0.15		0.37	0.57	
	5 (a)	-2.36	-2.50		-1.22	-1.55			1,2	-0.02	-0.17		0.61	0.37	
	3 (b)	-1.28	-1.49		-0.46	-0.63			1,6	-0.99	-0.93		0.00	-0.23	
	5 (b)	-1.35	-1.45		-0.48	-0.58			2,6	-0.24	0.76		0.57	1.05	
	3 (a)	-1.71	-2.57		-0.62	-1.62			1,4	-0.69	-0.65		0.29	-0.01	
	1	0.16	-0.07		0.73	0.58			1,8	-0.05	-0.47		0.43	0.24	
	4	0.45	0.15		1.45	1.12			5,6	-0.35	-0.23		0.37	0.45	
C(5+6)	2	-1.41	-0.95		-0.44	-0.06			4,7	-0.16	-0.28		0.54	0.40	
	5	-0.47	-0.59		0.28	0.15			1,7	0.37	-0.29		1.07	0.48	
	4	-0.10	-0.66		0.26	0.04			4,5	-0.10	0.01		0.37	0.51	
	1	0.90	0.84		1.66	1.56			1,5	0.33	-0.25		1.19	0.50	
C(6+7)	6	-1.10	-1.29		0.02	-0.35		C(6+6)	2,3	-1.38	-2.24	-1.11	-0.27	-0.66	-0.06
	2	-0.48	-0.61		0.30	0.00			1,5	-0.83	-2.45	-1.39	0.07	-0.93	-0.14
	1	-0.24	-0.39		0.29	0.18			1,7	-0.46	-2.07		0.27	-0.44	
	5	0.38	0.49		1.44	1.56			2,6	1.58	-1.49	-0.45	1.96	0.14	0.44
	7	2.43	1.07		2.46	1.67			1,2	1.36	0.22		1.55	1.47	
C4	1,2	2.24	1.07	1.21	2.36	2.05	2.13		1,4	2.09	-0.14	0.63	2.04	1.24	1.53
	1,3	4.18	-3.67	-2.83	3.37	-2.67	-1.79	C(7+7)	1,2	0.10	0.97		0.65	1.05	
C6	1,2	0.65	-0.74	0.18	0.98	0.79	1.01		1,9	-0.50	-0.47		0.55	0.50	
	1,4	1.65	-1.09	0.81	1.94	0.96	1.30		2,3	-0.27	-0.16		0.46	0.55	
C(3+3)	1,2	1.83	-0.59	0.07	1.87	0.07	0.94		3,8	-0.76	-1.21	-0.87	0.19	-0.37	-0.05
	1,3	-0.38	0.40		0.35	1.01			1,6	0.25	0.16	-0.06	0.95	1.06	0.85
C(3+5)	2,3	0.78	0.04		0.93	0.70			1,7	0.12	0.11		0.85	0.88	
	1,2	1.33	-0.16		1.64	0.44			2,8	-0.26	-0.43		0.58	0.37	
	1,3	-0.33	-0.31		0.23	0.35			1,8	-0.11	-0.54		0.60	0.30	
C(3+7)	3,4	0.60	0.33		1.15	0.80			1,4	0.12	0.41		0.86	1.18	
	1,4	2.16	-0.40		2.20	0.31			1,10	2.59	0.23	0.80	2.67	0.94	1.23
	2,3	-0.32	0.32		0.35	0.70		C(6+6+6)	2,3	-2.33	-2.72	-1.87	-1.15	-1.16	-0.97
	2,5	0.25	0.47		0.93	0.85			1,5	-2.12	-2.49	-2.25	-0.72	-1.32	-1.00
	1,2	2.44	-0.10		2.15	0.62			1,7	-1.32	-2.26		-0.23	-1.03	
C(4+4)	1,2 (b)	-1.47	-1.29	-0.60	-0.50	-0.30	0.40		2,6	1.41	-1.91	-1.33	1.49	-0.65	-0.13
	1,2 (a)	-0.03	-1.65	-0.61	0.91	-0.38	0.40		1,10	-0.61	-1.06		0.41	0.25	
	1,3	2.01	2.25	1.56	2.56	2.72	1.87		2,9	-0.11	-1.02		0.60	0.37	
C(4+6)	3,4 (a)	-2.02	-2.53		-1.10	-1.33			1,2	1.21	0.71		1.55	1.55	
	3,4 (b)	-2.01	-1.43		-1.10	-0.32			1,4	1.66	0.50	0.68	2.19	1.34	1.55
	3,6 (b)	-1.03	-0.83	-1.03	0.13	0.26	-0.03		9,10	2.84	1.67	0.88	2.95	2.40	1.99

Table S9. $2T_1-S_1$ and $2T_1-T_2$ energy differences, for the Q, QM and QDM derivatives, in eV, calculated using TDDFT (M06-2X/6-31+G(d,p)).

	2T ₁ -S ₁			2T ₁ -T ₂				2T ₁ -S ₁			2T ₁ -T ₂				
	Q	QDM	QM	Q	QDM	QM		Q	QDM	QM	Q	QDM	QM		
C3	3.79	2.59		3.27	2.34		C(4+6)	3,6 (a)	-0.93	-1.24		-1.17	-1.10		
C5	1.44	1.31		1.85	1.85			1,3	0.56	-0.49		0.92	-0.21		
C7	1.11	0.89		1.75	1.08			1,5	1.32	-0.32		1.68	0.21		
C(3+6)	3	1.56	0.60	1.84	-0.19			4,5	1.84	0.56	1.54	1.70	1.66	1.98	
	2	0.69	0.20	0.98	0.34			1,2	2.13	2.04	2.90	1.47	3.02	3.26	
	1	3.38	1.59	3.31	2.09		C(5+5)	1,4	0.11	0.68	0.39	0.11	0.54	0.28	
C(4+5)	3 (a)		-0.64		-1.64			1,6	0.11	0.53	0.25	0.39	0.64	0.26	
	3 (b)	-0.21		0.10				1,5	0.81	1.12		1.30	1.87		
	4	2.41	1.48	2.79	2.54			1,2	1.28	1.00		1.55	1.56		
	1	1.58	1.27	1.89	1.56		C(5+7)	2,4	0.17	0.22		0.50	1.12		
C(4+7)	5 (a)							1,2	0.83	0.51		1.17	0.61		
	3 (b)							1,6	0.28	0.43		0.45	0.08		
	5 (b)	-0.88			-1.41			2,6	0.43	0.50		0.79	1.50		
	3 (a)	-1.57		-2.36				1,4	0.40	0.60		0.71	0.49		
	1	0.75	0.73	0.50	0.66			1,8	1.11	0.81		1.46	0.71		
	4	1.07	0.52	1.53	1.53			5,6	0.53	0.68		0.86	0.96		
C(5+6)	2		-0.04		-0.44			4,7	0.69	0.61		1.04	1.17		
	5	0.20	0.10	0.21	0.35			1,7	1.15	0.62		1.54	1.32		
	4	0.27	-0.23	1.00	0.38			4,5	0.83	0.93		1.35	1.62		
	1	2.01	1.56	2.40	2.20			1,5	1.46	0.70		2.00	1.33		
C(6+7)	6	-0.33	-0.41	-0.25	-0.84		C(6+6)	2,3	-0.68		-1.13	-0.33	-1.35		
	2	0.41	-0.01	0.72	0.20			1,5	-1.03		-1.49	-0.75	-1.62		
	1	0.45	0.22	0.72	0.62			1,7	-0.42			-0.09			
	5	1.27	1.28	1.65	1.73			2,6	0.30	-1.75	-0.64	0.66	-1.09	-0.29	
	7	2.47	1.76	2.98	2.53			1,2	1.47	0.70		1.33	0.97		
C4	1,2	2.65	1.19	2.76	2.95	2.41	3.14		1,4	2.15	-0.11	1.49	2.33	0.56	1.86
	1,3	3.61			3.64			C(7+7)	1,2	0.64	0.84		1.24	1.58	
C6	1,2	1.21	-0.26	0.47	1.24	-0.62	0.80		1,9	0.29	0.42		0.65	0.59	
	1,4	1.91	-0.73	1.19	2.11	-0.16	1.57		2,3	0.59	0.63		1.00	0.79	
C(3+3)	1,2	2.91	1.32	2.02	3.13	1.17	2.19		3,8	0.54	0.24	0.50	1.02	-0.08	0.43
C(3+5)	1,3	0.80	0.19		1.14	1.17			1,6	0.68	1.06	0.67	1.34	1.38	0.91
	2,3	1.37	0.71		1.34	-0.13			1,7	0.64	0.82		1.36	1.50	
	1,2	1.84	1.32		1.81	1.22			2,8	0.64	0.59		1.35	1.09	
C(3+7)	1,3	0.66	0.60		0.91	0.49			1,8	0.67	0.67		1.32	0.68	
	3,4	1.91	1.47		2.17	1.30			1,4	0.97	1.33		1.52	2.11	
	1,4	2.22	0.84		2.75	1.03			1,10	1.34	1.11	1.40	2.18	1.68	2.09
	2,3	0.99	1.51		1.37	1.73		C(6+6+6)	2,3						
	2,5	1.86	1.79		2.26	2.31			1,5						
	1,2	1.90	0.92		2.23	1.07			1,7						
C(4+4)	1,2 (b)		-1.35	-0.16		-2.43	-1.31		2,6	-1.50			-0.78		
	1,2 (a)	0.18		-0.17	0.32		-1.31		1,10	-0.47	-0.52		-0.19	-0.69	
	1,3	2.76	1.53	1.92	3.11	2.51	2.70		2,9	0.10	-0.63		0.44	-0.35	
C(4+6)	3,4 (a)								1,2	1.56	0.88		1.45	1.59	
	3,4 (b)								1,4	2.23	0.42	1.49	2.44	1.40	1.88
	3,6 (b)	-1.01	-1.01	-1.06	-1.16	-1.32	-1.37		9,10	2.42	1.19	2.15	2.57	2.22	2.52