Electronic Supplementary Material (ESI) for Materials Advances.

Supporting Information

Theoretical Insights on Molecular Designing of Hot-Exciton based Thermally Activated Delayed Fluorescence Molecules

Jesni M Jacob and Mahesh Kumar Ravva*

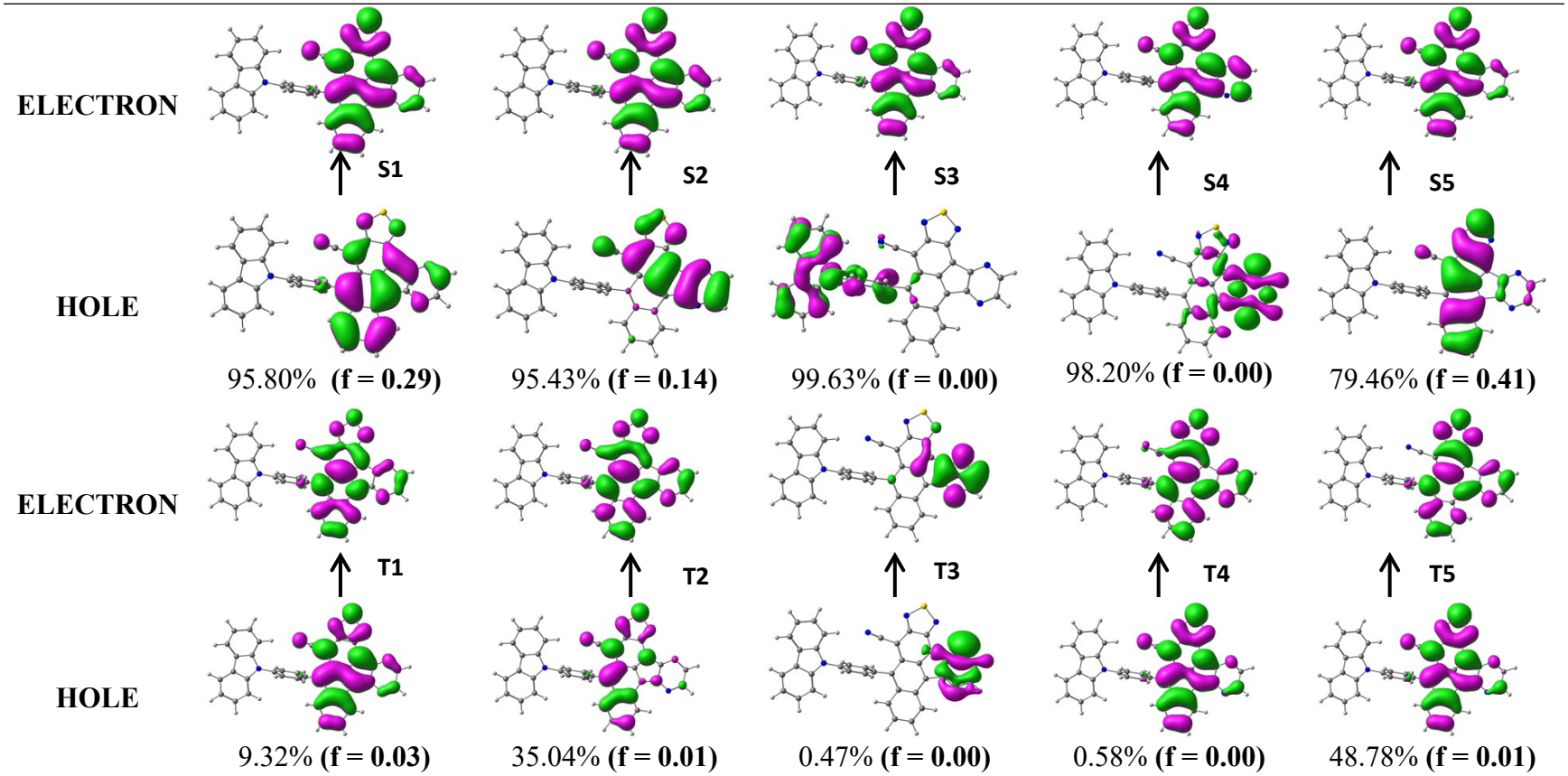
Department of Chemistry, SRM University-AP, Andhra Pradesh, India 522508

**corresponding author: mahesh.r@srmap.edu.in*

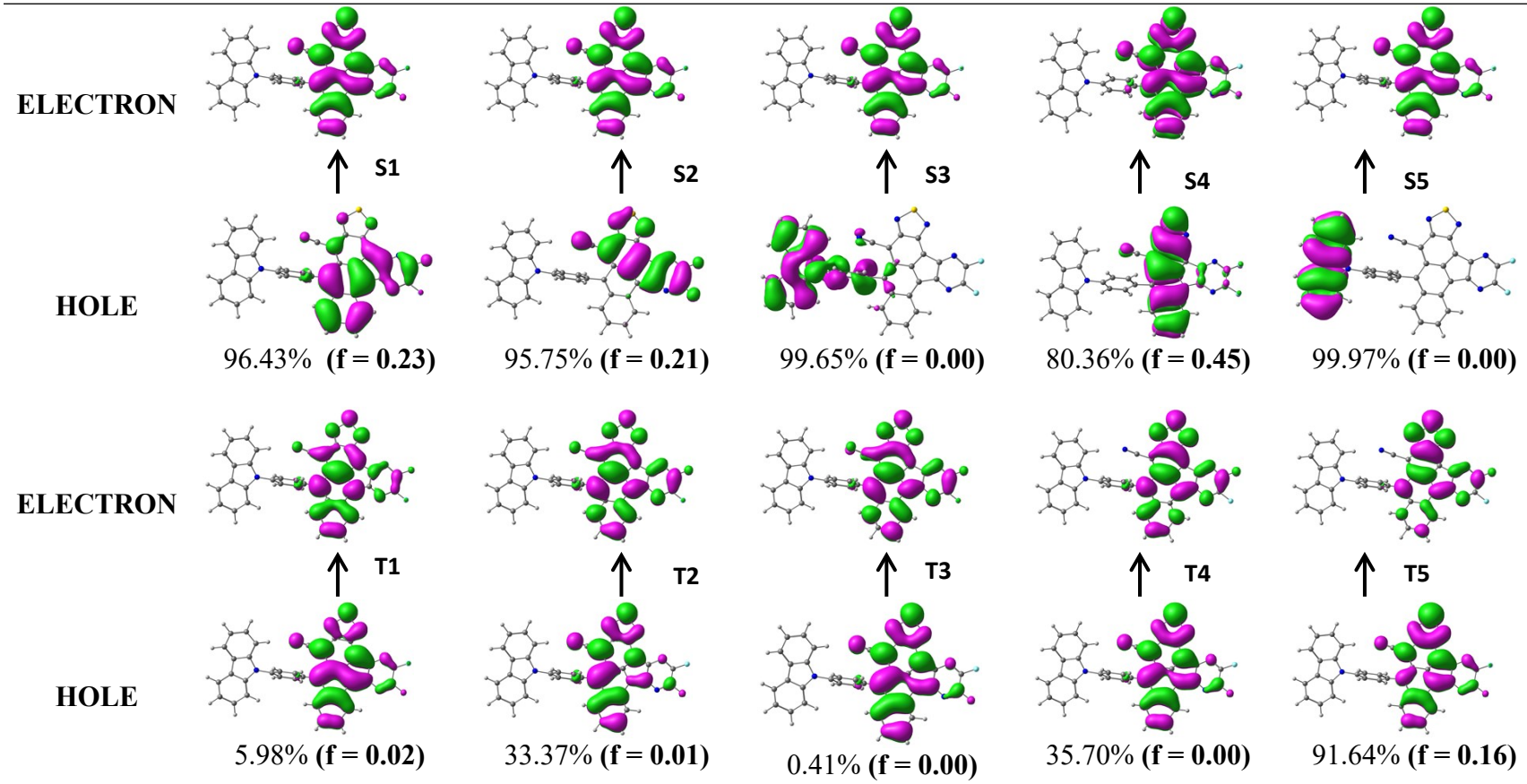
Table of contents

Table S7	Calculated ΔE (eV), SOC and hRISC rate of selected molecules for the 10 lowest singlet and lowest triplet states
Table S8	Calculated the energy gap between higher triplet states (T_m-T_{m-1}) of selected molecules in eV

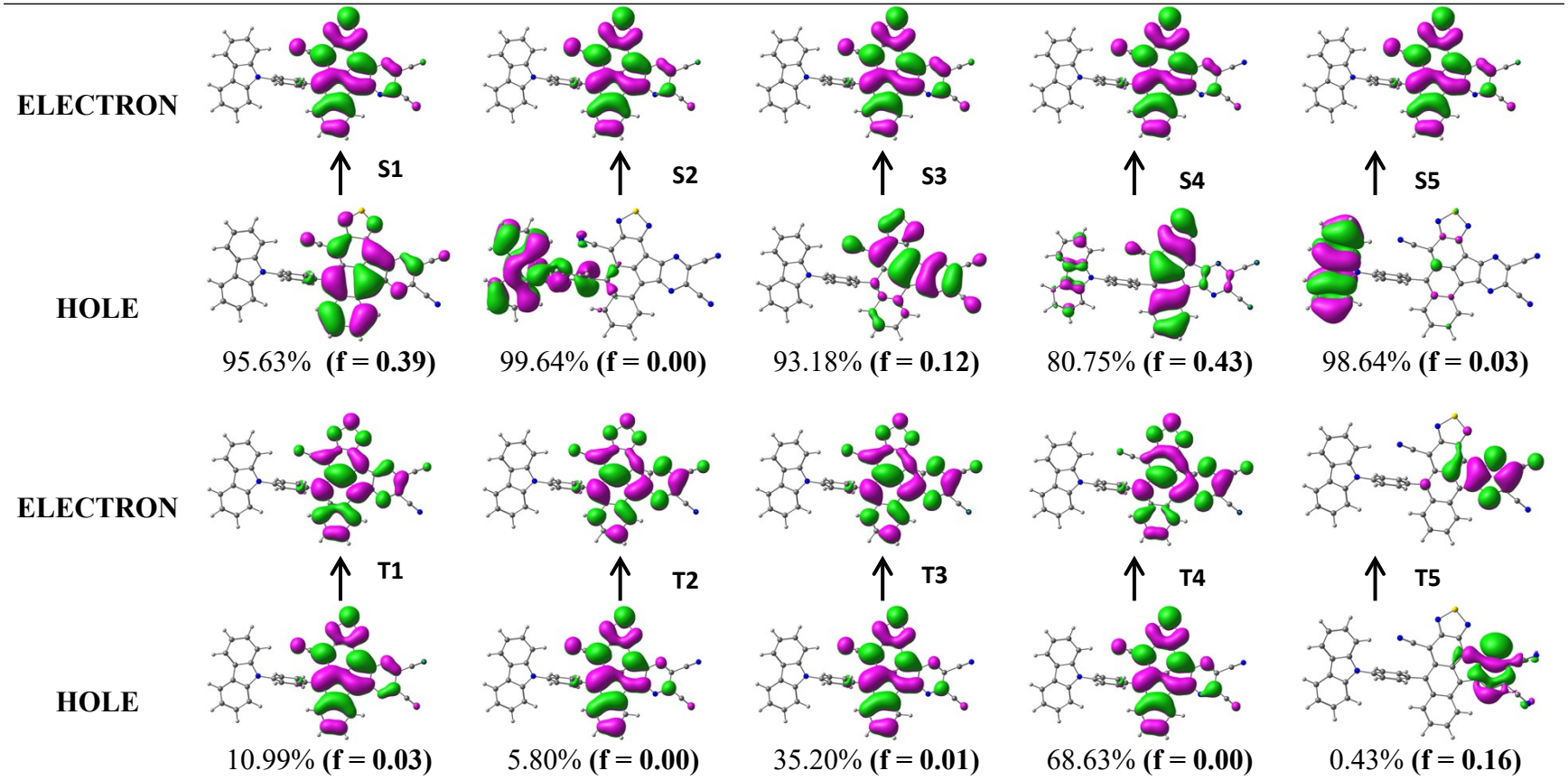
CZ1AZPZH


ELECTRON
S1
S2
S3
S4
S5
HOLE
95.80% (f = 0.29)
95.43% (f = 0.14)
99.63% (f = 0.00)
98.20% (f = 0.00)
79.46% (f = 0.41)
ELECTRON
T1
T2
T3
T4
T5
HOLE
9.32% (f = 0.03)
35.04% (f = 0.01)
0.47% (f = 0.00)
0.58% (f = 0.00)
48.78% (f = 0.01)

CZ1AZPZF


ELECTRON
S1
S2
S3
S4
S5
HOLE
96.43% (f = 0.23)
95.75% (f = 0.21)
99.65% (f = 0.00)
80.36% (f = 0.45)
99.97% (f = 0.00)
ELECTRON
T1
T2
T3
T4
T5
HOLE
5.98% (f = 0.02)
33.37% (f = 0.01)
0.41% (f = 0.00)
35.70% (f = 0.00)
91.64% (f = 0.16)

CZ1AZPZCN


ELECTRON
S1
S2
S3
S4
S5
HOLE
95.63% (f = 0.39)
99.64% (f = 0.00)
93.18% (f = 0.12)
80.75% (f = 0.43)
98.64% (f = 0.03)
ELECTRON
T1
T2
T3
T4
T5
HOLE
10.99% (f = 0.03)
5.80% (f = 0.00)
35.20% (f = 0.01)
68.63% (f = 0.00)
0.43% (f = 0.16)

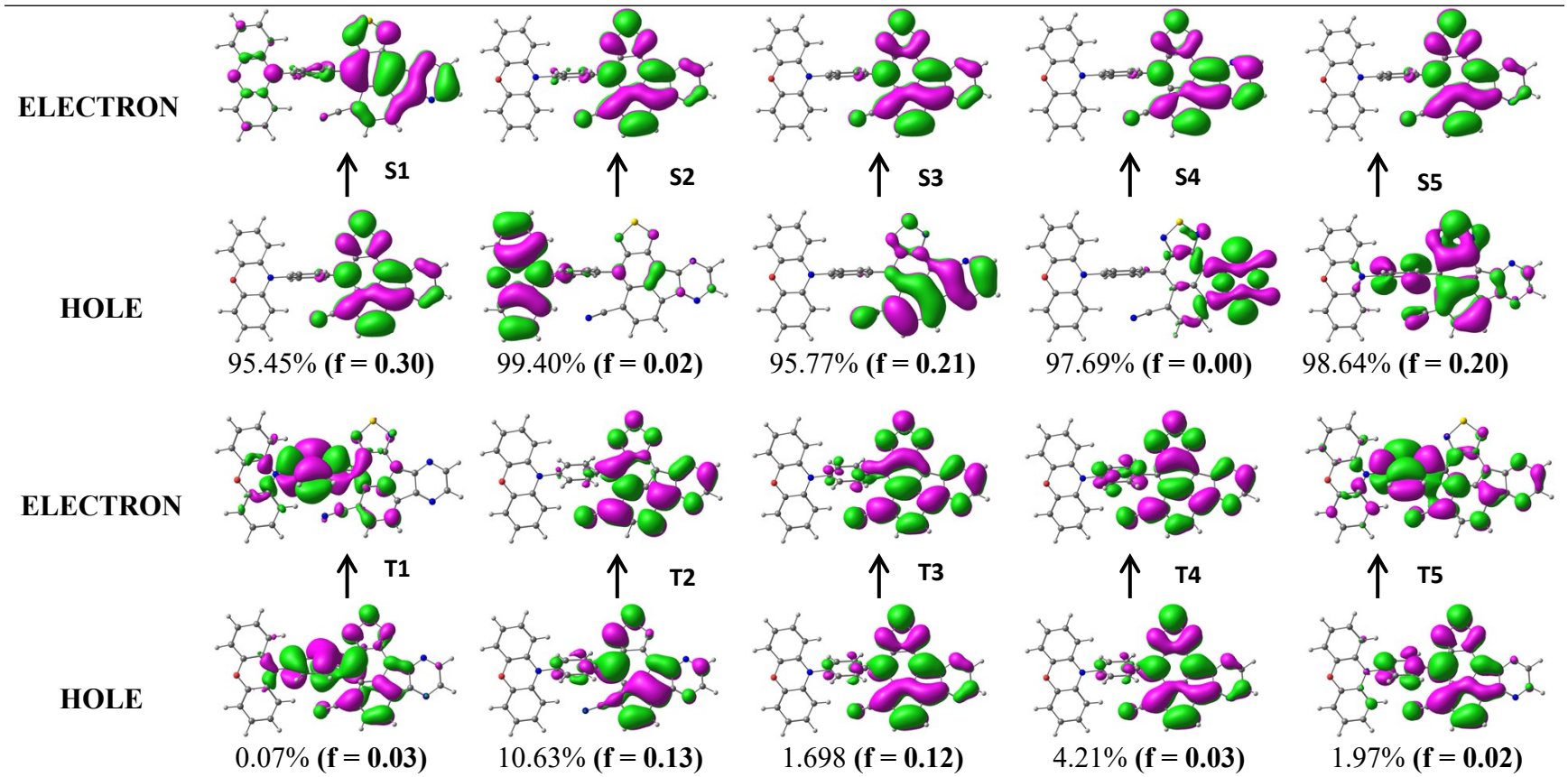


Fig. S1 Natural transition orbitals (NTOs) of the CZ and PXZ derivatives in the first 5 singlet and triplet excited states. Oscillator strength (in atomic units) of each transition is given in brackets.

Table S1

Vertical excited state energies of first ten singlet and ten triplet states of CZ derivatives (in eV).

Molecules	S_1	S_2	S_3	S_4	S_5	S_6	S_7	S_8	S_9	S_{10}	T_1	T_2	T_3	T_4	T_5	T_6	T_7	T_8	T_9	T_{10}
CZ1NZPZH	3.12	3.67	3.75	3.99	4.25	4.30	4.48	4.51	4.65	4.69	1.97	2.49	2.53	2.62	2.70	3.20	3.38	3.45	3.56	3.63
CZ1NZPZF	3.02	3.52	3.67	4.22	4.34	4.45	4.60	4.60	4.67	4.75	1.78	2.45	2.61	2.70	3.21	3.21	3.39	3.43	3.49	3.59
CZ1NZPZCN	2.99	3.41	3.75	4.05	4.16	4.22	4.26	4.35	4.38	4.42	2.00	2.15	2.49	2.57	2.79	2.93	3.19	3.21	3.24	3.38
CZ1AZPZH	2.51	3.06	3.40	3.72	3.79	4.12	4.30	4.34	4.36	4.46	1.41	2.50	2.56	2.77	2.82	3.07	3.36	3.45	3.56	3.57
CZ1AZPZF	2.47	2.91	3.28	3.76	4.00	4.26	4.34	4.37	4.46	4.56	1.21	2.44	2.67	2.73	3.08	3.20	3.25	3.35	3.47	3.51
CZ1AZPZCN	2.46	3.01	3.13	3.72	3.73	3.96	3.98	4.10	4.35	4.36	1.44	2.43	2.47	2.67	2.83	3.00	3.19	3.20	3.22	3.35

Table S2

Vertical excited state energies of first ten singlet and ten triplet states of PXZ derivatives (in eV).

Molecules	S_1	S_2	S_3	S_4	S_5	S_6	S_7	S_8	S_9	S_{10}	T_1	T_2	T_3	T_4	T_5	T_6	T_7	T_8	T_9	T_{10}
PXZ1NZPZH	3.20	3.26	3.73	3.98	4.25	4.26	4.31	4.45	4.53	4.70	0.97	1.99	2.24	2.39	2.46	2.68	2.71	2.81	2.87	2.99
PXZ1NZPZF	3.10	3.12	3.63	4.18	4.22	4.45	4.49	4.64	4.65	4.67	1.13	1.98	2.29	2.34	2.42	2.72	2.74	2.81	2.86	3.04
PXZ1NZPZCN	2.81	3.17	3.76	4.03	4.16	4.22	4.36	4.36	4.37	4.45	1.50	2.04	2.12	2.41	2.74	2.77	2.87	2.89	2.91	3.10
PXZ1AZPZH	2.51	2.93	3.05	3.71	3.79	4.15	4.30	4.35	4.44	4.45	0.66	1.58	2.12	2.33	2.38	2.56	2.74	2.85	2.92	3.10
PXZ1AZPZF	2.47	2.80	2.91	3.76	4.05	4.34	4.36	4.41	4.44	4.45	0.82	1.57	1.98	2.20	2.38	2.59	2.79	2.88	2.93	3.12
PXZ1AZPZCN	2.46	2.54	3.13	3.72	3.87	3.97	3.98	4.13	4.33	4.35	1.13	1.62	2.35	2.36	2.38	2.43	2.86	2.90	2.92	3.09

Table S3

Charge transfer ratio among fragments of potential hot-exciton TADF emitters.

CZ1AZPZH

S_1	1	2	3	S_2	1	2	3	S_3	1	2	3	S_4	1	2	3	S_5	1	2	3
1	0.000	0.012	0.001	**1**	0.000	0.002	-0.001	**1**	0.000	0.889	0.087	**1**	0.000	0.004	-0.004	**1**	0.000	-0.012	0.000
2		0.000	-0.021	**2**		0.000	-0.287	**2**		0.000	0.001	**2**		0.000	-0.708	**2**		0.000	0.036
3			0.000	**3**			0.000	**3**			0.000	**3**			0.000	**3**			0.000
S_6	1	2	3	S_7	1	2	3	S_8	1	2	3	S_9	1	2	3	S_{10}	1	2	3
1	0.000	0.906	0.088	**1**	0.000	0.000	-0.004	**1**	0.000	0.033	0.019	**1**	0.000	0.620	0.075	**1**	0.000	0.186	0.007
2		0.000	0.000	**2**		0.000	-0.080	**2**		0.000	0.207	**2**		0.000	0.019	**2**		0.000	0.017
3			0.000	**3**			0.000	**3**			0.000	**3**			0.000	**3**			0.000
T_1	1	2	3	T_2	1	2	3	T_3	1	2	3	T_4	1	2	3	T_5	1	2	3
1	0.000	0.010	0.001	**1**	0.000	0.006	0.001	**1**	0.000	0.004	-0.002	**1**	0.000	0.914	0.046	**1**	0.000	0.002	0.000
2		0.000	-0.181	**2**		0.000	-0.028	**2**		0.000	-0.632	**2**		0.000	0.001	**2**		0.000	0.001
3			0.000	**3**			0.000	**3**			0.000	**3**			0.000	**3**			0.000
T_6	1	2	3	T_7	1	2	3	T_8	1	2	3	T_9	1	2	3	T_{10}	1	2	3
1	0.000	0.007	0.000	**1**	0.000	0.010	0.001	**1**	0.000	0.002	0.008	**1**	0.000	0.001	0.000	**1**	0.000	0.125	0.093
2		0.000	-0.045	**2**		0.000	-0.057	**2**		0.000	0.364	**2**		0.000	-0.066	**2**		0.000	-0.008
3			0.000	**3**			0.000	**3**			0.000	**3**			0.000	**3**			0.000

CZ1AZPZF

S_1	1	2	3	S_2	1	2	3	S_3	1	2	3	S_4	1	2	3	S_5	1	2	3
1	0.000	0.011	0.001	**1**	0.000	0.003	-0.001	**1**	0.000	0.888	0.089	**1**	0.000	-0.004	0.000	**1**	0.000	0.904	0.091
2		0.000	-0.081	**2**		0.000	-0.300	**2**		0.000	0.002	**2**		0.000	0.041	**2**		0.000	0.000
3			0.000	**3**			0.000	**3**			0.000	**3**			0.000	**3**			0.000

S_6	1	2	3	S_7	1	2	3	S_8	1	2	3	S_9	1	2	3	S_{10}	1	2	3
1	0.000	0.685	0.068	**1**	0.000	0.012	0.007	**1**	0.000	0.124	0.010	**1**	0.000	0.021	0.001	**1**	0.000	0.743	0.113
2		0.000	-0.031	**2**		0.000	0.165	**2**		0.000	-0.554	**2**		0.000	-0.147	**2**		0.000	0.008
3			0.000	**3**			0.000	**3**			0.000	**3**			0.000	**3**			0.000

T_1	1	2	3	T_2	1	2	3	T_3	1	2	3	T_4	1	2	3	T_5	1	2	3
1	0.000	0.010	0.001	**1**	0.000	0.006	0.000	**1**	0.000	0.909	0.055	**1**	0.000	0.003	0.001	**1**	0.000	0.011	0.000
2		0.000	-0.223	**2**		0.000	-0.031	**2**		0.000	0.001	**2**		0.000	0.018	**2**		0.000	-0.054
3			0.000	**3**			0.000	**3**			0.000	**3**			0.000	**3**			0.000

T_6	1	2	3	T_7	1	2	3	T_8	1	2	3	T_9	1	2	3	T_{10}	1	2	3
1	0.000	0.002	-0.001	**1**	0.000	0.008	0.003	**1**	0.000	0.009	0.012	**1**	0.000	0.910	0.082	**1**	0.000	0.795	0.052
2		0.000	-0.569	**2**		0.000	-0.028	**2**		0.000	0.106	**2**		0.000	0.000	**2**		0.000	0.006
3			0.000	**3**			0.000	**3**			0.000	**3**			0.000	**3**			0.000

CZ1AZPZCN

S_1	1	2	3	S_2	1	2	3	S_3	1	2	3	S_4	1	2	3	S_5	1	2	3
1	0.000	0.008	0.001	**1**	0.000	0.853	0.126	**1**	0.000	0.004	-0.001	**1**	0.000	0.060	0.010	**1**	0.000	0.854	0.126
2		0.000	0.016	**2**		0.000	0.002	**2**		0.000	-0.232	**2**		0.000	0.054	**2**		0.000	0.002
3			0.000	**3**			0.000	**3**			0.000	**3**			0.000	**3**			0.000

S_6	1	2	3	S_7	1	2	3	S_8	1	2	3	S_9	1	2	3	S_{10}	1	2	3
1	0.000	0.005	0.018	**1**	0.000	0.013	0.005	**1**	0.000	0.768	0.113	**1**	0.000	0.070	0.119	**1**	0.000	0.573	0.166
2		0.000	0.534	**2**		0.000	-0.451	**2**		0.000	-0.012	**2**		0.000	-0.161	**2**		0.000	-0.118
3			0.000	**3**			0.000	**3**			0.000	**3**			0.000	**3**			0.000

T_1	1	2	3	T_2	1	2	3	T_3	1	2	3	T_4	1	2	3	T_5	1	2	3
1	0.000	0.007	0.002	**1**	0.000	0.738	0.086	**1**	0.000	0.149	0.037	**1**	0.000	0.002	0.002	**1**	0.000	0.002	0.000
2		0.000	-0.093	**2**		0.000	-0.001	**2**		0.000	0.060	**2**		0.000	0.106	**2**		0.000	-0.484
3			0.000	**3**			0.000	**3**			0.000	**3**			0.000	**3**			0.000

T_6	1	2	3	T_7	1	2	3	T_8	1	2	3	T_9	1	2	3	T_{10}	1	2	3
1	0.000	0.002	0.003	**1**	0.000	0.002	0.004	**1**	0.000	0.873	0.120	**1**	0.000	0.034	0.008	**1**	0.000	0.718	0.113
2		0.000	0.171	**2**		0.000	0.211	**2**		0.000	0.000	**2**		0.000	-0.051	**2**		0.000	0.000
3			0.000	**3**			0.000	**3**			0.000	**3**			0.000	**3**			0.000

PXZ1NZPZH

S_1	1	2	3	S_2	1	2	3	S_3	1	2	3	S_4	1	2	3	S_5	1	2	3
1	0.000	0.105	0.011	**1**	0.000	0.834	0.095	**1**	0.000	-0.002	-0.003	**1**	0.000	0.003	-0.007	**1**	0.000	0.223	0.028
2		0.000	-0.130	**2**		0.000	-0.002	**2**		0.000	-0.241	**2**		0.000	-0.564	**2**		0.000	-0.006
3			0.000	**3**			0.000	**3**			0.000	**3**			0.000	**3**			0.000

S_6	1	2	3	S_7	1	2	3	S_8	1	2	3	S_9	1	2	3	S_{10}	1	2	3
1	0.000	0.358	0.052	**1**	0.000	0.024	0.068	**1**	0.000	0.001	0.001	**1**	0.000	0.112	0.014	**1**	0.000	0.021	0.022
2		0.000	-0.020	**2**		0.000	-0.135	**2**		0.000	0.000	**2**		0.000	0.000	**2**		0.000	0.231
3			0.000	**3**			0.000	**3**			0.000	**3**			0.000	**3**			0.000

T_1	1	2	3	T_2	1	2	3	T_3	1	2	3	T_4	1	2	3	T_5	1	2	3
1	0.000	-0.821	-0.094	**1**	0.000	-0.042	-0.004	**1**	0.000	-0.033	0.002	**1**	0.000	-0.224	-0.093	**1**	0.000	-0.423	-0.230
2		0.000	0.000	**2**		0.000	0.018	**2**		0.000	0.148	**2**		0.000	0.000	**2**		0.000	-0.003
3			0.000	**3**			0.000	**3**			0.000	**3**			0.000	**3**			0.000

T_6	1	2	3	T_7	1	2	3	T_8	1	2	3	T_9	1	2	3	T_{10}	1	2	3
1	0.000	-0.473	-0.040	**1**	0.000	-0.346	-0.082	**1**	0.000	-0.050	-0.001	**1**	0.000	-0.059	-0.051	**1**	0.000	-0.797	-0.057
2		0.000	0.019	**2**		0.000	-0.002	**2**		0.000	0.000	**2**		0.000	-0.212	**2**		0.000	0.001
3			0.000	**3**			0.000	**3**			0.000	**3**			0.000	**3**			0.000

Table S4

Energy gap, SOC and rate of selected molecules for the Sn and Tm states.

Molecules	S_n-T_m	ΔE_{Sn-Tm} (eV)	SOC (Sn-Tm) (cm^{-1})	k_{RISC} (s^{-1})
CZ1AZPZH	S_2-T_4	0.28	1.01	$3.8*10^7$
CZ1AZPZF	S_2-T_4	0.18	0.96	$4.1*10^8$
	S_3-T_5	0.20	0.23	$1.8*10^7$
CZ1AZPZCN	S_1-T_2	0.02	0.09	$2.9*10^6$
	S_2-T_5	0.18	0.13	$1.1*10^7$

Table S5

Calculated hRISC rate (k_{risc}) of selected molecules for the Sn and Tm states in s^{-1} units using classical Marcus rate equation.

k_{risc} (s^{-1})						
CZ1AZPZH		**T_1**	**T_2**	**T_3**	**T_4**	**T_5**
	S_1	-	$1.40*10^6$	$1.52*10^6$	$1.26*10^3$	1.12
	S_2	-	-	1.61	$3.55*10^7$	$2.02*10^6$
	S_3	-	-	-	-	0.002
CZ1AZPZF		**T_1**	**T_2**	**T_3**	**T_4**	**T_5**
	S_1	-	$1.62*10^6$	$2.14*10^3$	$5.98*10^2$	-

	S_2	-	**0.71**	$7.89*10^5$	$4.04*10^8$	$1.77*10^2$
	S_3	-	-	-	0.005	$1.69*10^7$
CZ1AZPZCN		**T_1**	**T_2**	**T_3**	**T_4**	**T_5**
	S_1	-	$3.45*10^6$	$5.91*10^6$	$2.20*10^4$	0.001
	S_2	-	0.078	0.789	$5.66*10^4$	$7.30*10^6$
	S_3	-	-	-	$1.00*10^3$	$2.71*10^4$

Table S6

Calculated Δr indices of selected molecules for the Sn and Tm states in Å units.

Excited state	**Δr index**		
	CZ1AZPZH	**CZ1AZPZF**	**CZ1AZPZCN**
S_1	1.63 (LE)	1.69 (HLCT)	1.53 (LE)
S_2	1.65 (HLCT)	1.92 (HLCT)	8.31 (CT)
S_3	8.21 (CT)	8.17 (CT)	1.91 (LE)
S_4	3.62 (HLCT)	1.41 (LE)	2.70 (HLCT)
S_5	1.43 (LE)	9.16 (CT)	9.08 (CT)
T_1	0.89 (LE)	0.97 (LE)	0.57 (LE)
T_2	1.69	1.95	7.60

	(LE)	(HLCT)	(CT)
T_3	3.41 (HLCT)	8.14 (CT)	3.40 (HLCT)
T_4	7.95 (CT)	2.19 (HLCT)	2.13 (HLCT)
T_5	1.98 (HLCT)	1.93 (HLCT)	2.76 (HLCT)

Table S7

Calculated ΔE (eV), SOC and hRISC rate of selected molecules for the 10 lowest singlet and lowest triplet states.

CZ1AZPZH	**ΔE (eV)**								
	T_2	**T_3**	**T_4**	**T_5**	**T_6**	**T_7**	**T_8**	**T_9**	**T_{10}**
S_1	0.02								
S_2		0.49	0.28	0.24					
S_3					0.33	0.04			
S_4						0.35	0.27	0.16	0.15
S_5						0.42	0.34	0.23	0.22
	SOC (cm^{-1})								
	T_2	**T_3**	**T_4**	**T_5**	**T_6**	**T_7**	**T_8**	**T_9**	**T_{10}**
S_1	0.06								
S_2		0.07	1.01	0.13					
S_3					0.81	0.61			
S_4						3.07	0.77	0.09	4.00
S_5						0.02	0.19	0.56	0.18
	hRISC rate (s^{-1})								
	T_2	**T_3**	**T_4**	**T_5**	**T_6**	**T_7**	**T_8**	**T_9**	**T_{10}**
S_1	2.9*10^6								
S_2		2.0E+00	3.8*10^7	3.2*10^6					
S_3					3.1*10^6	2.4*10^8			

S_4						1.8*10^7	3.2*10^7	3.7*10^6	1.0*10^10
S_5							7.8*10^4	5.0*10^7	5.2*10^6

CZ1AZPZF	**ΔE (eV)**								
	T_2	**T_3**	**T_4**	**T_5**	**T_6**	**T_7**	**T_8**	**T_9**	**T_{10}**
S_1	0.03								
S_2		0.24	0.18						
S_3				0.20	0.08	0.02			
S_4							0.41	0.29	0.25
	SOC (cm^{-1})								
	T_2	**T_3**	**T_4**	**T_5**	**T_6**	**T_7**	**T_8**	**T_9**	**T_{10}**
S_1	0.06								
S_2		0.08	0.96						
S_3				0.23	0.16	0.58			
S_4							0.14	2.12	1.62
	hRISC rate (s^{-1})								
	T_2	**T_3**	**T_4**	**T_5**	**T_6**	**T_7**	**T_8**	**T_9**	**T_{10}**
S_1	3.3*10^6								
S_2		7.9*10^5	4.1*10^8						
S_3				1.8*10^7	2.0*10^7	1.4*10^8			
S_4							1.9*10^3	1.1*10^8	2.4*10^8

CZ1AZPZCN	**ΔE (eV)**				
	T_2	**T_4**	**T_5**	**T_6**	**T_{10}**
S_1	0.02				
S_2		0.34	0.18	0.02	
S_3		0.47	0.30	0.14	
S_4					0.37

S_5					0.38
	SOC (cm^{-1})				
	T_2	**T_4**	**T_5**	**T_6**	**T_{10}**
S_1	0.09				
S_2		0.14	0.13	0.32	
S_3		0.86	0.04	0.05	
S_4					0.14
S_5					10.24
	hRISC rate (s^{-1})				
	T_2	**T_4**	**T_5**	**T_6**	**T_{10}**
S_1	2.9*10^6				
S_2		7.8*10^4	1.1*10^7	4.6*10^7	
S_3		1.1*10^3		4.5*10^6	
S_4					1.8*10^4
S_5					4.2*10^7

Table S8

Calculated the energy gap between higher triplet states (ΔT_m-T_{m-1}) of selected molecules in eV.

	ΔT_2-T_1	**ΔT_3-T_2**	**ΔT_4-T_3**	**ΔT_5-T_4**	**ΔT_6-T_5**	**ΔT_7-T_6**	**ΔT_8-T_7**	**ΔT_9-T_8**	**ΔT_{10}-T_9**
CZ1AZPZH	1.09	0.07	0.21	0.04	0.26	0.29	0.09	0.11	0.01
CZ1AZPZF	1.23	0.22	0.06	0.35	0.12	0.06	0.09	0.12	0.04
CZ1AZPZCN	1.00	0.03	0.20	0.16	0.16	0.19	0.01	0.02	0.13