Absorption UV par l'ADN

Des processus fondamentaux aux applications optoélectroniques

Dimitra MARKOVITSI

Université Paris-Saclay, CNRS, Institut de Chimie Physique, UMR8000, 91405 Orsay.
✉ dimitra.markovitsi@université-paris-saclay.fr

Résumé Depuis le début du XXIe siècle, des progrès majeurs ont été accomplis dans la compréhension des processus élémentaires déclenchés par l'absorption du rayonnement UV directement par l'ADN. Ces avancées ont été rendues possibles grâce à des techniques de spectroscopie résolues en temps (absorption, fluorescence) combinées à des méthodes de la chimie théorique. Ces travaux ont mis en évidence le rôle crucial des interactions entre bases nucléiques au sein de simples, doubles et quadruples brins, un phénomène déterminant à la fois pour les réactions photochimiques et les processus de photoionisation. Ils ont également apporté un éclairage nouveau sur la réactivité des radicaux cations. De telles connaissances sont essentielles pour mieux rationaliser les photodommages de l'ADN générés sans médiation des molécules environnantes. Elles offrent aussi un socle solide pour envisager la conception de dispositifs optoélectroniques utilisant les acides nucléiques comme matériaux actifs biosourcés, en tirant parti de leurs propriétés intrinsèques, fluorescence et photogénération des porteurs de charge.

Mots-clés **ADN, états électroniquement excités, spectroscopie résolue en temps, fluorescence, absorption transitoire, chimie quantique, photoionisation, radicaux, dommages oxydatifs, biocapteurs sans marquage, optoélectronique.**

Abstract **UV absorption by DNA: from fundamental processes to optoelectronic applications**
Since the beginning of the 21st century, major advances have been made in understanding the elementary processes triggered by the direct absorption of UV radiation by DNA. These advances have been enabled by time-resolved spectroscopies (absorption, fluorescence) combined with theoretical chemistry methods. Such studies have highlighted the crucial role of interactions between nucleobases within single, double, and quadruple strands–interactions that are decisive for both photochemical reactions and photoionization processes. Furthermore, they have provided new insights into the reactivity of radical cations. This knowledge is essential for a better rationalization of the DNA photodamage generated without mediation of any surrounding molecules. It also provides a solid foundation for the design of optoelectronic devices using nucleic acids as active bio-based materials by exploiting their intrinsic properties: fluorescence and the photogeneration of charge carriers.

Keywords **DNA, electronically excited states, time-resolved spectroscopy, fluorescence, transient absorption, quantum chemistry, photoionization, radicals, oxidative damage, label-free biosensors, optoelectronics.**

https://doi.org/10.63133/scf.act-chim.2026.519.05

Depuis la découverte de la structure en double hélice en 1953, associée à celle de l'inactivation des bactéries par le rayonnement ultraviolet (UV), la communauté scientifique s'est vivement intéressée à l'interaction entre le rayonnement UV et les acides nucléiques. La première étude consacrée aux propriétés optiques de l'ADN et de ses constituants a été publiée en 1955 [1]. Une dizaine d'années plus tard, Johns et ses collaborateurs mettaient en évidence la photodimérisation de la thymine [2], qui s'est révélée à l'origine de lésions cancérigènes. Dès ces travaux pionniers, les réactions de photodimérisation furent rationalisées à l'aide des concepts d'états électroniquement excités, de dynamique réactionnelle et de rendements quantiques.

Bien que les processus fondamentaux déclenchés par l'absorption UV par l'ADN aient commencé à être explorés dès les années 1980 grâce à la spectroscopie résolue en temps, la résolution temporelle limitée des équipements de l'époque constituait un obstacle de taille. Ce n'est qu'au XXIe siècle, à la faveur d'avancées technologiques décisives, que des expériences à l'échelle femtoseconde sous excitation UV ont pu être réalisées [3-6]. Parallèlement, l'amélioration des méthodes de chimie quantique a permis de modéliser des systèmes complexes, avec plusieurs bases nucléiques, mettant en lumière le rôle crucial de leur couplage électronique [7,8]. Cet élan a également suscité un regain d'intérêt pour les études spectroscopiques à des échelles de temps plus longues, bénéficiant de protocoles expérimentaux spécifiquement adaptés à l'étude de l'ADN par impulsions laser [9].

À ce jour, de nombreux travaux ont apporté des informations précieuses sur les états excités responsables de l'absorption et de l'émission de photons, sur diverses réactions photochimiques, sur la photoionisation, ainsi que sur certaines réactions chimiques « noires » consécutives aux processus photoinduits, qui se déroulent à l'état électronique fondamental. L'influence de la structure secondaire (*figure 1*), de la séquence des bases et de la polarité des brins sur ces phénomènes a été clairement établie. La compréhension des facteurs régissant ces processus fondamentaux permet en outre d'extrapoler

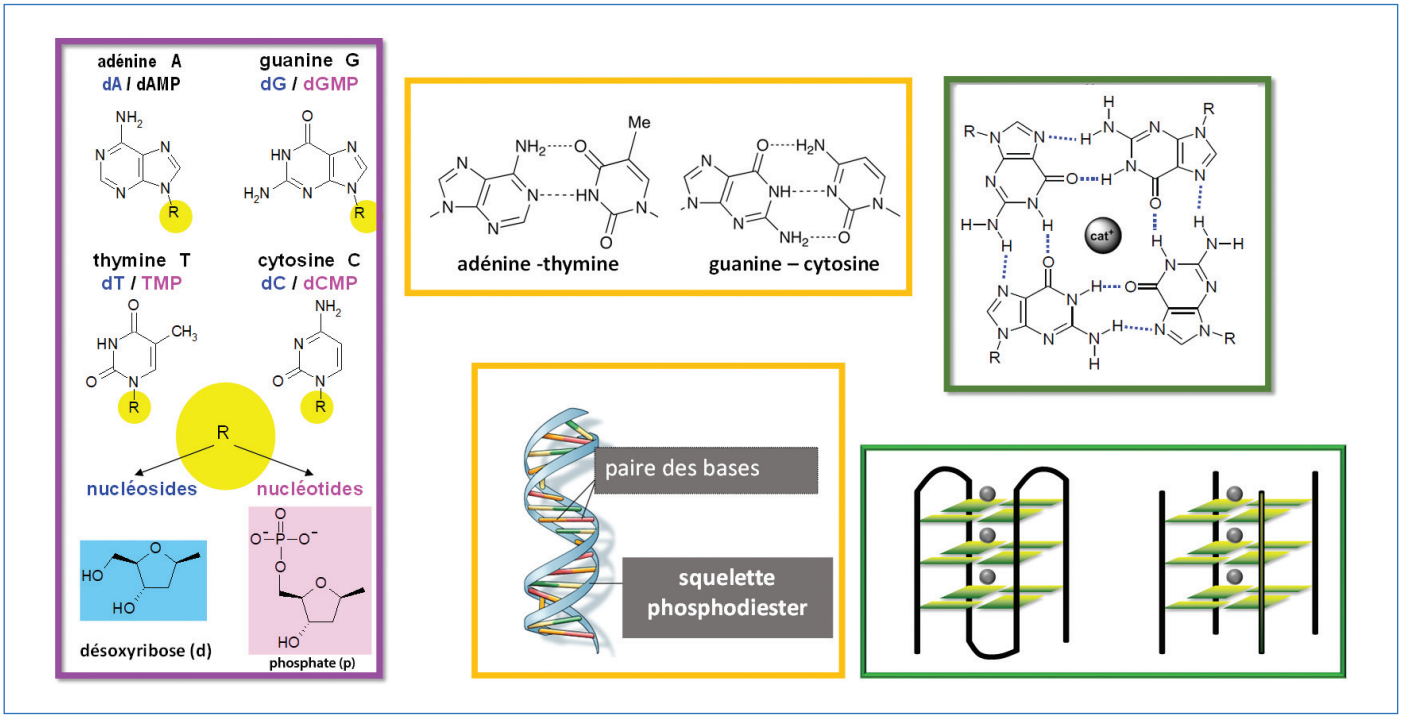


Figure 1 - Encadré violet : les briques élémentaires de l'ADN. Bases (X = A, G, T, C) ; désoxyribose (d) ; phosphate (p), nucléosides (dX), nucléotides (dXM). Encadrés jaunes : paires de bases, éléments structuraux des doubles hélices. Encadrés verts : tétrade de guanines associé à un ion métallique, brique élémentaire de quadruplexes ; représentation schématique des deux quadruplexes formés par repliement d'un brin (à gauche) ou par association de quatre brins d'ADN (à droite).

certaines conclusions, obtenues en solution aqueuse, vers des milieux biologiques plus complexes, non accessibles à ce type d'expériences.

Plusieurs de ces études ont été menées en France, avec des publications dans *L'Actualité Chimique* en 2007 [10] et 2015 [11]. Depuis, ce domaine s'est structuré à l'échelle européenne *via* le réseau « LightDyNAmics – DNA as a training platform for photodynamic processes in soft materials » (ITN - grant No. 765266).

La suite de cet article se concentre sur quelques résultats phares : l'interaction avec le rayonnement UVA ; la dynamique de formation des états à transfert de charge (états CT) ; les états excités de haute énergie et à longue durée de vie ; la photoionisation à basse énergie et la réactivité des radicaux cations. Enfin, il évoquera comment la compréhension de ces processus fondamentaux, déclenchés par l'absorption directe du rayonnement UV par l'ADN, pourrait être mise à profit pour le développement de biocapteurs à acides nucléiques sans marquage.

La synergie peut mener vers l'UVA

Longtemps considéré comme spectroscopiquement inerte vis-à-vis de l'ADN, le rayonnement UVA a été associé à des dommages générés par des mécanismes indirects, impliquant la médiation d'autres molécules (photosensibilisateurs). Pourtant, dès les années 1980, des mesures sur de l'ADN génomique révélaient l'existence d'une très faible absorption au-delà de 300 nm [12]. Cette absorption, absente chez les constituants monomères de l'ADN, avait été initialement corrélée à la présence des paires de bases guanine-cytosine.

Des expériences de spectroscopie d'absorption et de fluorescence, menées sur des simples brins constitués de vingt bases identiques – adénines (dA_{20}) ou thymines (dT_{20}) – ainsi que sur la double hélice formée par leur appariement (dA_{20}·dT_{20}), combinées à des calculs de chimie quantique sur des systèmes

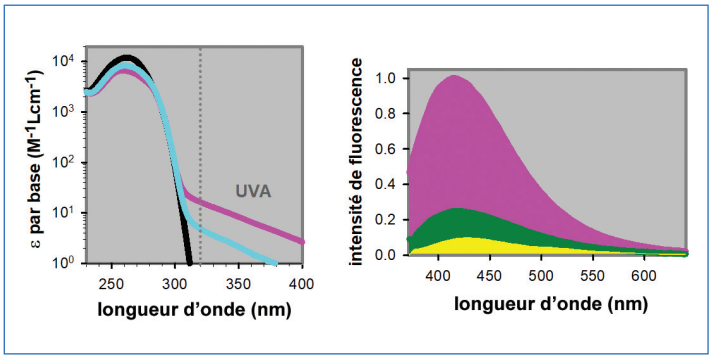


Figure 2 - Effet de l'organisation moléculaire sur les spectres d'absorption et de fluorescence (excitation à 330 nm) : double brin dA_{20}•dT_{20} (rose), mélange équimolaire des simples brins dA_{20} et dT_{20} (cyan), mélange équimolaire des mononucléosides dA et dT (noir), simple brin dA_{20} (vert) et simple brin dT_{20} (jaune). Schéma établi à partir des références [13] et [14].

modèles, ont permis de rationaliser cette absorption intrigante [13]. Il s'agit, en réalité, d'une synergie entre les bases : leur arrangement géométrique au sein de la double hélice favorise le couplage électronique, donnant naissance à des états excités collectifs de basse énergie dont le spectre s'étend jusque dans le domaine UVA (*figure 2*). Dans les simples brins, moins structurés, ce couplage est moins efficace et l'absorption y est, par conséquent, nettement moins intense.

Une autre conclusion importante de ces études fondamentales concerne la propension des états excités « UVA » à générer des lésions photoinduites. Ainsi, le rendement quantique de formation de dimères de cyclobutane de thymine sous irradiation UVA s'est révélé sept fois plus élevé pour le double brin dA_{20}·dT_{20} que pour le simple brin dT_{20}, alors que l'inverse est observé sous irradiation UVC [13]. Par ailleurs, la formation de ces lésions cancérigènes a également été observée sur de l'ADN génomique purifié, prouvant l'existence d'une photoréactivité « UVA » intrinsèque de cette biomolécule, indépendante de tout agent extérieur [14].

Formation des états à transfert de charge : une nouvelle approche de la dynamique aux temps très courts

Dès la fin du siècle dernier, il est apparu que les déclins de fluorescence des simples et doubles brins d'ADN présentaient des composantes bien plus longues que ceux de leurs briques élémentaires. Il est désormais établi que ces composantes correspondent à des états CT, au sein desquels une fraction plus ou moins importante de la charge atomique a été transférée entre deux bases [7,8].

Au fil des années, la durée de vie de tels états CT – souvent qualifiés d'excimères ou d'exciplexes – a été caractérisée pour de nombreuses structures d'ADN, les constantes de temps rapportées variant de 5 à 600 ps. En revanche, la détermination du temps nécessaire à leur formation restait un défi de taille. Ce verrou a été levé dans le cadre d'une collaboration européenne : des expériences d'absorption transitoire, effectuées sur une série de dinucléotides constitués de deux bases différentes X et Y (dXpdY, *figure 1*) au Politecnico di Milano (projet Lasers4EU N° 36455), ont démontré que ce temps de formation se situe entre 90 et 130 fs (*figure 3*) et dépend étroitement de l'agencement des bases (dXpdY ≠ dYpdY) [15,16].

Outre une résolution temporelle exceptionnelle (30 fs), ce travail repose sur une innovation méthodologique majeure. Jusqu'alors, la plupart des études analysaient les données de spectroscopie résolue en temps au moyen des ajustements par fonctions multi-exponentielles, attribuant chaque constante de temps à un état excité spécifique. Or, la notion même de « constante de temps » devient inappropriée à des échelles de temps aussi brèves lorsque le système moléculaire évolue sur des surfaces d'énergie potentielle. Pendant ce temps, son énergie diminue et la structure électronique se transforme en permanence (modification de longueurs et angles des liaisons chimiques, redistribution de la charge atomique).

Pour pallier cette difficulté, les spectres d'absorption de chacun des états excités impliqués dans la relaxation ont été calculés à l'aide des méthodes de chimie quantique. Les signatures de ces spectres théoriques ont ensuite été identifiées dans des spectres d'absorption transitoire expérimentaux, permettant ainsi de suivre directement l'évolution des populations. Par exemple, les spectres calculés pour l'état CT du dinucléotide dGpdT présentent une bande d'absorption comprise entre 500 et 600 nm. Et dans les spectres expérimentaux, on observe l'apparition d'une telle bande (*figure 3*).

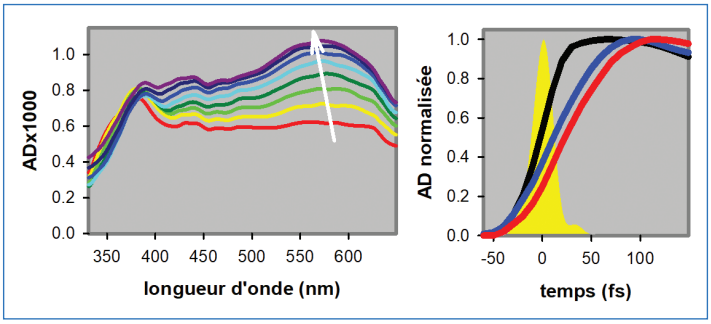


Figure 3 - Expériences d'absorption transitoire sur des dinucléotides associant guanine et thymine ; excitation à 266 nm. (Gauche) Spectres enregistrés pour dGpdT entre 30 fs (rouge) et 100 fs (violet), avec un pas de 10 fs. (Droite) Cinétiques à 570 nm pour dGpdT (rouge), dTpdG (bleu) et un mélange équimolaire des mononucléosides dG et dT (noir). La fonction de réponse instrumentale est représentée en jaune. AD : absorption différentielle. La flèche blanche indique l'apparition de l'absorption de l'état à transfert de charge. Schéma établi à partir de la référence [16].

Au-delà de l'ADN, cette approche hybride (combinant étroitement expérience et théorie) peut être appliquée à de nombreux autres systèmes moléculaires afin de caractériser leur comportement durant les tout premiers instants suivant l'excitation lumineuse.

Des états excités aux propriétés inattendues : haute énergie et longue durée de vie

Pendant longtemps, les composantes de fluorescence de plus longue durée de vie observées pour des structures d'ADN ont été attribuées à des états CT, dont l'énergie est plus basse que celle de leurs constituants monomères. Ce paradigme a toutefois été battu en brèche avec la découverte d'une nouvelle émission à courtes longueurs d'onde, baptisée HENE (« *High-Energy Nanosecond Emission* ») [17].

La HENE est omniprésente dans la fluorescence des doubles brins, y compris dans celle de l'ADN génomique, alors qu'elle est totalement absente dans le cas des simples brins. Elle apparaît autour de 305 nm et persiste sur plusieurs nanosecondes (*figure 4*). Les doubles hélices polymères formées de séquences alternées guanine-cytosine en offrent l'exemple le plus frappant, leur spectre de fluorescence étant entièrement dominé par ce type d'émission.

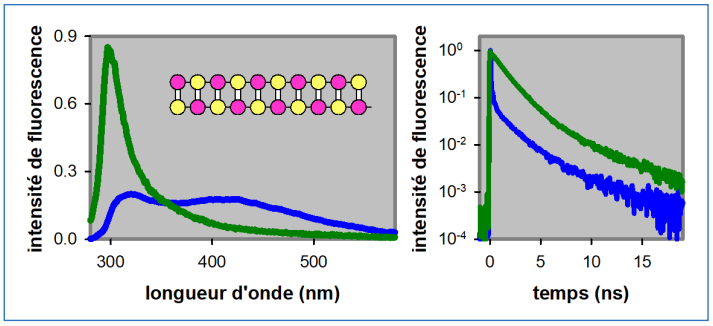


Figure 4 - Effet de la rigidité de la double hélice, formée par des séquences alternées guanine-cytosine (cercles roses et jaunes) sur sa fluorescence à haute énergie et de longue durée de vie (HENE). (Gauche) Spectres de fluorescence ; excitation à 255 nm. (Droite) Déclins de fluorescence à 305 nm ; excitation à 267 nm. Les séquences alternées guanine-cytosine (vert) et adénine-thymine (bleu) comportent, respectivement, trois et deux liaisons hydrogène par paire de bases. Schéma établi à partir de la référence [17].

Selon des études de chimie quantique, la HENE provient d'états excités délocalisés sur au moins deux paires de bases, issus par un couplage excitonique associé à un faible transfert de charge. Cette interprétation est confortée par plusieurs observations expérimentales, notamment la polarisation de fluorescence, la dépendance à la longueur de la double hélice ou à la force ionique de la solution aqueuse. Par son caractère collectif, la HENE se révèle extrêmement sensible aux perturbations de l'architecture de l'ADN. Et de ce fait, elle constitue une sonde prometteuse pour des applications, point qui sera discuté plus loin.

Photoionisation à basse énergie : un risque pour le vivant, une promesse pour les applications

Il est bien établi que l'ADN subit une photoionisation lorsqu'il absorbe un rayonnement UV à des longueurs d'onde inférieures à 200 nm. Cependant, au cours de la dernière décennie, il est apparu clairement que ce phénomène peut également se produire par absorption d'un seul photon

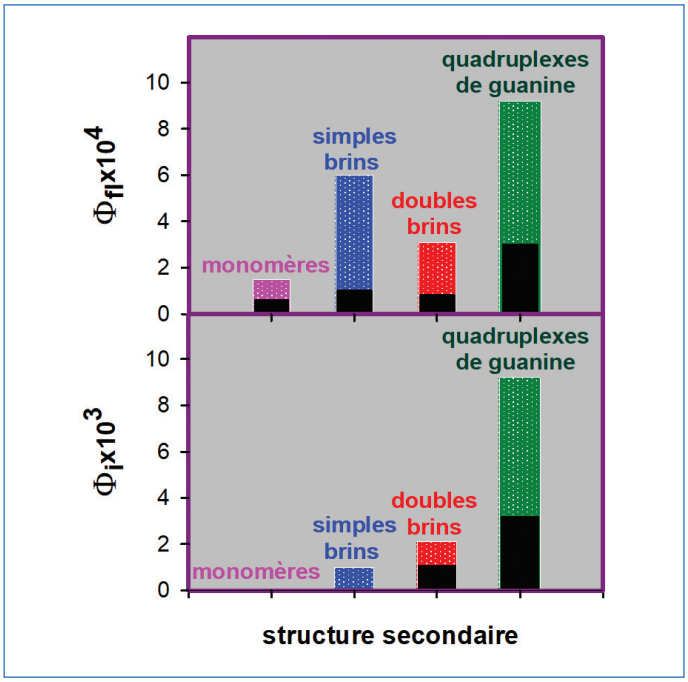


Figure 5 - Gammes de rendements quantiques (zones colorées) de fluorescence (Φ_{fl}, en haut) et de photoionisation (Φ_i, en bas) déterminées pour différentes structures ADN sous excitation à 266 nm. Schéma établi à partir des références [6], [21] et [25].

à des longueurs d'onde bien plus longues (énergies plus faibles), s'étendant jusqu'aux UVB [18] et UVA [19], bien qu'avec un rendement quantique Φ_i plus faible [20].

Des études menées sur diverses structures d'ADN en solution aqueuse par spectroscopie d'absorption transitoire nanoseconde avec excitation à 266 nm ont permis de caractériser, à partir de leurs spectres d'absorption, et de quantifier à la fois les électrons éjectés et les radicaux de guanine formés. Contrairement à la photoionisation à haute énergie, le Φ_i du processus à basse énergie dépend fortement de la structure secondaire de l'ADN. Aucune photoionisation n'a pu être détectée pour les constituants monomères ($\Phi_i < 3 \times 10^{-4}$). En revanche, la valeur déterminée pour l'ADN génomique (2×10^{-3}) [21] est comparable à celle de la formation des dimères de pyrimidines, considérés comme les principales lésions induites par l'absorption directe du rayonnement UV par l'ADN. Des valeurs nettement plus élevées ont été observées pour des quadruplexes de guanine (*figure 5*), atteignant $1{,}5 \times 10^{-2}$ dans le cas de certains systèmes modèles.

Le mécanisme susceptible de rendre compte de ce phénomène inattendu est bien complexe. Il impliquerait la formation d'états CT au cours de la relaxation électronique, suivie d'une séparation des charges et de l'éjection d'un électron à partir de la base portant la charge négative. La charge positive se localise alors sur un site guanine (radical cation, $G^{\bullet+}$), car le potentiel d'oxydation de guanine est plus faible que celui des autres bases.

Ce processus revêt une importance majeure, tant pour la compréhension des dommages oxydatifs que pour le développement des applications futures dans le domaine de l'optoélectronique, qui sera abordé plus loin.

Réactivité des radicaux cations de guanine : le plus rapide gagne

Au-delà de l'importance intrinsèque de la photoionisation à basse énergie, ce processus a offert la possibilité de suivre le devenir des radicaux $G^{\bullet+}$ sur une large gamme de temps, allant de la centaine de nanoseconde à la centaine de milliseconde [22]. Cette avancée est essentielle, car les expériences d'absorption transitoire utilisant une excitation UV de haute énergie ionisent également l'eau, donnant lieu à des réactions secondaires indésirables qui compliquent, voire faussent, l'interprétation des résultats.

À pH neutre, les radicaux $G^{\bullet+}$ ont tendance à perdre un proton, générant des radicaux neutres, $G^{\bullet}$. En présence d'oxygène, ils peuvent également évoluer vers des lésions oxydatives telles que la 8-oxo-7,8-dihydro-2'-désoxyguanosine (8-oxodG). Lorsqu'il existe une compétition entre plusieurs voies réactionnelles, la majeure partie de la population des espèces réactives évolue selon la voie la plus rapide. Dans le cas de l'ADN génomique, la déprotonation est achevée en moins de 2 µs [21] ; à ce stade, les spectres d'absorption transitoire montrent que la quasi-totalité (> 95 %) de la population de $G^{\bullet+}$ s'est transformée en $G^{\bullet}$. Il n'est donc pas surprenant que le rendement quantique déterminé pour la formation de 8-oxodG par des méthodes analytiques ne représente qu'environ 2 % de la population initiale de $G^{\bullet+}$ [18].

Notons que la 8-oxodG, qui peut être formée par d'autres voies réactionnelles impliquant des radicaux libres, est considérée comme marqueur des dommages oxydatifs de l'ADN. Les études des processus fondamentaux montrent clairement que, lorsque l'étape primaire implique la génération de radicaux $G^{\bullet+}$, la 8-oxodG ne reflète qu'une fraction très minoritaire des $G^{\bullet+}$ initialement formés. Cette observation invite à une certaine prudence dans l'interprétation des bilans de photodommages fondés uniquement sur ce marqueur.

Une fois le « gagnant » de cette compétition cinétique identifié, il reste à déterminer la nature des lésions finales issues des radicaux déprotonés et à les quantifier en termes de rendements quantiques. La balle se trouve désormais dans le camp de la chimie analytique.

Perspectives

Le développement de dispositifs optoélectroniques utilisant l'ADN sans marquage, actuellement en exploration, ouvre des perspectives prometteuses pour de nombreuses applications. Une telle approche permet de s'affranchir de l'étape de synthèse, souvent coûteuse et chronophage, nécessaire au greffage chimique de sondes sur les acides nucléiques. Elle évite également les incertitudes expérimentales liées aux associations non covalentes (intercalation ou interaction de sillon) entre un marqueur externe et l'ADN.

Dans ce contexte, l'utilisation de la fluorescence intrinsèque de l'ADN, dont l'intensité pourrait être exaltée par interaction avec une surface métallique (effet MEF, « *Metal-Enhanced Fluorescence* »), a été proposée dès 2016 [23]. Toutefois, cette étude exploratoire, menée sur des mononucléotides, ne prenait pas encore en compte la complexité des processus d'émission au sein des architectures structurées de l'ADN.

Ce n'est qu'à partir de 2019 que la fluorescence intrinsèque d'oligomères en solution a commencé à être examinée sous l'angle de leur architecture moléculaire. Comme souligné précédemment, l'organisation spatiale des bases détermine le couplage électronique, les voies de relaxation et, par conséquent, la nature des états émissifs. La maîtrise de ces paramètres fondamentaux constitue désormais un levier essentiel pour transformer une molécule biologique en un matériau actif pour la biodétection.

Plusieurs types d'applications, résumés dans les références [24] et [25], reposant principalement sur la variation du profil spectral et/ou de l'intensité de fluorescence des acides nucléiques lors de leur interaction avec diverses espèces moléculaires, ont été explorés. Ainsi, par exemple, la présence des ions métalliques Pb^{2+} dans l'eau, la fixation d'aptamères, ou encore l'interaction de l'ADN avec des colorants quinoléiniques (couramment utilisés dans les industries agroalimentaire et pharmaceutique) ont pu être détectées.

Parallèlement, le criblage à haut débit d'un grand nombre de séquences a été rendu possible grâce à la fluorescence [26], tandis que la technique de fluorescence synchrone a été employée pour l'authentification de vaccins contre la COVID-19. L'évaluation de la fluorescence intrinsèque a également été intégrée dans une analyse multi-attributs du virus adéno-associé (AAV). Dans le même esprit, un tel test optique a été mis au point afin d'évaluer la liaison de petites molécules à potentiel anticancéreux sur des quadruplexes de guanine.

Une autre perspective prometteuse consisterait à détecter les dommages au sein des doubles hélices en sondant leur fluorescence intrinsèque [24]. Cette approche pourrait tirer parti de l'émission à courte longueur d'onde et longue durée de vie (HENE) mentionnée précédemment. Issue d'états excités collectifs particulièrement sensibles à la configuration géométrique de la double hélice, cette émission voit son intensité diminuer en présence de lésions induisant des altérations électroniques de bases et des distorsions de leur arrangement géométrique, offrant ainsi un capteur direct de l'intégrité génétique.

Si l'exploration de la fluorescence de l'ADN est aujourd'hui bien engagée, il n'en va pas de même pour l'exploitation des porteurs de charge générés par photoionisation. Il est vrai que ce processus à haute énergie ($\lambda < 200$ nm), bien que documenté de longue date, reste inadapté aux applications biologiques ou technologiques courantes en raison de ses effets délétères. En revanche, la photoionisation de l'ADN à basse énergie, découverte récemment, apparaît, *a priori*, comme une voie attractive pour l'élaboration de dispositifs optoélectroniques.

En effet, les Φ_i déterminés à 266 nm sont supérieurs d'un ordre de grandeur aux rendements quantiques de fluorescence Φ_{fl} (*figure 5*). De plus, ce mécanisme permet une meilleure discrimination des structures secondaires de l'acide nucléique. Enfin, il offre la possibilité d'exploiter aussi bien les électrons éjectés que les « trous » (radicaux cations) générés au sein de la structure.

Dans cette perspective, les quadruplexes de guanine apparaissent comme les candidats particulièrement prometteurs [25]. Leurs Φ_i sont nettement supérieurs à ceux observés pour les autres structures secondaires. De surcroît, leur sensibilité aux différents éléments structuraux, alliée à leur grande modularité, constitue un atout majeur pour le développement de tels dispositifs.

Vers l'optoélectronique de demain

Le changement de paradigme opéré depuis vingt ans est majeur : l'ADN n'est plus seulement perçu comme une cible passive du rayonnement UV, mais comme un système « photophysicochimique » complexe et dynamique. La compréhension des processus fondamentaux – de la délocalisation des états électroniquement excités à la réactivité des radicaux cations – a montré que la réponse de l'ADN à la lumière est étroitement liée à son organisation spatiale. Plusieurs aspects discutés ici mériteraient d'être enrichis par des études de dichroïsme circulaire résolu en temps, actuellement davantage centrées sur la dynamique structurale des acides nucléiques. Ces avancées offrent aux chercheurs qui s'intéressent aux lésions finales de nouvelles pistes pour élucider l'origine des dommages provoqués par un mécanisme direct, sans médiation d'autres molécules. Par ailleurs, la combinaison de la chimie théorique avec des spectroscopies optiques résolues en temps de 30 fs à 300 ms, mise en œuvre pour l'ADN, a conduit au développement d'approches innovantes transposables à d'autres systèmes moléculaires.

Au-delà de l'enjeu de santé publique, ces découvertes ouvrent une voie féconde vers l'électronique moléculaire. La caractérisation des facteurs qui modulent, d'une part, la fluorescence intrinsèque des acides nucléiques et, d'autre part, leur capacité à photogénérer des porteurs de charge, place ces biomolécules au premier rang des matériaux biosourcés pour l'optoélectronique de demain.

La boucle est ainsi bouclée : les recherches initialement motivées au départ par la vulnérabilité de notre code génétique face au rayonnement UV constituent aujourd'hui le socle technologique prometteur d'applications radicalement nouvelles.

[1] G. H. Beaven, E. R. Holiday, E. A. Johnson, *Optical properties of nucleic acids and their components*, Academic Press, **1955**.
[2] G. J. Fisher, H. E. Johns, Ultraviolet photochemistry of thymine in aqueous solution, *Photochem. Photobiol.*, **1970**, *11*, p. 429-44.
[3] N. K. Schwalb, F. Temps, Base sequence and higher-order structure induce the complex excited-state dynamics in DNA, *Science*, **2008**, *322*, p. 243-45.
[4] W. J. Schreier, P. Gilch, W. Zinth, Early events of DNA photodamage, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **2015**, *66*, p. 497-519.
[5] A. Hanes, Y. Y. Zhang, B. Kohler, Tracking excited electronic states in DNA from formation to deactivation, In *DNA PHOTODAMAGE: From Light Absorption to Cellular Responses and Skin Cancer*, Vol. 21, R. Improta and T. Douki (eds), **2022**, pp. 77-104.
[6] T. Gustavsson, D. Markovitsi, Fundamentals of the intrinsic DNA fluorescence, *Acc. Chem. Res.*, **2021**, *54*, p. 1226-35.
[7] S. Matsika, A. H. Marcus, *Nucleic Acid Photophysics and Photochemistry*, Springer, **2024**.
[8] R. Improta, T. Douki, *DNA Photodamage: From Light Absorption to Cellular Responses and Skin Cancer*, RSC, Cambridge, **2021**.
[9] D. Markovitsi, D. Onidas, F. Talbot, S. Marguet, T. Gustavsson, E. Lazzarotto, UVB/UVC induced processes in model DNA helices studied by time-resolved spectroscopy: pitfalls and tricks, *J. Photochem. Photobiol. A-Chem.*, **2006**, *183*, p. 1-8.
[10] D. Markovitsi *et al.*, Les photodommages de l'ADN, *L'Act. Chim.*, **2007**, p. 8-14, https://new.societechimiquedefrance.fr/numero/les-photodommages-dadn-p8-n308-309
[11] D. Markovitsi, T. Gustavsson, A. Banyasz, La fluorescence intinsèque de l'ADN, *L'Act. Chim.*, **2015**, *397-398*, p. 29-34, https://new.societechimiquedefrance.fr/numero/les-photodommages-dadn-p8-n308-309
[12] J. C. Sutherland, K. P. Griffin, Absorption spectrum of DNA for wavelengths greater than 300 nm, *Radiat. Res.*, **1981**, *86*, p. 399-410.
[13] A. Banyasz *et al.*, Base-pairing enhances fluorescence and favors cyclobutane dimer formation induced upon absorption of UVA radiation by DNA, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, p. 5163-65.
[14] S. Mouret *et al.*, UVA-induced cyclobutane pyrimidine dimers in DNA: a direct photochemical mechanism?, *Org. Biomol. Chem.*, **2010**, *8*, p. 1706-11.
[15] V. Petropoulos *et al.*, Real-time observation of sub-100-fs charge and energy transfer processes in DNA dinucleotides, *Chem. Sci.*, **2024**, *15*, p. 12098-107.
[16] V. Petropoulos *et al.*, Ultrafast dynamics of the UV-induced electronic relaxation in DNA guanine-thymine dinucleotides: from the Franck-Condon states to the minima of the potential energy surfaces, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2025**, *27*, p. 14936-47.
[17] T. Gustavsson, D. Markovitsi, The ubiquity of high-energy nanosecond fluorescence in DNA duplexes, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2023**, *14*, p. 2141-47.
[18] M. Gomez-Mendoza, A. Banyasz, T. Douki, D. Markovitsi, J. L. Ravanat, Direct oxidative damage of naked DNA generated upon absorption of UV radiation by nucleobases, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2016**, *7*, p. 3945-48.
[19] J. Teychene, D. Didacus-Prins, N. Chouini-Lalanne, V. Sartor, C. Dejugnat, Formulation induces direct DNA UVA photooxidation. Part I. Role of the formulating cationic surfactant, *J. Mol. Liq.*, **2019**, *295*, 111712.
[20] E. Balanikas, D. Markovitsi, DNA photoionization: from high to low energies, In *DNA Photodamage: From Light Absorption to Cellular Responses and Skin Cancer*, R. Improta and T. Douki (eds), RSC, Cambridge, **2021**, pp. 37-54.
[21] E. Balanikas, A. Banyasz, T. Douki, G. Baldacchino, D. Markovitsi, Guanine radicals induced in DNA by low-energy photoionization, *Acc. Chem. Res.*, **2020**, *53*, p. 1511-19.
[22] E. Balanikas, A. Banyasz, G. Baldacchino, D. Markovitsi, Deprotonation dynamics of guanine radical cations, *Photochem. Photobiol.*, **2022**, *98*, p. 523-31.
[23] M. H. Chowdhury *et al.*, On the feasibility of using the intrinsic fluorescence of nucleotides for DNA sequencing, *J. Phys. Chem. C*, **2010**, *114*, p. 7448-61.
[24] D. Markovitsi, On the use of the intrinsic DNA fluorescence for monitoring its damage - A contribution from fundamental studies, *ACS Omega*, **2024**, *9*, p. 26826-37.
[25] D. Markovitsi, Processes triggered in guanine quadruplexes by direct absorption of UV radiation: From fundamental studies toward optoelectronic biosensors, *Photochem. Photobiol.*, **2024**, *100*, p. 262-74.
[26] M. Zuffo, A. Gandolfini, B. Heddi, A. Granzhan, Harnessing intrinsic fluorescence for typing of secondary structures of DNA, *Nucl. Ac. Res.*, **2020**, *48*, e61.