

**Presentazione del dott. Pietro Aprà**  
**Dottorato di Ricerca in Fisica XXXIV ciclo**  
**Università degli Studi di Torino**

Dottorando: Pietro Aprà

Relatore: Prof. Ettore Vittone

Co-relatore: Dott. Federico Picollo

Titolo della tesi:

“Ion beam techniques and thermal treatments for tailoring optical, structural and surface properties of artificial diamond for biomedicine”

Durante il triennio di dottorato il dott. Pietro Aprà ha seguito e sostenuto l’esame relativo ai seguenti corsi della Scuola:

- Experimental Implementation of Quantum Devices (Prof. Jacopo Forneris)
- Quantum Communication (Dott. Ivo Degiovanni)
- Chemodynamical Evolution of the Milky-Way (Prof. Alessandro Spagna)
- Raman Day 2019, Prof.ssa Simona Ferrando (et al.) - PhD doctorate in Earth Sciences (UniTo)
- Ion Beam Techniques for Material Science, Prof. Ettore Vittone & Prof. Paolo Olivero - PhD doctorate in Chemical and Materials Sciences (UniTo)

Corsi presso altre scuole:

- Physical-Chemistry of Materials for Nanotechnology, Prof.ssa Barbara Bonelli (et al.) - PhD Doctorate in Materials Science and Technology (PoliTO)
- Bio-Nano Electronics and BioMolecular Computing, Prof. Danilo Demarchi - PhD Doctorate in Materials Science and Technology (PoliTo)
- Advanced Therapies (Nanomedicine, Gene and Cell Therapy), Prof.ssa Marta Miola - Bioengineering And Medical-Surgical Sciences (PoliTo)

Nel corso dei tre anni di attività, il dott. Aprà ha definito dei processi termici in atmosfera controllata al fine di ottenere nanocristalli di diamante con specifiche terminazioni superficiali ed in particolare con specie ossidate, grafitiche (carbonio ibridizzato sp<sup>2</sup>) e idrogenate. Ognuna di queste terminazioni offre specifiche proprietà ottiche e chimiche la cui approfondita caratterizzazione è stata effettuata combinando molteplici tecniche di misura. Nello specifico ha impiegato la spettroscopia Raman per identificare il contenuto di C sp<sup>3</sup> e sp<sup>2</sup>, la fotoluminescenza per misurare lo spettro di emissione di

difetti luminescenti incorporati nei nanodiamanti, la spettroscopia infrarossa per riconoscere le specie chimiche superficiali, la microscopia SEM/TEM per analizzare la morfologia e la tecnica DLS per valutare la dispersibilità delle nanoparticelle in soluzione.

Parallelamente, il candidato si è occupato di studiare l'effetto dell'impiantazione ionica sulle proprietà di luminescenza dei nanodiamanti, con l'obiettivo di massimizzare l'intensità emessa, essendo di particolare interesse per l'applicazione in esperimenti biologici *in vitro*. Combinando l'irraggiamento dei nanocristalli con ioni He aventi energie  $>1.5$  MeV con i processi termici in atmosfera controllata ha ottenuto delle nanoparticelle caratterizzate da un'elevata luminescenza, ed ha identificato la densità di difetti indotti ottimale utile alla formazione di centri luminescenti azoto-vacanza (centri NV). Le medesime tecniche di litografia ionica e caratterizzazione sono state impiegate dal candidato per studiare l'effetto dell'impiantazione ionica su campioni massivi di diamante al fine di studiarne la grafitizzazione e la modificazione delle proprietà di conduzione elettrica. Tutte queste attività sono state oggetto delle pubblicazioni elencate dal candidato nel presente report.

Sfruttando i risultati man mano ottenuti dal dott. Aprà, nel corso del triennio si è instaurata una solida collaborazione con il gruppo di ricerca del Prof. Alessandro Barge del dipartimento di Scienza e Tecnologia del Farmaco al fine di funzionalizzare la superficie dei nanodiamanti con biomolecole di potenziale interesse per applicazioni diagnostiche e terapeutiche.

Inoltre, nell'ultimo anno, il dott. Aprà è stato centrale nel contribuire alla nascita di una collaborazione con le Prof.sse Gallicchio e Boscaro del dipartimento di Scienza e Tecnologia del Farmaco, con cui i campioni di nanodiamanti sviluppati saranno nei prossimi mesi impiegati per applicazioni di tracciamento ottico su colture cellulari in-vitro e di drug-delivery.

Infine, nell'arco del triennio, il candidato ha prestato attivamente il suo contributo anche in altre attività affini in corso nel gruppo di ricerca di riferimento, tra cui lo sviluppo e l'impiego di biosensori in diamante per studi neurofisiologici e radiobiologici e l'avvio di uno studio relativo all'impiego di nanodiamanti idrogenati come radiosensibilizzanti.

Durante la sua attività di ricerca il dott. Pietro Aprà ha mostrato estrema disinvoltura ed autonomia in tutti gli aspetti che contraddistinguono un lavoro sperimentale: dalla pianificazione dell'esperimento alla realizzazione e la successiva analisi dei dati. La capacità di approcciare le tematiche trattate anche con colleghi di altri settori scientifici (es. biologi e farmacisti) è degno di essere menzionato.

Pertanto, si esprime grande apprezzamento per il lavoro svolto durante il triennio del Dottorato di Ricerca.

Torino, 30/09/2021

Il relatore: Prof. Ettore Vittonè



Il co-relatore: Prof. Federico Picollo



## Partecipazione a scuole e conferenze

- Workshop sulla Ricerca Bibliografica 2018 – Torino, 27/11/18 and 12/12/18
- Hasselt Diamond Conference 2019 – SBDD XXIV - Hasselt (Belgium), 13-15/03/19
  - Poster presentation: “Development of surface functionalized luminescent nanodiamonds and study of their effects on in-vitro living cells”
- Ion channels in cell physiology and disease: new perspective and biosensor-based approach – Torino, 28-29/06/19
- Emergence and Organization of Life - Villaggio Olimpico, Bardonecchia, 20-21/06/19
- Conference on Lasers and Electro–Optics (CLEO 2020) - online conference, 11-15/05/20
- “Società Italiana di Fisica” congress (allegato 5) - online conference, 14-18/09/20
  - Oral presentation: “Nanodiamanti fluorescenti per applicazioni nel drug delivery”
- 17th International Conference on Nuclear Microprobe Technology and Applications (ICNMTA 2020) – online conference, 14-15/09/20
  - Oral presentation: “Ion-beam based micro-fabrication of graphite-patterned diamond sensors for in vitro detection of excitable cells activity”
- 2021 MRS Virtual Spring Meeting – online conference, 17-23/04/2021
  - Oral presentation: “Fluorescence Enhancement and Functionalization of Nanodiamonds for Optically Trackable Drug Delivery”
- Applied Nanotechnology and Nanoscience International Conference 2021 – online conference, 24-26/03/21
  - Poster presentation: “Fluorescence enhancement and cetuximab-conjugation of nanodiamonds for delivery”
- International Conference on Diamond and Carbon Materials – online conference, 6-9/09/21
  - Poster presentation: “Fluorescence enhancement and functionalization of nanodiamonds for biolabeling and drug delivery”

## Elenco delle pubblicazioni

1. G. Peroni, L. Pacher, V. De Nadal, M. Campostrini, P. Aprà, A. Re, A. Lo Giudice, L. Guidorzi, P. Olivero, R. Cherubini, N. Cartiglia, V. Rigato, F. Picollo, “Fabrication and characterization of DIACELL diamond-based detectors for in vitro cellular radiobiology” ", Laboratori Nazionali di Legnaro Annual Report 2019 (2020) 126-127
  2. G. Tomagra<sup>§</sup>, P. Aprà<sup>§</sup>, A. Battiato, C. Collà Ruvolo, A. Pasquarelli, A. Marcantoni, E. Carbone, V. Carabelli, P. Olivero, F. Picollo, "Micro graphite-patterned diamond sensors: “Towards the simultaneous in vitro detection of molecular release and action potentials generation from excitable cells", Carbon 152, 424-433 (2019)
- § these authors equally contributed to this work
3. P. Aprà, G. Tomagra, A. Battiato, S. Ditalia Tchernij, J. Forneris, D. Carlucci, L. La Torre, A. Marcantoni, V. Rigato, P. Olivero, V. Carabelli, F. Picollo, "MeV ion beam fabrication of diamond biosensors for action potentials detection", Laboratori Nazionali di Legnaro Annual Report 2018, (2019) 159-160

4. L. Guidorzi, A. Re, F. Picollo, P. Aprà, F. Fantino, L. Martire, G. Artioli, L. Peruzzo, S. Boesso, V. Rigato, L. La Torre, A. Lo Giudice, “Multi-technique study of He<sup>+</sup> micro-irradiation effects on natural quartz crystals contained in archaeological pottery”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 479 (2020) 143-149
5. P. Aprà, J. Ripoll-Sau, J. Manzano-Santamaria, C. Munuera, J. Forneris, S. Ditalia Tchernij, P. Olivero, F. Picollo, E. Vittone, M.D. Ynsa, “Structural characterization of 8 MeV 11B implanted diamond”, *Diamond & Related Materials* 104 (2020) 107770
6. F. Gorrini, C. Dorigoni, D. Olivares-Postigo, R. Giri, P. Aprà, F. Picollo, A. Bifone, “Long-Lived Ensembles of Shallow NV<sup>-</sup> Centers in Flat and Nanostructured Diamonds by Photoconversion ”, *ACS Applied Materials & Interfaces* 13 (2021) 43221 – 43232
7. S. Ditalia Tchernij, T. Luehmann, E. Corte, F. Sardi, F. Picollo, P. Traina, M. Brajkovic, A. Crnjac, S. Pezzagna, Z. Pastuovic, I.P. Degiovanni, E. Moreva, P. Aprà, P. Olivero, Z. Siketic, J. Meijer, M. Genovese, J. Forneris, "Fluorine-based color centers in diamond", *Scientific Reports* 10 (2020) 21537
8. P. Aprà, L. Mino, A. Battiato, P. Olivero, S. Sturari, M.C. Valsania, V. Varzi, F. Picollo, "Interaction of nanodiamonds with water: impact of surface chemistry on hydrophilicity, aggregation and electrical properties"- *Nanomaterials* - *under revision*

*Articoli in via di preparazione includenti attività svolte dal candidato:*

9. Surface oxidation tuning and functionalization of nanodiamonds;
10. Diamond-based sensors for in vitro cellular radiobiology: simultaneous detection of cell secretory activity and ionizing radiation dose;
11. Influence of surface chemistry on electrical properties of hydrogenated and oxidized nanodiamonds;
12. Fluorescence enhancement of nanodiamonds by surface purification and proton beam irradiation.