

Efecto de la Densidad de Portadores de Carga en la Observación de Correlaciones No-Clásicas en
una Celda Electroquímica

Nicolás Hernando Toledo Parra

Trabajo de Grado para optar al título de Física

Director

David Alejandro Miranda Mercado

Doctorado en Química Aplicada

Codirector

Kevin Andrés González Villalobos

BSc. Física

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ciencias

Escuela de Física

Bucaramanga

2026

Dedicatoria

Dedico este trabajo a mi familia —mis padres y mis hermanos— en reconocimiento a su apoyo constante y a las facilidades que, con su esfuerzo, permitieron dedicarme a la formación académica y a la realización de esta investigación. Esta dedicatoria es un testimonio de agradecimiento y de responsabilidad por honrar con mi trabajo esa confianza que me tuvieron.

Agradecimientos

Quiero expresar mi profundo agradecimiento a David Miranda, mi director de tesis y apreciado profesor, por su orientación científica, sus críticas constructivas y su acompañamiento evidente a lo largo de todo el proceso; su dirección fue clave para este trabajo. A Kevin González, mi codirector, mi reconocimiento por su apoyo constante en el laboratorio, su habilidad práctica y su disposición para resolver problemas experimentales. A Nathalia Pinzón, gracias por su participación en las primeras etapas y por ayudar a consolidar la propuesta que dio origen a este trabajo.

A mis padres y hermanos, por el apoyo constante y por facilitar las condiciones necesarias para el desarrollo académico. A los profesores, al personal técnico y a mis compañeros de laboratorio, por sus consejos y compañía. Y a quienes, de una u otra manera, ofrecieron recursos o palabras de aliento: muchas gracias.

Tabla de Contenido

Introducción	13
1 Fundamentos Teóricos	17
1.1 Medidas eléctricas en celda electroquímica	17
1.1.1 Funcionamiento general del potencióstato	17
1.1.2 El electrodo de referencia	18
1.1.3 Medida de impedancia electroquímica potencióstática	19
1.2 Medidas electroquímicas de superficies nano patronadas	21
1.3 Correlaciones no clásicas mediadas por campos electromagnéticos	22
1.4 Correlaciones no clásicas a temperatura ambiente	25
1.5 Correlación no clásica en láminas de grafeno sobre silicio	27
2 Bases de Instrumentación en Electroquímica: Funcionamiento del Potencióstato en Medidas de Impedancia o Capacitancia	29
2.1 Métodos y materiales	29
2.2 Resultados y discusión	31
2.3 Conclusiones del capítulo	36
3 Comprobación de Correlaciones No-Clásicas en Celda Electroquímica	37

EFFECTO DE PORTADORES DE CARGA EN CORRELACIONES NO-CLÁSICAS	6
3.1 Métodos y materiales	37
3.1.1 Electrodeposición de óxido de grafeno en bases de tubos cilíndricos de TiO_2 para medidas de espectroscopía de capacitancia	37
3.1.2 Metodología de medición	43
3.2 Resultados y discusión	48
3.3 Conclusiones del capítulo	68
4 Efecto de la Disponibilidad de Portadores de Carga Sobre la Correlación No-Clásica	70
4.1 Métodos y materiales	71
4.2 Resultados y discusión	73
4.3 Conclusiones del capítulo	77
5 Conclusiones Generales	79
5.1 Recomendaciones para trabajos futuros	82
Referencias Bibliográficas	84

Lista de Figuras

Figura 1	Esquema de potenciostato en configuración de tres terminales.	18
Figura 2	Orden físico del montaje	30
Figura 3	Diagramas de Nyquist para las diferentes configuraciones de la protoboard	32
Figura 4	Fotografía del montaje físico utilizado para la electrodeposición de óxido de grafeno en los tubos cilíndricos de TiO_2 .	38
Figura 5	Diagramas de Nyquist de mediciones tomadas para algunas de las diferentes barras de $TiO_2 + rGO$ fabricadas. Todas las mediciones se realizaron bajo las mismas condiciones experimentales previamente descritas para las 18 barras. Sobre estas curvas se profundizará más adelante, por ahora, la única intención de esta figura es ilustrar el rango de valores en los que las mediciones de diferentes barras varían.	41
Figura 6	Montaje físico de la celda electroquímica conectada al potenciostato en configuración de tres electrodos dentro de una jaula de Faraday.	43
Figura 7	Diagramas de las celdas electroquímicas que representan las tres configuraciones a las que se aplicaron mediciones de EIS para el estudio de correlaciones no-clásicas.	46

- Figura 8 A la izquierda son presentados diagramas de Nyquist de mediciones correspondientes a configuraciones con ausencia de correlaciones no-clásicas. A la derecha y para facilitar la lectura, se encuentran las configuraciones de las Figuras 7a y 7b previamente enseñadas. 49
- Figura 9 Diagramas de Nyquist donde se comparan las capacitancias medidas en **Configuración 1** y **Configuración 3**. 52
- Figura 10 Mediciones de EIS para otro grupo de barras diferentes. 53
- Figura 11 Superposición de los datos experimentales ya mostrados en la *Figura 9* con las curvas reconstruidas por el modelado inverso de Cole-Cole. 55
- Figura 12 Representación circuital del modelo Cole-Cole para las barras medidas. 57
- Figura 13 En este esquema de elementos spooky es mostrado el efecto que puede medirse en la configuración correlacionada no-clásicamente (**Configuración 3**). 59
- Figura 14 Red que representa a la *Barra 1* en WE medida en **Configuración 3**. 61
- Figura 15 Reordenamiento de elementos circuitales spooky para una de las ladders construidas. 65
- Figura 16 Configuración de tres electrodos en donde se aumenta el número de barras de $TiO_2 + rGO$ del CE, de manera que se incrementa el número de portadores de carga presentes en el CE. En esta figura de ejemplo, se encuentran dispuestas tres barras en el CE. 71

Figura 17 Variaciones en diagramas de Nyquist al aumentar el número de portadores disponibles para la correlación no-clásica. A la derecha se muestran los montajes correspondientes a las curvas que exhiben correlaciones no-clásicas. Se evidencia que un aumento de portadores de carga en el CE hace que las curvas correspondientes con cada vez más barras en el CE tiendan a acercarse a la curva verde, que corresponde con el sistema en donde se dispone de platino como CE, el cual es un electrodo de naturaleza clásica que cuenta con una muy alta densidad de portadores.

Lista de Tablas

- Tabla 1 Valores de resistencia y capacitancia del WE junto a aquellos spooky del CE con los cuales se correlacionaron. Esto es para el término A, que resultó ser un término Debye en la barra del WE. 66
- Tabla 2 Valores de resistencias y capacitancias físicas (WE) y spooky (CE) que se correlacionaron entre sí para el término B. 66
- Tabla 3 Predicción de los tiempos característicos τ de los datos asociados a la Figura 9 a partir del modelo propuesto. Como puede notarse, la predicción del valor experimental es muy acertada. 67
- Tabla 4 Variaciones de τ al aumentar el número de barras de $TiO_2 + rGO$ en el CE. 75

Resumen

Título: Efecto de la Densidad de Portadores de Carga en la Observación de Correlaciones No-Clásicas en una Celda Electroquímica. *

Autor: Nicolás Hernando Toledo Parra. **

Palabras Clave: Correlaciones cuánticas, correlaciones no-clásicas, celdas electroquímicas, espectroscopía, EIS.

Descripción: Este trabajo explora, mediante espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS), la posibilidad de detectar correlaciones no-clásicas entre electrodos cilíndricos de TiO_2 recubiertos con rGO . Primero se verificó experimentalmente el funcionamiento del potenciostato en configuraciones de dos y tres electrodos, confirmando que la medida refleja la rama WE-RE cuando el RE está correctamente posicionado y que la respuesta observada no proviene de artefactos instrumentales. Sobre esa base se realizaron mediciones comparativas entre electrodos de $TiO_2 + rGO$ y un contraelectrodo de platino, encontrándose una anomalía consistente con una contribución del CE visible en la respuesta del WE. El análisis se complementó con un modelado inverso tipo Cole-Cole y su traducción a redes discretas, mediante las cuales fue posible reproducir con buena precisión los tiempos característicos observados en la configuración correlacionada no-clásicamente. Finalmente, se estudió el efecto de la disponibilidad de portadores de carga en el contraelectrodo, observándose que al aumentar su densidad, la anomalía se atenúa y la respuesta tiende al comportamiento clásico, lo que sugiere que la densidad de portadores en la superficie del electrodo es una variable relevante para la manifestación de la correlación no-clásica.

* Trabajo de grado

** Facultad de Ciencias. Escuela de Física. Director: David Alejandro Miranda Mercado, Ph.D.

Abstract

Title: Effect of Charge Carrier Density on the Observation of Non-Classical Correlations in an Electrochemical Cell.

Author: Nicolás Hernando Toledo Parra *

Keywords: Quantum correlations, non-classical correlations, electrochemical cells, electrochemical impedance spectroscopy.

This study uses electrochemical impedance spectroscopy (EIS) to explore the possibility of detecting non-classical correlations between cylindrical TiO_2 electrodes coated with rGO . First, the operation of the potentiostat was experimentally verified in two- and three-electrode configurations, confirming that the measurement reflects the WE-RE branch when the RE is correctly positioned and that the observed response does not stem from instrumental artifacts. On this basis, comparative measurements were performed between $TiO_2 + rGO$ electrodes and a platinum counterelectrode, revealing an anomaly consistent with a visible CE contribution in the WE response. The analysis was complemented by Cole-Cole-type inverse modeling and its translation to discrete networks, through which it was possible to reproduce with good precision the characteristic times observed in the non-classically correlated configuration. Finally, the effect of available charge carriers at the counterelectrode was studied, and it was observed that as charge density increases, the anomaly attenuates and the response tends toward classical behavior, suggesting that charge density at the electrode surface is a relevant variable for the manifestation of non-classical correlation.

* Faculty of Sciences. Physics School. Director: David Alejandro Miranda Mercado, Ph.D.

Introducción

Las correlaciones no-clásicas son relaciones entre sistemas que no pueden explicarse solo por efectos de la física clásica. En la práctica, esto incluye tanto entrelazamiento como otros tipos de correlaciones cuánticas [1, 2, 3]. Estas correlaciones son relevantes porque, además de su interés fundamental en física, pueden afectar de forma no trivial propiedades mesoscópicas observables que tienen un impacto directo en dispositivos y mediciones experimentales. En particular, comprender si aparecen y cómo aparecen correlaciones no-clásicas en sistemas cuyos efectos pueden observarse macroscópicamente abre la posibilidad de reinterpretar ciertos fenómenos electroquímicos poco explicados y, potencialmente, de explotar nuevos mecanismos para caracterización, control y demás aplicaciones en superficies nanoestructuradas [4, 5, 6, 7, 8].

Se trabajó con celdas electroquímicas porque constituyen un entorno experimental donde coexisten procesos eléctricos, iónicos y de superficie, y donde la instrumentación estándar permite sondear respuestas dinámicas con alta resolución [9]. En este contexto, se eligió la configuración de tres electrodos en la cual el electrodo de referencia (RE) fija y mide el potencial del electrodo de trabajo (WE) de forma independiente del contraelectrodo (CE), lo que aísla la respuesta del WE y crea la condición operativa necesaria para comparar respuestas con CE clásico (por ejemplo, Pt) frente a CE con carácter cuántico (CE de TiO_2 recubierto con *rGO*, equivalente al WE) [10, 11]. Esta separación experimental es clave porque permite distinguir efectos locales del WE de posibles acoplamientos no-clásicos que involucren simultáneamente tanto al WE como al CE.

Este trabajo investiga la presencia de correlaciones no-clásicas entre electrodos inmersos en un electrolito, empleando espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) como herramienta [9]. La EIS consiste en aplicar una perturbación AC de pequeña amplitud al WE respecto al RE y analizar la respuesta compleja del sistema en función de la frecuencia; de ese análisis se extraen tiempos característicos τ y distribuciones de capacitancia que permiten separar procesos físicos con escalas temporales distintas. La conexión conceptual es directa: si aparecen correlaciones no-clásicas entre electrodos, estas alterarán las funciones de respuesta impedimétricas/capacitivas y, por lo tanto, los valores y la distribución de los tiempos característicos τ que se obtienen por ajuste a modelos (por ejemplo, Cole–Cole). De ahí que la EIS sea una sonda natural para detectar desviaciones frente al comportamiento electrodinámico clásico.

Los electrodos de medición empleados en este estudio fueron barras cilíndricas de dióxido de titanio (TiO_2) cuyas bases fueron modificadas con óxido de grafeno reducido (*rGO*). Se aprovechó la sensibilidad en frecuencia de la EIS y el modelado inverso de Cole-Cole para distinguir la respuesta electrodinámica clásica de anomalías que podrían ser indicativas de correlaciones no-clásicas mediadas por el campo electromagnético. Además, se estudió cómo la disponibilidad de portadores de carga en el CE (variando el número de barras conectadas al CE) puede modular la presencia o magnitud de la correlación no-clásica, bajo la hipótesis de que una mayor densidad superficial de portadores tiende a “diluir” o mitigar el acoplamiento no-clásico objeto de este estudio.

En este trabajo se enunció la siguiente pregunta de investigación: “¿Cómo afecta el área efectiva de los electrodos de $TiO_2 + rGO$ en la correlación no-clásica observada en celdas electroquímicas?”, y se propuso como hipótesis que el área del electrodo (y, por ende, la disponibilidad de portadores superficiales) influirá en la correlación no clásica observada; concretamente, al aumentar la densidad de portadores en el CE, la correlación observada por medio de EIS tenderá a variar hasta asemejarse a la respuesta clásica con CE metálico.

Se documentan tendencias en grupos de muestras que apuntan a una variación de los tiempos característicos τ y de la capacitancia compleja cuando tanto el WE como el CE son ambos electrodos de $TiO_2 + rGO$, lo cual se diferencia de las mediciones cuando el CE es metálico, Pt. Este trabajo brinda una aproximación a la reinterpretación, a la luz de la mecánica cuántica, de ciertos comportamientos electroquímicos poco comprendidos. Se aporta un marco metodológico y datos experimentales que permitieron validar la hipótesis, así como plantear nuevos horizontes en el estudio de correlaciones no-clásicas en celdas electroquímicas.

Este trabajo está organizado en cinco capítulos. En el *CAPÍTULO 1: FUNDAMENTOS TEÓRICOS*, se presentan conceptos físicos, modelos y algunas investigaciones que sustentan el estudio. En el *CAPÍTULO 2: BASES DE INSTRUMENTACIÓN EN ELECTROQUÍMICA: EL FUNCIONAMIENTO DEL POTENCIOSTATO EN MEDIDAS DE IMPEDANCIA O CAPACITANCIA*, se realizan descripciones experimentales y pruebas de que el potencióstato, en una configuración de tres puntas, mide entre WE y RE. En el *CAPÍTULO 3: COMPROBACIÓN DE CORRELACIONES*

NO-CLÁSICAS EN CELDA ELECTROQUÍMICA, se presentan las mediciones de EIS comparativas y se verifica la presencia de correlaciones no clásicas. En el *CAPÍTULO 4: EFECTO DE LA DISPONIBILIDAD DE PORTADORES DE CARGA SOBRE LA CORRELACIÓN NO-CLÁSICA*, se explora cómo varían las correlaciones no clásicas cuando se aumenta la cantidad de portadores de carga en el CE. Finalmente, se exponen las *Conclusiones* del trabajo.

1. Fundamentos Teóricos

1.1. Medidas eléctricas en celda electroquímica

1.1.1. Funcionamiento general del potencióstato. Del latín *potentia* (potencia / tensión eléctrica) y del griego *statos* (fijo), un *potenciostato* es un dispositivo diseñado para controlar y mantener constante el potencial de un electrodo de trabajo en una celda electroquímica. Esto se consigue gracias a su componente principal, el amplificador operacional, el cual provee un mecanismo de retroalimentación que permite al potencióstato mantener un potencial constante [10, 11].

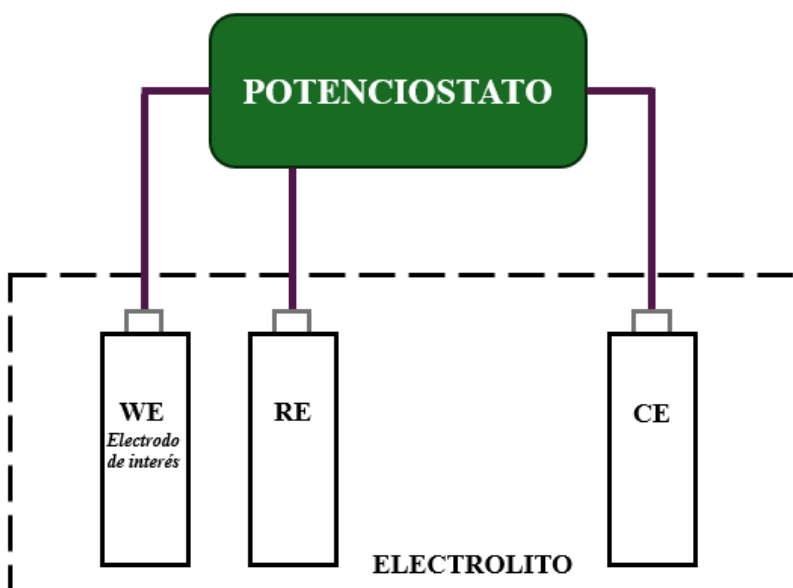
Durante una medición, el potencióstato aplica una señal de potencial V_I que haya sido definida, la cual es comparada continuamente con la diferencia de potencial entre el electrodo de trabajo y el de referencia V_{WE} . El circuito mide continuamente V_{WE} , y mediante el mecanismo de retroalimentación del amplificador operacional (op-amp), compara este valor medido con el valor de ajuste deseado V_I . Si existe una diferencia, el op-amp ajusta el voltaje que aplica al contraelectrodo (CE), produciendo la cantidad precisa de corriente que debe fluir entre el CE y el WE para forzar que $V_{WE} = V_I$. Simultáneamente, la corriente que pasa por el electrodo de trabajo es medida [10].

Una característica fundamental del diseño de un potencióstato en una configuración de tres terminales es que, en condiciones experimentales convencionales, la impedancia medida en el elec-

trodo de trabajo (WE) es independiente de la impedancia en el contraelectrodo (CE). Esto significa que cualquier cambio químico o eléctrico que ocurra en el CE no debe afectar las mediciones realizadas en el WE. Esta independencia es crucial para el estudio de fenómenos electroquímicos, ya que aísla la respuesta del electrodo de interés [11, 9]. En la Figura 1 puede observarse un esquema de un potenciostato en una configuración de tres terminales.

Figura 1.

Esquema de potenciostato en configuración de tres terminales.



Nota. El potenciostato controla el voltaje en el electrodo de trabajo (WE) con respecto al de referencia (RE) y mide la respuesta en corriente eléctrica. El WE es el electrodo de interés en donde las reacciones son estudiadas y el contraelectrodo (CE) no afecta a las mediciones realizadas sobre el WE.

1.1.2. El electrodo de referencia. El electrodo de referencia se construye con un metal interno, una solución de composición controlada y una unión con la solución externa. El

equilibrio químico de este electrodo produce un potencial metal-solución reproducible y bien definido. De modo que, el electrodo de referencia se encuentra diseñado para que —mediante una reacción química relativamente estable y con la composición interna controlada— sirva como punto de comparación para medir y controlar el potencial con respecto al electrodo de trabajo en una celda electroquímica. Por ello, es operado sin un paso apreciable de corriente y diseñado para ser prácticamente no-polarizable [12, 13].

1.1.3. Medida de impedancia electroquímica potenciostática. La Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS, por sus siglas en inglés) es una técnica experimental de corriente alterna (AC) no destructiva que consiste en aplicar una pequeña perturbación sinusoidal a un sistema en equilibrio, como una celda electroquímica [9]. Si la pequeña perturbación aplicada al WE es de potencial $\tilde{V}(t) = V_0 \sin(\omega t) + V_1$, donde V_1 es una constante apropiada; la respuesta es medida en corriente de la forma $\tilde{I}(t) = I_0 \sin(\omega t + \phi) + I_1$, donde I_1 es una constante y ϕ es el desfase entre la corriente y el voltaje. Ya que el potenciostato está diseñado para medir la respuesta lineal de la celda electroquímica, entonces la frecuencia angular ω es la misma en la excitación de voltaje $\tilde{V}(t)$ y en la respuesta de corriente $\tilde{I}(t)$. La EIS se puede considerar como una técnica de "función de transferencia", es decir, modela la relación entre la señal de salida (corriente) y la señal de entrada (potencial) en el dominio de la frecuencia. A partir de la relación compleja $Z^*(\omega) = \frac{\tilde{V}(\omega)}{\tilde{I}(\omega)}$ es posible obtener la impedancia dependiente de la frecuencia de la celda, la cual contiene información sobre los procesos electroquímicos que ocurren en los electrodos y en el electrolito [14, 15]. A partir de la impedancia, es posible calcular la capacitancia del sistema.

Para analizar los datos obtenidos de la Espectroscopía de Impedancia Electroquímica, es fundamental representarlos gráficamente. Las dos graficas más comunmente usadas son el diagrama de Nyquist y el diagrama de Bode. Ambas representaciones se obtienen a partir de un único barrido de frecuencia, pero ofrecen perspectivas complementarias del comportamiento del sistema.

El diagrama de Nyquist es una representación paramétrica en el plano complejo donde se grafica la parte imaginaria de la impedancia ($-Z''$) en el eje vertical, versus la parte real (Z') en el eje horizontal. Cada punto en la gráfica corresponde a una frecuencia diferente, con las frecuencias altas ubicadas cerca del origen del eje real y las frecuencias bajas extendiéndose hacia la derecha [14, 16]. Gracias a los diagramas de Nyquist, es posible dar con una identificación rápida de procesos, identificar difusión, determinar resistencias y demás [17].

Por su parte, los diagramas de Bode complementan al de Nyquist al mostrar explícitamente la dependencia de la frecuencia. Consiste en dos gráficas separadas, una de magnitud y otra fase. La principal ventaja del diagrama de Bode es que la frecuencia es uno de los ejes lo que permite un análisis claro de cómo la impedancia y el ángulo de fase cambian con la frecuencia [14, 16]. Además, el uso de una escala logarítmica permite visualizar claramente los datos en todo el rango de frecuencias, desde las más altas hasta las más bajas [18]. Así como es posible estudiar la impedancia, también se puede estudiar la capacitancia.

El propósito central de EIS es descomponer la respuesta de la celda en función de la frecuencia, discriminando procesos que ocurren a diferentes escalas de tiempo. de manera que cada proceso físico-químico (resistencia del electrolito, carga/descarga de la doble capa, transferencia de carga, difusión de especies, o capacitancia cuántica) aparezca en un rango característico de frecuencias [14, 15]. En particular, el objetivo en este trabajo es extraer la capacitancia cuántica C_q de los electrodos y compararla bajo distintas configuraciones para evaluar la presencia de correlaciones no clásicas.

1.2. Medidas electroquímicas de superficies nano patronadas

En las últimas décadas, la nanotecnología ha revolucionado diversos campos de la ciencia como la ciencia de superficies, ciencia de materiales, la física de estado sólido o la física cuántica aplicada, permitiendo el desarrollo de dispositivos con propiedades únicas y mejoradas como dispositivos fotónicos, biosensores ultrasensibles o supercapacitores [19]. Un área de especial interés es la creación de superficies nanopatronadas, que son sustratos cuya morfología ha sido diseñada y controlada a escala nanométrica [4]. En estas superficies, las dimensiones reducidas les confieren características físico-químicas cruciales tanto para optimizar tecnologías existentes como para explorar fenómenos físicos emergentes, pues a estas escalas el régimen físico dominante del sistema cambia: gobiernan procesos interfaciales, se tiene confinamiento electrónico y aparecen efectos cuánticos. Una de las ventajas más inmediatas y reconocidas de las superficies nanopatronadas, como los electrodos modificados de dióxido de titanio (TiO_2) es el aumento del área superficial efectiva. Este incremento en el área activa es fundamental en aplicaciones electroquímicas, ya que

proporciona una mayor cantidad de sitios reactivos [4, 20]. El resultado es una mejora significativa en la sensibilidad, la reproducibilidad y la eficiencia de ciertos dispositivos.

La interacción entre el electrodo y el electrolito puede manifestarse a través de fenómenos como la doble capa eléctrica [15], la cual surge cuando una superficie sólida cargada entra en contacto con una solución acuosa, provocando que los iones del electrolito se reorganicen para apantallar dicha carga. La doble capa suele describirse con el modelo de Gouy-Chapman-Stern, que combina una capa compacta (Helmholtz) adyacente a la superficie y una capa difusa extendida en el electrolito, y la extensión de la capa difusa viene dada por la longitud de Debye.[21]

Desde el punto de vista eléctrico conviene distinguir varias capacitancias por unidad de área, entre ellas la capacitancia de la doble capa C_{dl} (resultado de la capa compacta + difusa), la capacitancia geométrica C_g y la capacitancia cuántica C_q [22], asociada a la respuesta electrónica y definida por la densidad de estados. Estas son contribuciones a la capacitancia diferencial efectiva C_{μ} (o electroquímica), la cual es la capacitancia medida [23]. En superficies nanopatronadas, la relación entre las diferentes contribuciones de capacitancia determina qué componente domina a la capacitancia diferencial observada.

1.3. Correlaciones no clásicas mediadas por campos electromagnéticos

Las correlaciones no-clásicas —el entrelazamiento, en particular— entre subsistemas son aquellas que no pueden escribirse como mezclas de estados locales y, por tanto, exhiben propieda-

des estadísticas que carecen de explicación clásica. Matemáticamente, un estado cuántico bipartito del sistema compuesto $A + B$ se describe por un operador o matriz densidad ρ_{AB} , que es un operador positivo semidefinido y de traza unitaria que actúa sobre el espacio de Hilbert $\mathcal{H}_A \otimes \mathcal{H}_B$. Se dice que ρ_{AB} es separable si puede escribirse como $\rho_{AB} = \sum_k w_k \rho_A^{(k)} \otimes \rho_B^{(k)}$, en donde $w_k \geq 0$ y $\sum_k w_k = 1$; con w_k siendo probabilidades clásicas. Aquí, $\rho_A^{(k)}$ es una matriz densidad válida del subsistema A , es decir, un operador positivo semidefinido con $Tr(\rho_A^{(k)}) = 1$, y $\rho_B^{(k)}$ es una matriz densidad válida del subsistema B , con las mismas propiedades. Cada término $\rho_A^{(k)} \otimes \rho_B^{(k)}$ representa un estado sin correlaciones cuánticas entre A y B , y la suma ponderada describe una mezcla clásica de tales estados producto. Si no existe ninguna descomposición de este tipo, entonces ρ_{AB} se dice entrelazado. Existen experimentos en los cuales la interacción con el campo electromagnético puede verse como canal físico mediador de estas correlaciones cuánticas. Uno de los sistemas más controlables para el procesamiento de información cuántica consiste en iones atómicos confinados en trampas electromagnéticas y manipulados con haces de láser [24]. En este sistema se utilizan qubits atómicos definidos, y aplicando una interacción entrelazadora global se generan estados altamente entrelazados, como los llamados “estados de gato de Schrödinger”. Esta interacción se implementa mediante transiciones Raman estimuladas de dos fotones aplicadas uniformemente a todos los iones. El campo electromagnético, en la forma de haces de láser, actúa como mediador del entrelazamiento al acoplar los estados internos (espines) de los iones con sus estados de movimiento colectivo. La investigación [25] consiste en otra que utiliza pulsos láser resonantes que acoplan y comparten información mediante el modo vibracional colectivo del cristal iónico, de modo que la luz láser actúa como un mediador cuántico de las interacciones entre iones que de

otra manera no interactuarían directamente [26]. Es posible generar entrelazamiento de alta fidelidad entre el estado de espín de un ión (como $^{40}\text{Ca}^+$ o $^{171}\text{Yb}^+$) [27, 28] y el estado de polarización de un fotón emitido, donde el fotón mismo es el vehículo que porta la correlación no-clásica. Para facilitar la transmisión a larga distancia, estas correlaciones se transfieren a longitudes de onda de telecomunicaciones mediante la conversión coherente de frecuencia (QFC), un proceso no lineal asistido por un intenso campo de bombeo electromagnético.

El fotón, que es el cuanto del campo electromagnético, actúa como un mensajero para mediar el entrelazamiento a distancia. En *Schaibley, J. et al.* [29] se demuestra el entrelazamiento cuántico entre el espín de un solo electrón confinado en un punto cuántico de InAs y el estado de polarización de un fotón emitido espontáneamente. Otro ejemplo particularmente interesante es el entrelazamiento en su naturaleza dual onda-partícula; en [30] se utiliza un interferómetro de Mach-Zehnder para definir operacionalmente los estados de “onda” y “partícula”, y comenzando con un par de fotones entrelazados en polarización, cada fotón se envía a un dispositivo óptico que traduce su polarización a un estado de superposición onda-partícula. El estado final resultante es un estado de Bell en el que la naturaleza dual de los dos fotones está entrelazada.

En sistemas de materia condensada también existen correlaciones no clásicas complejas, y el campo electromagnético es una herramienta clave para modularlas y detectarlas. Una unión Josephson multi-terminal (MT-JJ) a base de grafeno, donde una región de grafeno conecta tres o más electrodos superconductores, es un sistema en donde pueden formarse cuartetos de Cooper

(CQ), que son estados de entrelazamiento de cuatro fermiones que involucran dos pares de Cooper entrelazados. En este caso, el campo electromagnético actúa como un controlador y verificador de la correlación no clásica [31].

1.4. Correlaciones no clásicas a temperatura ambiente

La visión predominante, sustentada por décadas de resultados experimentales y marcos teóricos de decoherencia, suele confinar la manifestación de fenómenos cuánticos —en particular el entrelazamiento— a regímenes de temperaturas criogénicas, donde la interacción con el entorno es fuertemente suprimida [32]. En esta perspectiva, el acoplamiento con un entorno térmico caliente induce decoherencia, proceso que degrada rápidamente la coherencia y el entrelazamiento y puede incluso conducir a la “muerte súbita” del mismo en sistemas de qubits y qutrits sometidos a canales disipativos a temperatura finita [33, 34, 35]. El aumento de temperatura acelera la pérdida de correlaciones cuánticas en diversos modelos de espines, osciladores y sistemas fotónicos, reduciendo la posibilidad de observar superposiciones y correlaciones genuinamente cuánticas en condiciones ambientales sin estrategias activas de protección o diseño especial del sistema [36, 37, 38, 39].

Comúnmente, se considera que un sistema entra en un régimen efectivamente clásico cuando la energía térmica disponible en el entorno supera la separación de energía característica entre sus niveles. En el caso de osciladores armónicos, este criterio se expresa típicamente como $k_B T \gg \hbar\omega$, lo que define una frontera operacional —a menudo denominada “límite cuántico”— más que una transición abrupta entre dos fases bien separadas [40, 41]. Por encima de este umbral,

la intuición estándar sugiere que cualquier estado cuántico debería perder con rapidez sus rasgos genuinamente cuánticos (coherencias, interferencias, entrelazamiento) y relajarse hacia un estado térmico aproximadamente separable, describible por distribuciones clásicas de probabilidad [42, 43, 44]. Sin embargo, en procesos fuera de equilibrio, como dinámicas impulsadas, sistemas sometidos a conducción de bordes o protocolos de cambio lento a través de transiciones cuánticas, la distinción entre comportamiento cuántico y clásico se vuelve mucho más sutil, y la “frontera” $k_B T \sim \hbar \omega$ puede desplazarse o incluso perder relevancia como único parámetro de control [45, 46, 47, 43].

El trabajo de Pachón et al. [48] muestra que, en un estado estacionario, a temperaturas muy por encima del límite cuántico convencional ($kT \gg \hbar\omega$), pueden generarse y mantenerse correlaciones no clásicas, como el entrelazamiento. Para ello, los autores modelan un sistema de dos osciladores armónicos donde cada uno está acoplado a su propio baño térmico independiente. A través de una conducción paramétrica (parametric driving) se genera activamente compresión (squeezing) en los modos normales del sistema, un mecanismo directo para la creación de entrelazamiento. El resultado es el forzamiento del sistema hacia un estado estacionario de no equilibrio que presenta un entrelazamiento significativo. Esto implicaría que la temperatura por sí sola no es un indicador absoluto y suficiente para determinar si un sistema se comportará de manera cuántica o clásica.

1.5. Correlación no clásica en láminas de grafeno sobre silicio

En el artículo “*Quantum Electrodynamics in an Electrolyte Medium Driving Entanglement Between Graphene Sheets*” de Miranda y colaboradores [2], se presenta un experimento electroquímico para demostrar y medir correlaciones cuánticas (presumiblemente entrelazamiento) entre dos láminas de grafeno de una sola capa (SLG, por sus siglas en inglés) a temperatura ambiente. El experimento se realiza en un medio electrolítico que no permite el transporte de electrones, utilizando un potencióstato estándar para aplicar una perturbación eléctrica dependiente del tiempo. El fenómeno se basa en los principios de la electrodinámica cuántica (QED) y la teoría de la tasa cuántica (QR, por sus siglas en inglés). Cada lámina de grafeno puede describirse como un circuito cuántico RC. Este circuito está compuesto por una resistencia cuántica (R_q) y una capacitancia cuántica (C_q), que está directamente relacionada con la densidad de estados (DOS) del material.

Los autores diseñaron un experimento para validar su hipótesis. Primero, utilizaron elementos de circuito clásicos en los terminales del electrodo de trabajo (WE) y del contraelectrodo (CE), demostrando que, en una configuración de tres electrodos, la impedancia medida en el WE es independiente de la impedancia conectada al CE, confirmando el funcionamiento clásico esperado del equipo. Entonces, investigaron el comportamiento cuando ambos terminales (WE y CE) se conectan a elementos de circuito cuántico, es decir, dos láminas de grafeno equivalentes. Compararon dos configuraciones: (i) Un sistema no entrelazado consistente en una lámina de grafeno (SLG) en el WE y una lámina de platino (Pt) en el CE. (ii) Un sistema entrelazado consistente en una

lámina de grafeno en el WE y otra lámina de grafeno equivalente en el CE, separadas espacial y eléctricamente por el electrolito.

Los resultados experimentales sugieren una correlación no clásica entre las dos láminas de grafeno, pues, cuando las dos láminas equivalentes se conectaron al WE y al CE, la capacitancia cuántica medida en el WE fue aproximadamente la mitad de la obtenida cuando solo había una lámina de grafeno (con el CE de platino), mientras que el τ , en lugar de mantenerse, se cuadruplicó, lo cual no coincide con el comportamiento clásico. Este resultado inesperado se interpretó como entrelazamiento cuántico consistente con el formalismo matemático de los subespacios de Hilbert para un sistema bipartito. El entrelazamiento, sugieren Miranda et al., se produce cuando los dos subsistemas (WE y CE) presentan dinámicas RC cuánticas equivalentes. De esta manera, el trabajo de Miranda et al. demuestra experimentalmente correlaciones no clásicas en un sistema electroquímico a temperatura ambiente y proporciona un marco teórico y experimental; si bien aún no se ha verificado que la correlación no clásica observada corresponda estrictamente a entrelazamiento cuántico, el experimento evidencia la presencia de una correlación no clásica observable en celdas electroquímicas a temperatura ambiente.

2. Bases de Instrumentación en Electroquímica: Funcionamiento del Potenciostato en

Medidas de Impedancia o Capacitancia

2.1. Métodos y materiales

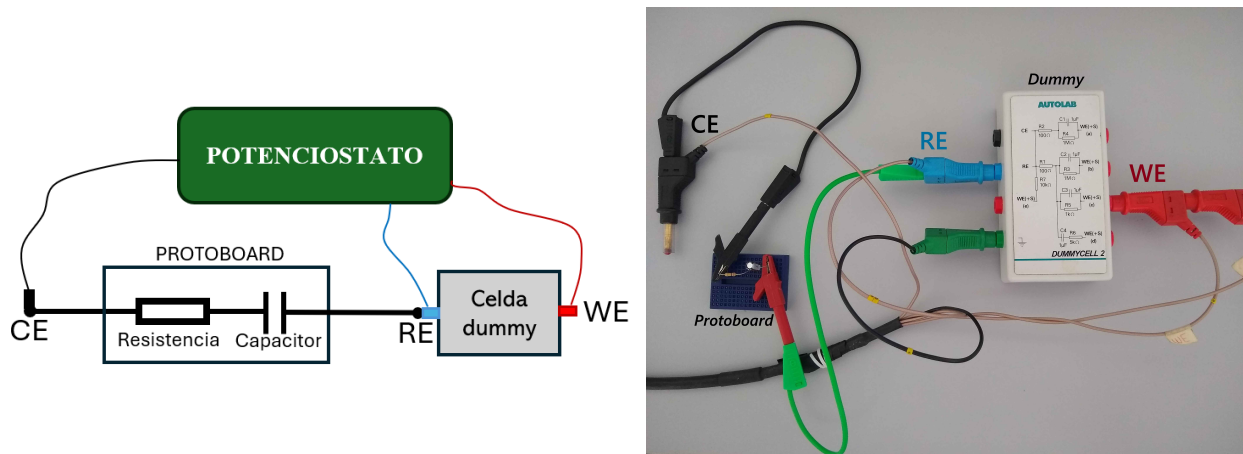
Como ya ha sido descrito en la sección 1.1.1, un potenciostato es un instrumento que, en el modo potenciostático, excita al sistema en estudio con un potencial eléctrico; mientras que para el modo galvanostático la excitación corresponde con una corriente. El objetivo del potenciostato es mantener un potencial eléctrico bien definido entre el electrodo de trabajo (WE) y el electrodo de referencia (RE); para lograrlo, la corriente necesaria fluye entre el WE y el contraelectrodo (CE). Físicamente, el RE actúa únicamente como sensor de potencial (sin circulación de corriente) y las mediciones se realizan entre el WE y el RE, mientras que el circuito de corriente se cierra exclusivamente entre el WE y el CE.

Para verificar empíricamente este hecho, fueron ejecutadas pruebas de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS). La EIS aplica una pequeña señal AC y se obtiene la impedancia en un rango de frecuencias. En los montajes fue utilizada una celda dummy así como una proto-board, dispuestas de la forma que puede apreciarse en la Figura 2. Una celda dummy es un circuito eléctrico de referencia (con componentes de valor conocido) que simula la respuesta idealizada de una celda electroquímica. Las pruebas se realizaron en modo potenciostático con una perturbación AC de $0.01 V_{RMS}$, tomando el potencial de circuito abierto (OCP) como punto de referencia para la componente DC. El barrido de frecuencias abarcó desde 100 kHz hasta 0.1 Hz y se registraron

60 puntos de medida distribuidos a lo largo de este rango. Las mediciones se llevaron a cabo a una temperatura aproximada de 19°C .

Figura 2.

Orden físico del montaje



Nota. El orden es: **CE (cable negro)** → **Protoboard (R o RC)** → **RE (cable azul)** → **Dummy** → **WE (cable rojo)**. En la dummy se empleó el terminal correspondiente a $R \approx 1\text{ k}\Omega$ paralelo con $C \approx 1\mu\text{F}$. Las resistencias utilizadas en la protoboard fueron de $1\text{ k}\Omega$, $3\text{ k}\Omega$, $10\text{ k}\Omega$ y $47\text{ k}\Omega$; tanto solas como acompañadas de un capacitor de $1\mu\text{F}$ en serie. También se midió únicamente la dummy sin conexión con la protoboard, conectando CE y RE juntos.

Se diseñaron tres familias de montajes para comprobar experimentalmente que los elementos colocados en la línea del CE, antes del RE, no afectan la impedancia medida entre WE y RE:

1. **Medición base (dummy directa):** CE y RE conectados entre sí y la celda dummy conectada directamente entre RE y WE (sin protoboard interpuesta). Con esto se obtiene la respuesta de referencia de la dummy sin elementos adicionales en la línea del CE.
2. **Protoboard con resistencias:** Se interpuso una protoboard entre CE y RE que contenía una resistencia. Se repitieron las mediciones variando el valor resistivo entre $1\text{ k}\Omega$, $3\text{ k}\Omega$, $10\text{ k}\Omega$ y $47\text{ k}\Omega$.

3. **Protoboard RC:** De forma análoga al caso anterior, se interpuso una protoboard entre CE y RE que contenía una red RC (resistencia en serie con un capacitor de $1\ \mu\text{F}$). Se realizaron mediciones con tres de los cuatro valores resistivos anteriores ($1\text{k}\Omega$, $3\text{k}\Omega$, $10\text{k}\Omega$) combinados con el capacitor en serie.

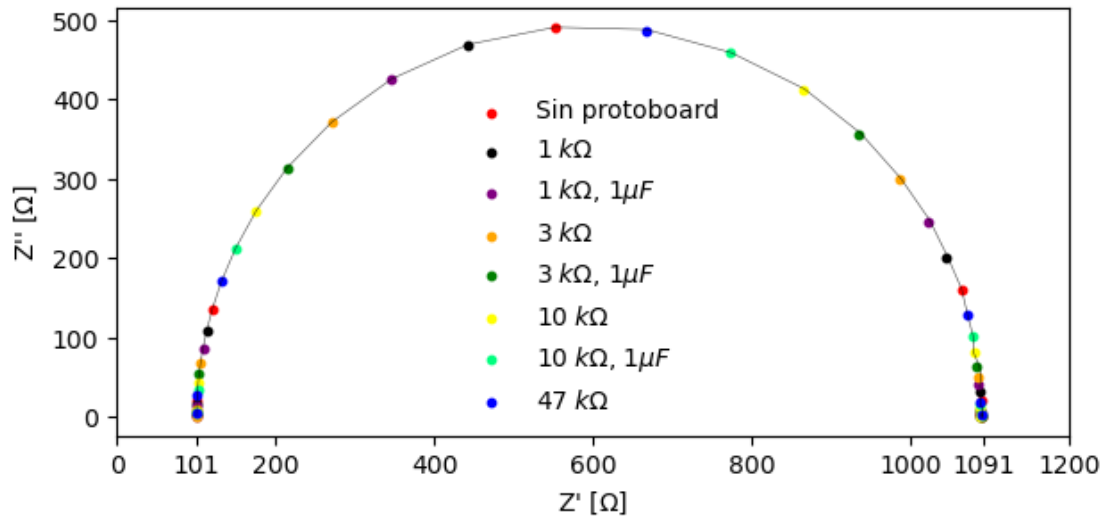
En total se adquirieron espectros EIS correspondientes a ocho montajes distintos (medición base + cuatro montajes resistivos + tres montajes RC). Para cada montaje se registraron los datos completos de módulo, fase, valores reales e imaginarios de la impedancia compleja y se guardaron metadatos. El orden físico en el cual se prepararon estos montajes es importante, pues al encontrarse únicamente la celda dummy entre RE y WE, la impedancia medida ha de ser la propia de la dummy sin rastro alguno de influencia por parte de los elementos presentes en la protoboard. El criterio de validación para concluir que los elementos dispuestos en la protoboard no influyen en la medida consistió en la comparación directa de los diagramas de Nyquist: para afirmar ausencia de influencia se exigió que las ocho curvas de Nyquist correspondientes a las ocho distintas mediciones coincidieran entre sí en superposición.

2.2. Resultados y discusión

Los resultados clave de las pruebas de verificación del funcionamiento del potencióstato se muestran en la Figura 3, donde aparecen superpuestos los puntos de Nyquist (parte real Z' vs parte imaginaria Z'' de la impedancia) correspondientes a las distintas condiciones experimentales (dummy directa, protoboard con resistencias y protoboard RC).

Figura 3.

Diagramas de Nyquist para las diferentes configuraciones de la protoboard



Nota. Estas curvas describen las mediciones descritas en 2.1, que consisten en cambiar elementos colocados sobre la protoboard en la línea del CE antes del RE (resistencias solas o redes RC) y verificar si eso altera o no la impedancia medida. Si el potencióstato funciona como debe, esas modificaciones en el lado del CE no deben aparecer en la respuesta registrada entre WE y RE. Por eso, el CE es el “lado perturbado” del montaje, y esta figura demuestra que, aunque se altere ese lado, la curva medida permanece igual, pues se evidencia que cada uno de los puntos entre diferentes mediciones coinciden entre sí, superponiéndose.

En la Figura (3), las curvas corresponden a montajes distintos en la rama CE-RE, y las etiquetas de la gráfica corresponden con lo dispuesto en la protoboard (R o RC) y al caso base en el cual no se utilizó una protoboard, sino únicamente la dummy conectada directamente. Aunque en cada posición solo se observe un punto de color diferente, en realidad se encuentran los puntos de todas las mediciones superpuestos. A primera vista las curvas se solapan con gran precisión aun cuando se cambia lo dispuesto en la línea del CE antes de RE, pues visualmente no se aprecian desplazamientos ni cambios en la forma de la semicircunferencia principal. Esto valida el objetivo experimental: el potencióstato está midiendo la respuesta de la celda dummy entre WE y RE, y no

está “viendo” los elementos que se encuentran antes del RE en la rama del CE.

Este comportamiento observado (una semicircunferencia bien definida en el diagrama de Nyquist) es característico de un sistema que exhibe una única constante de tiempo característico (un comportamiento tipo Debye), el cual puede representarse de manera simple por una resistencia en serie R_∞ seguida de una rama en paralelo que contiene una resistencia $\Delta R = R_s - R_\infty$ y una capacitancia C . La impedancia correspondiente puede escribirse como

$$Z(\omega) = R_\infty + \frac{\Delta R}{1 + j\omega\tau}, \quad (1)$$

donde R_∞ es la resistencia efectiva a altas frecuencias (correspondiente con la intersección en el eje real cuando $\omega \rightarrow \infty$), ΔR es la diferencia $\Delta R = R_s - R_\infty$, R_s es la resistencia a bajas frecuencias ($\omega \rightarrow 0$) y τ es el tiempo característico del proceso de relajación.

De esta expresión es posible deducir propiedades geométricas observables en el diagrama de Nyquist Z' vs Z'' . Entre estas propiedades se encuentran:

- La intersección a altas frecuencias, en el lado izquierdo de la semicircunferencia, es $Z'(\infty) = R_\infty$.
- La intersección a bajas frecuencias, en el lado derecho de la semicircunferencia, es $Z'(0) = R_s$.

- El diámetro del semicírculo es ΔR .
- El punto máximo de la componente imaginaria (el vértice de la semicircunferencia) ocurre cuando $\omega\tau = 1$. En dicho punto, la parte real Z' se encuentra en el valor $\Delta R/2$ y la frecuencia asociada es $\omega = 1/\tau$. De aquí puede obtenerse el tiempo característico τ .

En las mediciones presentadas en la Figura 3, los diagramas de Nyquist aparecen todos centrados entre aproximadamente 100Ω y 1100Ω . Interpretando estos datos con las propiedades del circuito de Debye antes expuestas, se tiene:

- Resistencia a altas frecuencias: $R_\infty \approx 100 \Omega$.
- Resistencia a bajas frecuencias: $R_s \approx 1100 \Omega$
- Diámetro de la semicircunferencia: $\Delta R = 1100 \Omega - 100 \Omega = 1000 \Omega$.

Físicamente, ΔR corresponde con la resistencia asociada al proceso detectado en la dummy, la cual, consistentemente, se encontraba conectada al terminal correspondiente a $R \approx 1000 \Omega$. Con respecto al tiempo característico τ , los vértices de las semicircunferencias se localizan en la frecuencia donde se cumple $\omega\tau = 1$, esto es

$$\tau = \frac{1}{\omega} = \frac{1}{2\pi f_{\text{vertice}}}, \quad (2)$$

de modo que este vértice se mantiene en el mismo punto de frecuencia para todos los montajes medidos, implicando que el tiempo característico τ asociado a la dummy no experimenta cambios

apreciables entre los montajes.

Así, la interpretación de los datos implica que ni R_∞ , ni R_s , ni ΔR , ni la constante de tiempo característico τ presentan cambios detectables entre los distintos montajes, de modo que los elementos eléctricos interpuestos en la línea del CE antes del RE (las resistencias y las redes RC en la protoboard) no introducen ninguna contribución observable en la impedancia medida entre WE y RE.

2.3. Conclusiones del capítulo

Las pruebas experimentales presentadas corroboran de manera clara y reproducible la premisa de operación del potencióstato. La precisa coincidencia de los diagramas de Nyquist valida la premisa instrumental de este capítulo: con el RE correctamente posicionado y aplicando buenas prácticas experimentales (RE colocado próximo al WE, cables cortos y apantallados, pequeña amplitud AC), la EIS refleja la respuesta entre WE-RE y las redes colocadas exclusivamente en la línea de corriente del CE no aparecen en la medida. Esta verificación basada en la identificación de R_{∞} , R_s , ΔR y la ubicación del vértice ($\omega\tau = 1$), es condición necesaria para garantizar que las variaciones observadas en capítulos posteriores provienen de la física del electrodo y no de la instrumentación o debida a artefactos de conexión.

3. Comprobación de Correlaciones No-Clásicas en Celda Electroquímica

3.1. Métodos y materiales

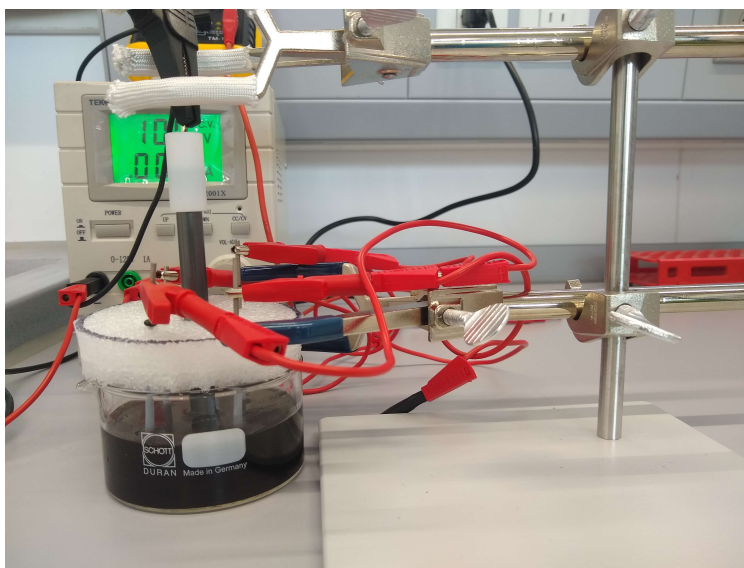
3.1.1. Electrodeposición de óxido de grafeno en bases de tubos cilíndricos de TiO_2 para medidas de espectroscopía de capacitancia. Para realizar el proceso de espectroscopía de capacitancia, los electrodos a utilizar fueron preparados con tubos cilíndricos de dióxido de titanio (TiO_2). Una de las bases en un extremo de estos tubos se destinó a un proceso de electrodeposición de óxido de grafeno [49]. Primero, se lijó dicha base en húmedo con papel de lija de grano 5000 durante 25 minutos, seguido de un pulido secuencial utilizando suspensiones de 0.3, 0.1 y 0.05 μm durante 25, 10 y 5 minutos respectivamente. Tras el pulido, se sumergió la muestra en isopropil y se sonicó durante 25 minutos para eliminar residuos, garantizando así una superficie limpia [50].

Posteriormente, se prepararon suspensiones de óxido de grafeno a una concentración de 0.5 mg/mL (50 mg de óxido de grafeno por cada 100 mL de volumen total) en una mezcla de 90% etanol y 10% agua tipo 1. La mezcla rica en etanol reduce la propensión a la electrólisis del agua. Luego, la suspensión se homogeneizó mediante sonicación durante 20 minutos. Entonces dicha electrodeposición se realizó en una configuración de dos electrodos, utilizando un tubo de TiO_2 como WE y grafito como CE [51]. Se aplicó un potencial CC de 10 V durante 3 minutos, monitorizando la corriente. En la Figura 4 puede observarse una fotografía del montaje de electrodeposición. Tras retirar el electrodo, este se enjuagó y se secó. La aparición de una película de

color marrón amarillento en la superficie del electrodo de TiO_2 confirmó la deposición exitosa del óxido de grafeno [52].

Figura 4.

Fotografía del montaje físico utilizado para la electrodeposición de óxido de grafeno en los tubos cilíndricos de TiO_2 .



Nota. Se realiza la electrodeposición simultánea a tres barras de TiO_2 sumergidas en la solución de óxido de grafeno con 90% etanol y 10% agua tipo 1.

En este punto, los tubos de TiO_2 con óxido de grafeno en la superficie pulida se usaron para el montaje de una celda electroquímica con una configuración de tres electrodos que contenía una solución de 3 ml de PBS. Durante todo el trabajo y en todos los montajes, el electrodo de referencia (RE) fue el mismo: un electrodo de $Ag/AgCl$ en solución interna de KCl 3M (Cloruro de Potasio 3 Molar). Este tipo de electrodo proporciona un potencial estable y bien definido debido al equilibrio redox entre la plata metálica y el cloruro de plata en presencia de una concentración fija de ion cloruro. Su función en la celda fue servir como punto de comparación para medir el potencial

del electrodo de trabajo sin que circule corriente apreciable a través de este RE, garantizando así una referencia electroquímica reproducible durante las mediciones de EIS. Se utilizó el tubo de TiO_2 con la película de óxido de grafeno como WE y un contraelectrodo de platino, entonces se procedió a aplicar una voltamperometría cíclica de 10 barridos en torno al OCP. Esta reducción electroquímica inducida por la voltamperometría elimina los grupos funcionales de oxígeno y mejora sustancialmente la conductividad de la película en comparación con el óxido de grafeno recién depositado, obteniendo así un tubo de TiO_2 con óxido de grafeno reducido (*rGO*) preparado para la aplicación de una EIS con los mismos parámetros relatados en la sección 2.1. Además, las barras fueron recubiertas con teflón, de modo que la única superficie en contacto con el electrolito fue la cara expuesta con recubrimiento de *rGO*. De esta manera la interacción electroquímica se limitó a la región activa del electrodo, minimizando contribuciones provenientes del resto de la barra.

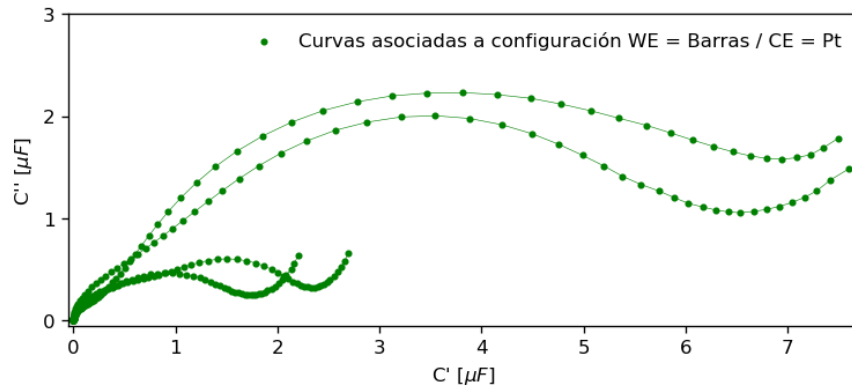
Las mediciones de EIS se realizaron en modo potencioestático con una perturbación AC de $0.01 V_{RMS}$, tomando el potencial de circuito abierto (OCP) como punto de referencia. El barrido de frecuencias abarcó desde 1×10^6 Hz hasta 0.1 Hz, con un total de 80 frecuencias medidas distribuidas a lo largo de todo el rango de medida. Los electrodos cilíndricos empleados presentaban un diámetro de 2 mm y la base de *rGO* de cada barra se sumergió aproximadamente 5 mm en el electrolito (nuevamente 3 ml de PBS) durante las mediciones.

Durante las pruebas experimentales se fabricaron un total de 18 barras de TiO_2 con recubrimiento de óxido de grafeno (*rGO*) siguiendo el procedimiento ya descrito (lijado, pulidos se-

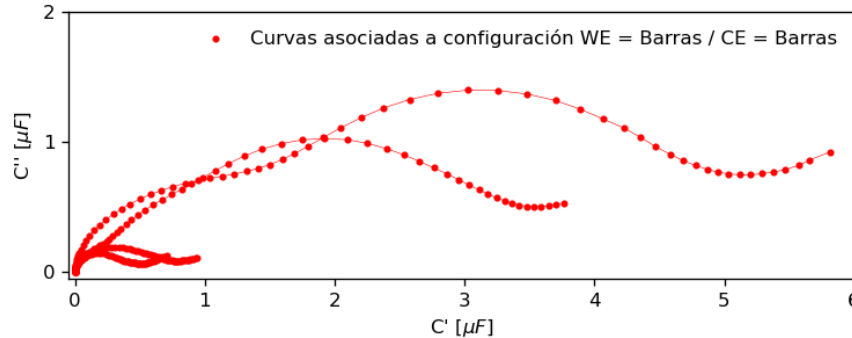
cuenciales, limpieza, suspensión de *GO*, sonicación, electrodeposición, reducción electroquímica por voltamperometría cíclica). De estas 18 muestras se seleccionaron tres grupos de barras, cuyos resultados se mostrarán a lo largo de este trabajo. Cabe mencionar que se realizaron mediciones de EIS en todas las barras fabricadas, y el patrón cualitativo observado (la tendencia a la aparición de la correlación no-clásica en la configuración con Barra-Barra frente a CE = Pt) se repitió en todas las muestras. Sin embargo, las magnitudes cuantitativas asociadas a la respuesta (por ejemplo, los valores de capacitancia extraídos, la amplitud del semicírculo en Nyquist o los valores de τ) variaron entre barras. Una muestra de esto se observa en la Figura (5), en donde los espectros varían en magnitud para diferentes mediciones de barras (por ejemplo, para algunas barras, las partes real e imaginaria de la capacitancia llegan hasta $\sim 2\mu F$ y $\sim 0,6\mu F$ respectivamente, mientras que para otras barras puede llegarse hasta $\sim 7\mu F$ en la parte real y $\sim 2\mu F$ en la imaginaria).

Figura 5.

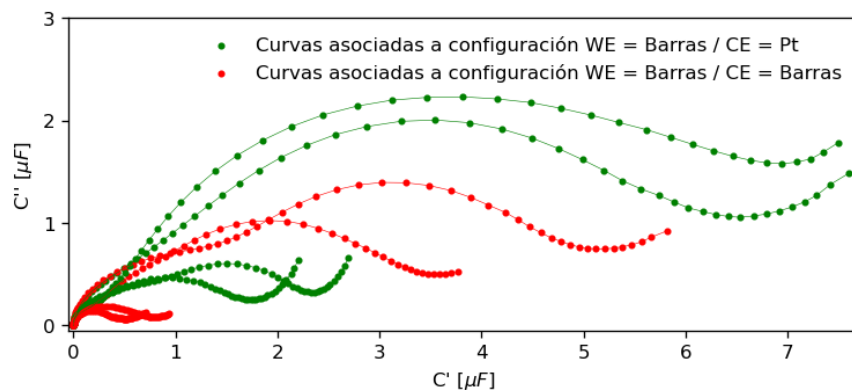
Diagramas de Nyquist de mediciones tomadas para algunas de las diferentes barras de $\text{TiO}_2 + \text{rGO}$ fabricadas. Todas las mediciones se realizaron bajo las mismas condiciones experimentales previamente descritas para las 18 barras. Sobre estas curvas se profundizará más adelante, por ahora, **la única intención de esta figura es ilustrar el rango de valores en los que las mediciones de diferentes barras varían.**



(a) Las curvas verdes corresponden con mediciones de diferentes barras en la configuración en donde estas barras de $\text{TiO}_2 + \text{rGO}$ se disponen como WE y un electrodo de platino se dispone como CE (esta configuración se ilustra posteriormente en la Figura 7a).



(b) Las curvas rojas corresponden con mediciones de diferentes barras en la configuración en donde se colocan barras de $\text{TiO}_2 + \text{rGO}$ tanto en el WE como en el CE (esta configuración se ilustra posteriormente en la Figura 7c). Más adelante se expondrá que en esta configuración aparecen correlaciones no-clásicas.



(c) Curvas superpuestas de las subfiguras (5a) y (5b).

Para decidir los pares de barras que se dispondrían en el WE y en el CE al buscar las correlaciones no-clásicas, se seleccionaron aquellas cuyos diagramas de Nyquist de capacitancia al medir en configuración **Barra en WE — Platino en CE** se encontraran cercanos en magnitud (por ejemplo, como el par de barras mostrado en la Figura 8b). La razón de esta elección es puramente comparativa y experimental. Trabajar con barras que, al ser medidas de manera independiente frente a Pt presentan respuestas del mismo orden, permite partir de una respuesta base comparable cuando se miden por separado, y así el cambio observado al ponerlas juntas como WE y CE se pueda interpretar con más claridad. En otras palabras, la similitud entre barras no es una condición para que exista la correlación, sino una condición para que la comparación entre configuraciones sea más limpia y la discusión de los resultados más sólida. Así que, al final se seleccionaron los grupos analizados en este trabajo como representativos.

Las diferencias observadas entre grupos de barras probablemente estén asociadas a pequeñas variaciones en la ejecución del protocolo experimental y en el control fino de ciertas etapas del proceso, aunque la metodología empleada ha sido reportada previamente en la literatura y permite obtener resultados reproducibles dentro de un rango determinado. Quizás, una justificación se encuentre en el control de la deposición de la monocapa de grafeno sobre las barras de TiO_2 en la etapa de electrodeposición. En particular, factores como la homogeneidad de la suspensión de *GO*, la presencia de gotas o micropartículas durante la deposición, pequeñas variaciones en la tensión y corriente de electrodeposición o diferencias pequeñas en el área efectiva tras el pulido, podrían alterar la cobertura, el espesor y la conductividad superficial del *rGO*. Estas pequeñísimas

variaciones posiblemente afecten a las propiedades superficiales y a la densidad de portadores, produciendo las diferencias observadas en magnitudes, sin por ello alterar la tendencia cualitativa detectada entre grupos de barras.

3.1.2. Metodología de medición. Para la toma de datos de tres electrodos se realizaron medidas de EIS en montajes como el de la Figura 6:

Figura 6.

Montaje físico de la celda electroquímica conectada al potenciostato en configuración de tres electrodos dentro de una jaula de Faraday.



Al estudiar correlaciones en una celda electroquímica, es esencial definir con claridad qué entendemos por *correlación* en este contexto. Se considera un potenciostato operando en modo

potenciostático en el cual se aplica una señal de voltaje sinusoidal pequeña para excitar la celda. Puesto que por el RE no circula corriente, la corriente de la celda circula entre el WE y el CE. El potenciostato está diseñado para medir la respuesta lineal del sistema electroquímico, de modo que la magnitud observada de interés es la impedancia (o capacitancia), obtenida a partir del voltaje, la corriente y del desfase entre ambas. Esa impedancia espectral, evaluada como función de la frecuencia, es la herramienta básica para caracterizar las propiedades eléctricas que describen la interfase electroquímica.

Para entender experimentalmente el papel del CE en la medida conviene comparar dos configuraciones sencillas. En la primera, el RE se pone en cortocircuito con el CE (es decir, no existe una referencia independiente) y la impedancia medida refleja la suma de las contribuciones del electrodo de trabajo y del contraelectrodo, $Z = Z_{WE} + Z_{CE}$; esta es la configuración clásica de dos electrodos. En la segunda, el RE se coloca entre las dos contribuciones de impedancia, de modo que el potenciostato mide directamente la impedancia atribuible al WE por separado, $Z = Z_{WE}$; esta disposición es la que corresponde a una medida de tres electrodos con RE ubicado entre WE y CE.

Desde un punto de vista más formal, las correlaciones entre las respuestas del WE y del CE se pueden cuantificar con herramientas de la teoría de la información: por ejemplo, la información mutua entre las variables que describen las impedancias efectivas de cada electrodo o medidas afines, y medidas de correlación clásicas condicionadas que expresan cuánto aporta conocer una

impedancia en la descripción de la otra [1]. En un sistema estrictamente clásico, esas cantidades coinciden y son mayores que cero cuando las correlaciones existen, e iguales a cero en ausencia de correlaciones.

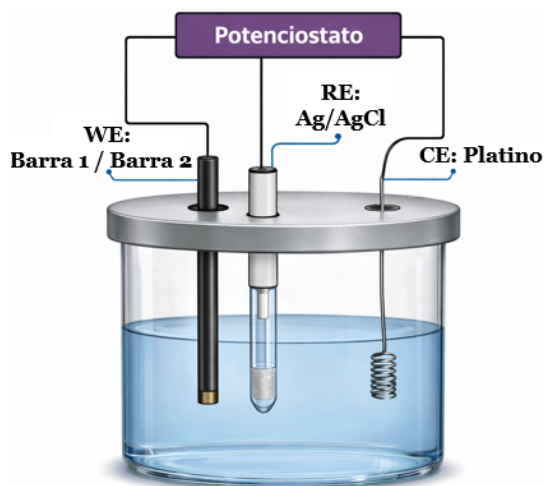
Concretamente, las mediciones se tomaron en las siguientes configuraciones:

1. **Configuración 1 (sin correlaciones):** consiste en una configuración de *tres electrodos* en donde ya sea la *Barra 1* o la *Barra 2* de $TiO_2 + rGO$ se disponen como WE, mientras que en el CE se encuentra un electrodo de platino ($Z = Z_{WE}$). Las mediciones de las barras 1 y 2 en esta configuración sirven como controles individuales en donde se comprueba la EIS de cada barra frente a un CE clásico.
2. **Configuración 2 (sin correlación no-clásica):** consiste en una configuración de *dos electrodos*, en donde el RE y el CE se encuentran conectados juntos en cortocircuito a la *Barra 2*. La *Barra 1* es el WE, y la *Barra 2* el CE. En esta configuración, la respuesta medida incorpora las contribuciones de ambas barras de forma aditiva, de modo que clásicamente la impedancia total puede describirse como la suma de las contribuciones individuales, $Z = Z_{WE} + Z_{CE}$. Por ello, esta configuración no se interpreta como una ausencia de toda correlación, sino como un caso en el que únicamente se observan correlaciones clásicas, sin evidencia de correlación no-clásica.
3. **Configuración 3 (con correlación no-clásica):** consiste en una configuración de *tres electrodos*, en donde la *Barra 1* es el WE y la *Barra 2* es el CE. Es en esta configuración en donde se ponen a prueba las correlaciones no-clásicas.

Para mayor precisión, en la Figura 7 se enseñan los diagramas correspondientes a las tres configuraciones que acaban de designarse:

Figura 7.

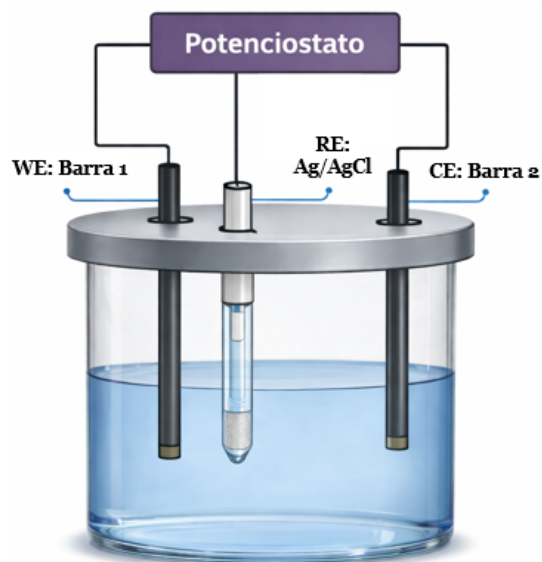
Diagramas de las celdas electroquímicas que representan las tres configuraciones a las que se aplicaron mediciones de EIS para el estudio de correlaciones no-clásicas.



(a) *Configuración 1 (sin correlaciones)*



(b) *Configuración 2 (sin correlación no-clásica)*



(c) *Configuración 3 (con correlación no-clásica)*

Todas las mediciones se realizaron dentro de una jaula de Faraday para bloquear campos eléctricos externos y radiación electromagnética, reduciendo así el ruido que podría inducir voltajes y corrientes espurias en la celda y cables.

En la medición de la **Configuración 3**, la expectativa clásica debe reportar la capacitancia entre WE y RE sin depender del CE; por lo tanto, si el CE únicamente suministrara corriente, la medición de EIS debería coincidir con aquella de la **Configuración 1** para la *Barra 1* en WE. Si, en cambio, los datos de la EIS de tres electrodos con CE = Barra 2 (**Configuración 3**) difieren sistemáticamente de CE = Platino (**Configuración 1**), y además difieren de la medida de dos electrodos de las mismas barras (**Configuración 2**), se presume que esta observación señala una correlación no-clásica.

A partir de un modelado inverso de Cole-Cole aplicado a los datos experimentales, se extraen los tiempos característicos τ que pueden contener información de la naturaleza cuántica de una medición. En la medida de tres electrodos con correlación no-clásica observada (**Configuración 3**), el ajuste Cole–Cole sugiere que la respuesta del WE se representa como si algunos elementos del CE aparecieran reflejados como elementos “*spooky*” en el circuito efectivo del WE. Por ejemplo, la capacitancia del WE aparece en serie con la del CE y la resistencia del WE aparece en paralelo con la del CE.

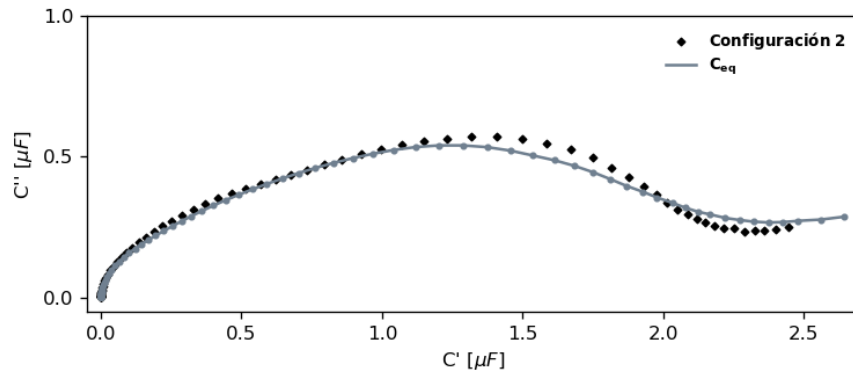
3.2. Resultados y discusión

El análisis se organiza mostrando primero los casos que se ajustan a la expectativa clásica y luego las comparaciones que revelan la anomalía atribuida a correlaciones no-clásicas. En todos los casos las mediciones fueron realizadas bajo las mismas condiciones experimentales (misma solución, misma temperatura aproximada, misma señal de perturbación, mismo barrido de frecuencia) y dentro de la jaula de Faraday para reducir ruido ambiental.

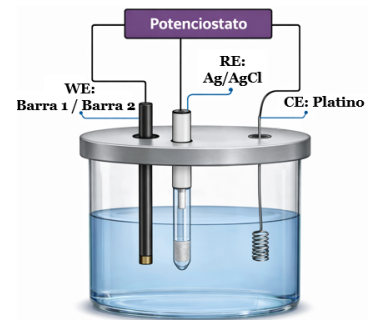
A continuación son presentados los resultados obtenidos de las mediciones de espectroscopía de capacitancia electroquímica en las configuraciones de las Figuras (7a) y (7b) mencionadas previamente en la sección 3.1.2. Primero, en la Figura (8a) se encuentran los resultados obtenidos referentes a la **Configuración 2**. Esta configuración de dos electrodos no cuenta con el electrodo de referencia (RE), de modo que se están midiendo todos los procesos que ocurren entre el WE y el CE, incluyendo procesos en los mismos electrodos (*Barra 1* y *Barra 2*); así, la curva negra carga con información de ambas barras de $TiO_2 + rGO$. También aparece allí, superpuesta, la curva C_{eq} , correspondiente con la respuesta equivalente calculada a partir de las capacitancias individuales medidas en **Configuración 1** (cada barra medida por separado frente a Pt).

Figura 8.

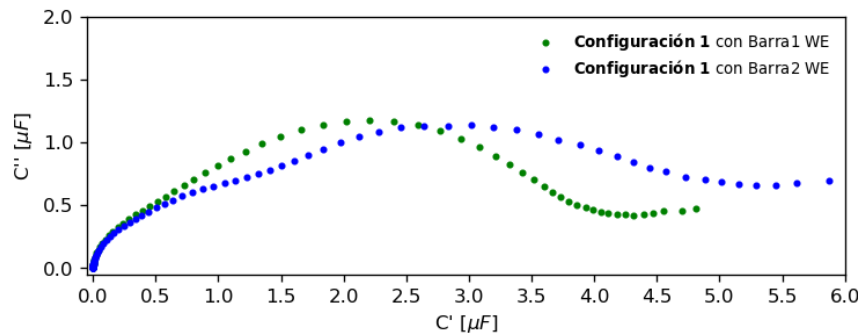
A la izquierda son presentados diagramas de Nyquist de mediciones correspondientes a configuraciones con ausencia de correlaciones no-clásicas. A la derecha y para facilitar la lectura, se encuentran las configuraciones de las Figuras 7a y 7b previamente enseñadas.



(a) La curva negra representa la medición realizada para la **Configuración 2**, que es una configuración de dos electrodos. Por su parte, C_{eq} (curva gris) es la capacitancia equivalente asociada a la suma individual de las impedancias de las dos barras medidas en **Configuración 1** (ecuación 4). Es de notar que ambas curvas coinciden en gran medida.



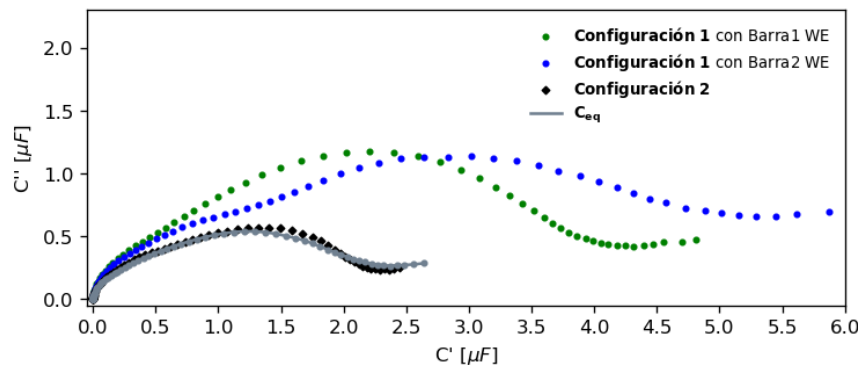
(d) Configuración 1.



(b) Diagramas de Nyquist de las mediciones en **Configuración 1** tanto de la Barra 1 (curva verde) como de la Barra 2 (curva azul).



(e) Configuración 2.



(c) Superposición de los diagramas de Nyquist de las subfiguras anteriores.

Por otra parte, en la Figura (8b) se muestran superpuestos los diagramas de Nyquist de capacitancia correspondientes a las mediciones de **Configuración 1** para la *Barra 1* y *Barra 2* por separado. En esta configuración, el RE permite aislar la respuesta de cada barra: cada curva (azul y verde) representa la capacitancia atribuible al respectivo electrodo cuando el CE es un metal clásico (Pt), es decir, reflejando la respuesta del WE sin influencia del CE. Estas curvas servirán de referencia para comparar con la **Configuración 3**, en la cual el CE es otra barra de $TiO_2 + rGO$. En la Figura (8c) se presentan superpuestos los cuatro diagramas de Nyquist de las subfiguras (8a) y (8b). Estos cuatro diagramas corresponden con configuraciones que no presentan una correlación no-clásica.

Es de esperar clásicamente que la medición de dos electrodos correspondiente a la **Configuración 2** sea equivalente a la suma de las impedancias individuales de cada barra al caracterizarlas por separado. En otras palabras: si se mide de manera independiente la impedancia tanto de la *Barra 1* como de la *Barra 2* en **Configuración 1**, entonces la suma de esas dos impedancias individuales debe reproducir la impedancia obtenida en la prueba de dos electrodos de la **Configuración 2** (la curva negra en la Figura 8a). Es decir,

$$Z_{eq} = Z_{config1,barra1} + Z_{config1,barra2}, \quad (3)$$

en donde Z_{eq} ha de corresponder con la misma impedancia medida en la **Configuración 2**, que es una medición de dos puntas. De manera equivalente, si se presenta en capacitancia, se tiene

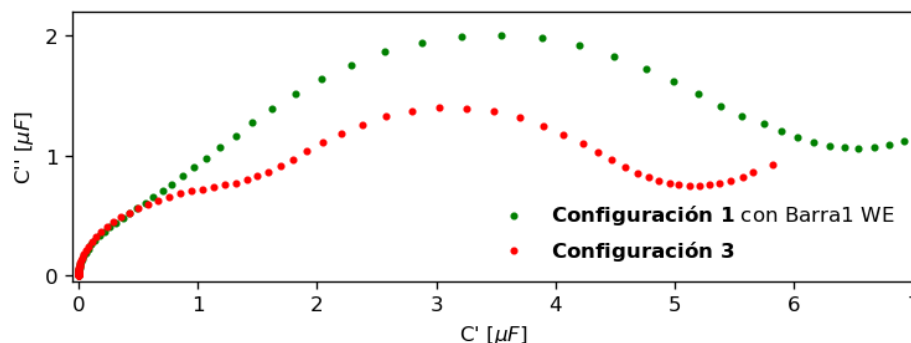
$$C_{eq} = \frac{C_{\text{config1,barra1}} C_{\text{config1, barra2}}}{C_{\text{config1,barra1}} + C_{\text{config1,barra2}}}, \quad (4)$$

en donde C_{eq} se grafica como la curva gris de la Figura (8a), que coincide en gran medida con la curva negra que representa a la **Configuración 2**. De esta manera se prueba que los resultados son consistentes con el comportamiento esperado, pues la respuesta medida efectivamente integra las contribuciones de ambas barras tal y como dicta la electrodinámica clásica, confirmando que la instrumentación y la metodología reproducen la expectativa clásica.

Por otra parte, en la Figura 9 son mostrados los diagramas de Nyquist superpuestos correspondientes a **Configuración 1** para la *Barra 1* y **Configuración 3** (tres electrodos con WE = *Barra 1*, CE = *Barra 2*). Se evidencia que las curvas no coinciden, lo cual sugiere que la respuesta medida entre el electrodo de trabajo y el de referencia cambia según la naturaleza del CE, contradiciendo así la expectativa clásica en la cual el potenciostato mide únicamente aquello que se encuentra entre RE y WE. Específicamente, la respuesta medida en la **Configuración 3** puede describirse como si parte de los elementos del CE se hicieran “visibles” desde la rama del WE en el circuito efectivo. Este resultado es el primer indicio de una correlación no-clásica entre los dos electrodos de TiO_2 con óxido de grafeno reducido (*rGO*).

Figura 9.

Diagramas de Nyquist donde se comparan las capacitancias medidas en **Configuración 1** y **Configuración 3**.

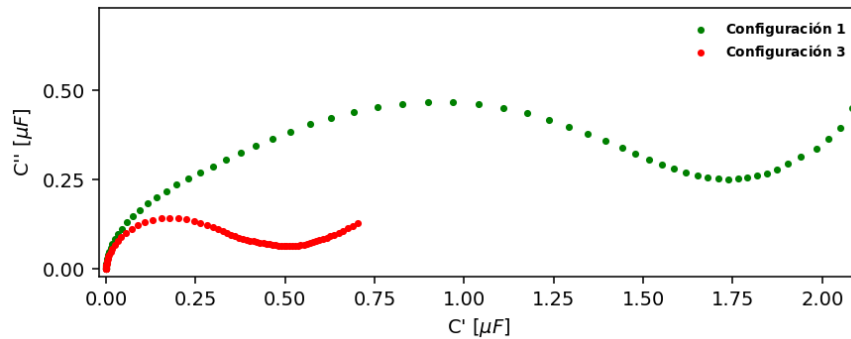


Nota. Se evidencia que al disponer dos barras tanto en el WE como en el CE, la configuración de tres electrodos mide algo más que únicamente las propiedades eléctricas de la *Barra 1* que se encuentra en el WE, contrario a lo que se esperaría clásicamente. Se presume que la razón detrás de la diferencia entre ambas configuraciones se debe a una correlación no-clásica.

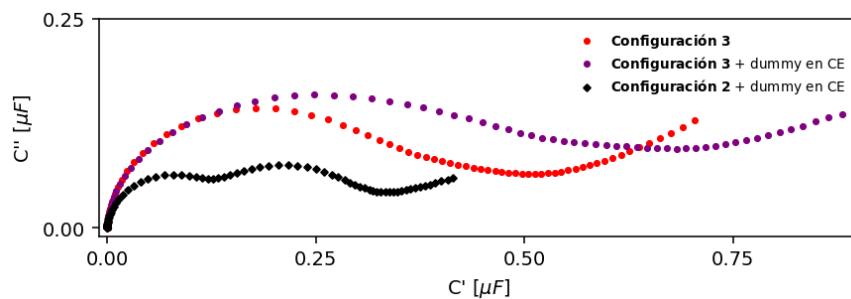
Para reforzar esta observación, a continuación se muestra el experimento con un grupo distinto de barras, esta vez incluyendo pruebas adicionales con una celda dummy dispuesta en el CE. La celda dummy como circuito de referencia con componentes de valor conocido, fue adicionada en las configuraciones 2 y 3 para dos fines: (i) comprobar que, al medir entre WE–RE (configuración de tres electrodos) la señal atribuible a la dummy en el CE desaparece, confirmando que el potencióstato efectivamente registra solo la rama WE–RE; y (ii) observar que al introducir una dummy conocida en el CE en configuración de tres electrodos, es posible distinguir si una señal residual en WE–RE proviene de la simple presencia de un circuito clásico en el CE. Si la dummy desaparece pero persiste otra contribución, entonces esa contribución no tiene un origen clásico trivial asociado al CE. En la Figura (10a) se observa que, al comparar la medición de la **Configuración 1** para la *Barra 1* (curva verde) con la medición de la **Configuración 3** (curva roja), estas curvas no coinciden, sugiriendo una correlación no-clásica en la **Configuración 3**.

Figura 10.

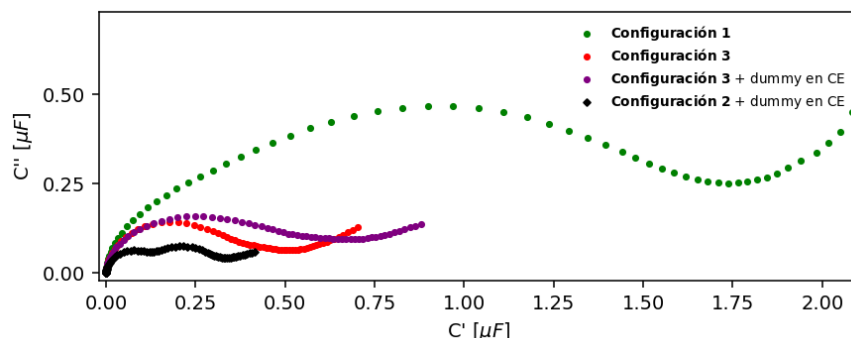
Mediciones de EIS para otro grupo de barras diferentes.



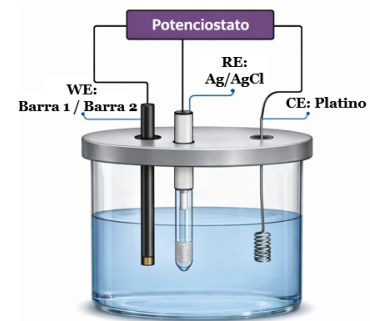
(a) Diagramas de Nyquist de la **Configuración 1** (curva verde) y la **Configuración 3** (curva roja) para otro grupo de barras. Se observa que las curvas no coinciden, indicando una correlación no-clásica en la curva roja.



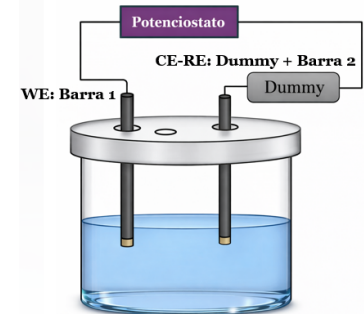
(b) Diagramas de Nyquist de la **Configuración 2** con dummy agregada en CE y la **Configuración 3** con y sin dummy agregada en CE. La curva negra correspondiente con la **Configuración 2 + dummy** (Figura 10e) toma contribuciones tanto de ambas barras de $\text{TiO}_2 + \text{rGO}$ como de la celda dummy (por eso se observan dos crestas, una de ellas expresa procesos de la dummy). La curva morada trata de la **Configuración 3 + dummy** (Figura 10f), en donde el RE ahora se encuentra en la solución para realizar una medición de tres puntas entre WE y RE, de manera que en una expectativa clásica se esperaría que la contribución del CE (barra + dummy) desapareciera, pareciéndose por lo tanto a la curva verde (pero esto no ocurre).



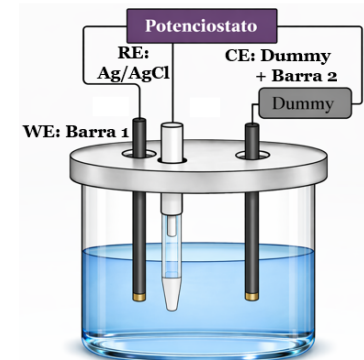
(c) Diagramas de Nyquist superpuestos de las subfiguras 10a y 10b.



(d) Configuración 1.



(e) Configuración 2 + celda dummy



(f) Configuración 3 + celda dummy

Más aún, también se realizó una comprobación en donde se agregó un elemento circuital (celda dummy) en el CE tanto en la **Configuración 2** como en la **Configuración 3** (véase Figura 10b). La curva negra muestra la **Configuración 2**, de dos puntas, junto con una celda dummy en el CE; y puede notarse que en ella aparecen dos prominencias bien definidas, una de las cuales puede asociarse a procesos de la dummy. La curva morada corresponde a la **Configuración 3** con una celda dummy añadida (Figura 10f), en la cual el RE se encuentra en la solución para medir únicamente entre WE y RE. En la Figura (10c) se presentan los cuatro diagramas de Nyquist de las cuatro curvas que acaban de ser descritas.

En la curva morada se muestra que la señal atribuible a la celda dummy desaparece (como cabría esperar en un comportamiento clásico al aislar el WE mediante el RE), pero no desaparece la contribución procedente de la barra de $TiO_2 + rGO$ en el CE, de modo que en lugar de parecerse a la curva verde (como se esperaría de un comportamiento clásico en el que desaparecen contribuciones tanto de la dummy como de la otra barra al aislar WE), se acerca más a la curva roja que exhibe una correlación no-clásica entre ambas barras. En otras palabras: la dummy se comporta como un elemento clásico (desaparece al medir entre WE-RE con RE en la solución), pero la *Barra 2* deja una huella que no se anula al medir entre WE-RE, lo cual es consistente con la hipótesis de una interacción no-local o acoplamiento adicional entre ambas barras.

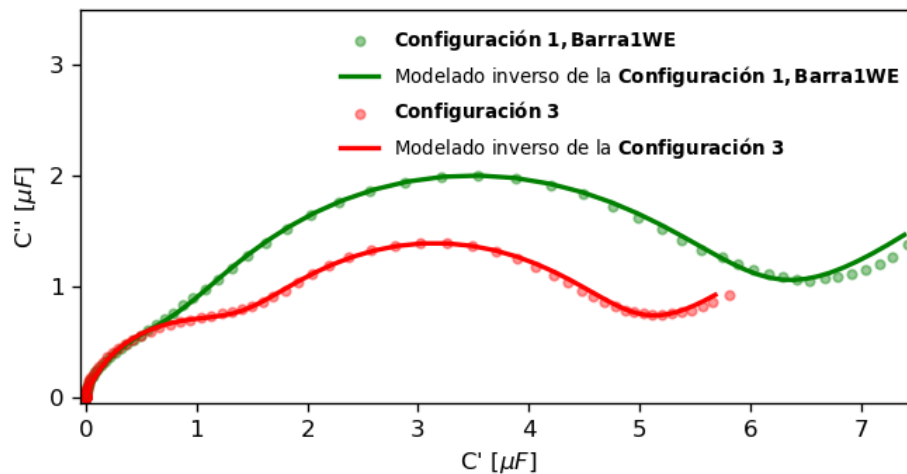
Volviendo al grupo de barras descrito originalmente, los datos experimentales de capacitancia compleja fueron tomados para la realización de un modelado inverso con el fin de obtener los

parámetros del modelo Cole-Cole (C_∞ , C_q , τ , α) que mejor describen a tales datos. El modelado inverso se ha hecho a través de un optimizador bayesiano que explora el espacio de parámetros minimizando el error entre los datos experimentales y los calculados teóricamente. La ecuación 5 fue la empleada para este ajuste:

$$C^*(\omega) = C_{\infty,A} + \frac{C_{q,A}}{1 + (j\omega\tau_A)^{1-\alpha_A}} + C_{\infty,B} + \frac{C_{q,B}}{1 + (j\omega\tau_B)^{1-\alpha_B}} + C_{CPE}(\omega). \quad (5)$$

Este es un modelo compuesto sumando dos términos Cole-Cole y un término CPE (elemento de fase constante). *En este trabajo, los términos C_∞ obtenidos con el modelado inverso para todos los datos resultaron en $C_\infty = 0$, por lo que no se mencionarán.* La Figura 11 enseña un ejemplo de cómo lucen las curvas de Nyquist utilizando los parámetros extraídos del modelado inverso para datos experimentales:

Figura 11.
Superposición de los datos experimentales ya mostrados en la Figura 9 con las curvas reconstruidas por el modelado inverso de Cole-Cole.



Gracias al modelado inverso, fueron obtenidos los parámetros de las mediciones de EIS de cada una de las tres configuraciones que han sido descritas. Para modelar un término Cole-Cole como aquellos enseñados en la ecuación (5) por medio de un circuito equivalente, se utiliza un elemento CPE, que es un elemento matemático que sirve como una forma práctica en circuitos de representar un comportamiento tipo Cole–Cole. Un CPE no es un componente físico comercial como una resistencia o un capacitor; sin embargo, un CPE puede aproximarse físicamente utilizando una disposición de varios RC en paralelo, cada uno con diferente constante de tiempo característico.

Entonces, se procedió a buscar una representación física que pudiera reproducir dichos parámetros del modelado inverso a partir de elementos circuitales (resistencias y capacitores). Para ello, se adoptó la representación del elemento de fase constante (CPE) mediante una red Cauer tipo I (una escalera o “ladder” de ramas RC) con base en el procedimiento descrito por *P. Prommee et al. (2020)* [53]. Esta elección permite traducir la respuesta continua del CPE en una red discreta de componentes que podría fabricarse y medirse en el laboratorio.

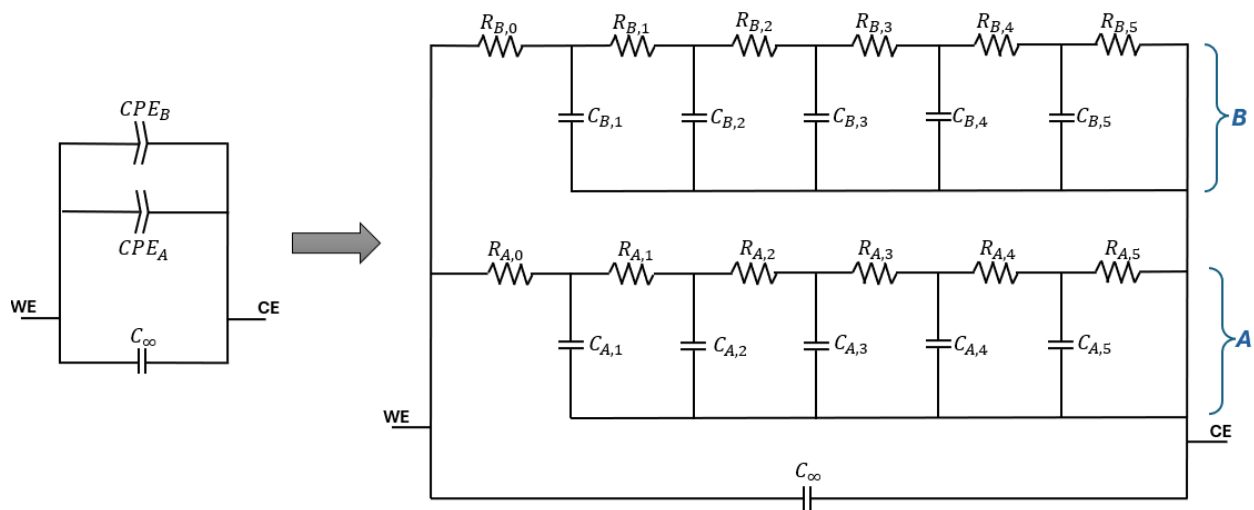
El flujo de trabajo a partir de los parámetros del modelado inverso fue el siguiente: Para cada término Cole–Cole (previamente nombrados términos *A* y *B*) se generó una “ladder” normalizada (vectores de resistencias y condensadores sin escalar) con el procedimiento indicado en [53]. Con esas versiones normalizadas, se calcularon las constantes de escala que alinean la escala temporal de la ladder con el valor experimental de τ obtenido a partir del modelado inverso, y

además ajustan la magnitud de las capacitancias para reproducir la capacitancia efectiva reportada por el modelado inverso. Es así como se encuentran los componentes circuitales (resistencias y capacitancias) que representan las barras medidas con EIS.

En la Figura 12 se esquematiza el circuito equivalente que se está relatando. A la izquierda de la figura se encuentra el circuito equivalente en términos de dos CPE (pues el ajuste del modelado inverso se realizó con la suma de dos términos Cole-Cole). A partir del procedimiento tomado de [53], se convirtió a este par de CPE en las ladders *A* y *B* que se visualizan en la parte derecha de la figura, las cuales se conforman cada una de seis resistencias y cinco capacitancias, cuyos valores también se obtienen del procedimiento.

Figura 12.

Representación circuital del modelo Cole-Cole para las barras medidas.



Nota. El circuito con dos CPE se convierte en dos ladders con elementos físicos siguiendo el procedimiento descrito en [53].

Este circuito equivalente, constituido por seis resistencias y cinco capacitores, fue empleado para modelar la respuesta electroquímica de las barras 1 y 2 en la **Configuración 1**. El propósito de determinar los valores de estas resistencias y capacitores asociados a cada una de las dos barras, fue predecir los tiempos característicos τ_A y τ_B que se esperaba observar experimentalmente al llevar a cabo una medición en la **Configuración 3**. Esta última configuración corresponde a un esquema de medición en el que se manifiesta una correlación no-clásica, de modo que la influencia de la *Barra 2* puede inferirse a partir de la respuesta medida en la *Barra 1*.

Para este propósito se introducen los elementos circuitales —resistencias y capacitores— denominados *spooky*. Se define un elemento *spooky* como aquel que no se encuentra de manera tangible o físicamente implementado en el circuito, pero que presenta un comportamiento efectivo equivalente al de un componente real, manteniendo una correlación con un elemento físico del sistema. Los elementos *spooky* dentro de un circuito no deberían manifestarse en un régimen de comportamiento clásico y se disponen en el esquema de una forma específica, como puede observarse en la Figura 13:

La idea de que los elementos *spooky* se correlacionen con los elementos físicos de la forma mostrada en la figura anterior surge de una interpretación fenomenológica de los resultados presentados en la *Figura 5a* del artículo de Miranda et al. [2]. En dicha figura se muestran dos diagramas de Nyquist: uno correspondiente a la medición sin correlaciones, aquí denominada **Configuración 1**, y otro correspondiente a la medición con correlación no-clásica, aquí denominada **Configuración 3**. En el trabajo de Miranda, los electrodos correlacionados eran dos electrodos equivalentes

Figura 13.

En este esquema de elementos spooky es mostrado el efecto que puede medirse en la configuración correlacionada no-clásicamente (**Configuración 3**).



(a) Un capacitor spooky (proveniente del CE) se correlaciona no-clásicamente con un capacitor físico (del WE) como si ambos estuviesen en serie.

(b) Una resistencia spooky (proveniente del CE) se correlaciona no-clásicamente con una resistencia física (del WE) como si ambas estuviesen en paralelo.

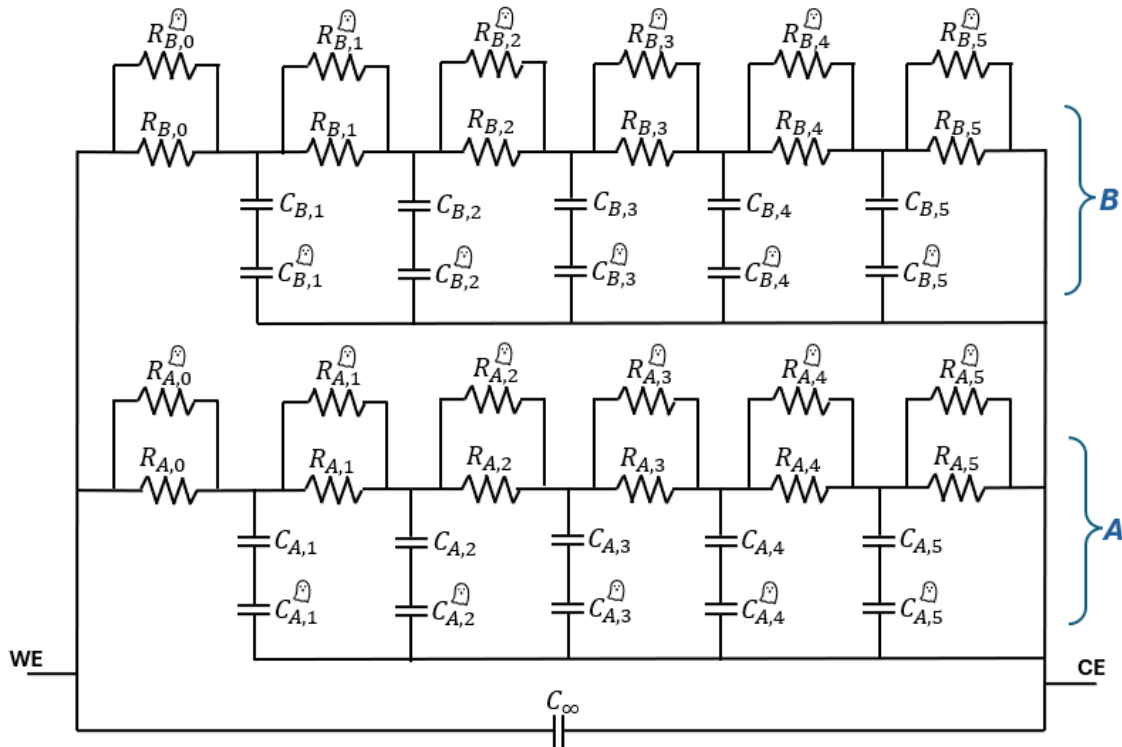
de SLG (*Single Layer Graphene*), y las mediciones observadas corresponden a datos de tipo Debye con una única constante de tiempo característico τ . En esa figura, la frecuencia asociada al tiempo característico es aproximadamente $\sim 287 \text{ Hz}$ para la **Configuración 1**, mientras que para la **Configuración 3** es aproximadamente $\sim 1041 \text{ Hz}$. A partir de estas frecuencias pueden obtenerse los tiempos característicos de ambas curvas. Además, en los diagramas se identifica la capacitancia C_q , correspondiente a la capacitancia a bajas frecuencias, la cual para la **Configuración 1** es $\sim 1 \mu\text{F cm}^{-2}$ y para la **Configuración 3** es $\sim 0,5 \mu\text{F cm}^{-2}$. Teniendo en cuenta la relación $\tau = R_q C_q$ y el hecho de que ambos electrodos de SLG son equivalentes —por lo que sus valores de C_q , R_q y τ han de ser iguales—, puede escribirse, para la configuración correlacionada, que $C_{q\text{-corr}} \approx \frac{1}{2} C_{q_1}$, donde C_{q_1} y C_{q_2} corresponden a los dos electrodos SLG equivalentes, con $C_{q_1} = C_{q_2}$. Este comportamiento puede interpretarse como si, al medir en **Configuración 3** dos electrodos SLG equivalentes tanto en WE como en CE, los capacitores C_{q_1} y C_{q_2} se correlacionaran de la forma mostrada en la Figura 13a, dando lugar a $C_{q\text{-corr}} \approx \frac{1}{2} C_{q_1}$. De manera análoga, al

analizar los datos se obtiene que, para las resistencias, $R_{q-corr} \approx \frac{1}{2}R_{q_1}$, lo cual resulta consistente con la hipótesis de que las resistencias R_{q_1} y R_{q_2} se correlacionan como se ilustra en la Figura 13b, obteniéndose así $R_{q-corr} \approx \frac{1}{2}R_{q_1}$. En consecuencia, el análisis fenomenológico de los datos experimentales permite proponer que la forma en que se correlacionan no-clásicamente las resistencias y los capacitores es precisamente la mostrada en la Figura 13.

Dicho esto, se propone que al encontrarse una correlación no-clásica en una medición para la **Configuración 3**, la red circuital (mostrada en la Figura 12) propia de la barra en el CE se correlaciona con la del WE por medio de la aparición de estos elementos spooky en el circuito asociado al WE. Es decir, ya que se han hallado las resistencias y capacitancias del circuito equivalente que modela a ambas barras de manera individual (tanto de la *Barra 1* como de la *Barra 2*), al medir a estas dos barras en la **Configuración 3**, cada uno de los elementos circuitales asociados al CE deberían aparecer como elementos spooky correlacionados con los elementos circuitales medidos en el WE, tal y como es mostrado en la Figura 14:

Figura 14.

Red que representa a la Barra 1 en WE medida en **Configuración 3**.



Nota. En esta configuración (en la que clásicamente se esperarías únicamente medir al WE), aparece una respuesta que refleja influencia de la Barra 2 presente en el CE. Esta correlación no-clásica puede describirse a través de elementos spooky propios de la Barra 2 en el CE que aparecen correlacionados con los elementos de la red asociada a la Barra 1 medida en el WE.

No obstante, nada asegura que la forma en que se correlacionan los elementos spooky con los físicos se dé en el orden presentado en la figura anterior. Esto quiere decir que, por ejemplo, no es seguro que $R_{B,0}$ se correlacione con $R_{B,0}^{\text{fís}}$ o que $C_{A,3}$ se correlacione con $C_{A,3}^{\text{fís}}$. Si es eso así, ¿de qué forma se ordenan los elementos spooky para poder describir una correlación entre ellas que esté acorde con los datos experimentales? Es por esto que un punto crítico del procedimiento es el emparejamiento entre cada resistencia y capacitor con sus spooky asociados dentro de cada

ladder, pues el orden en que se disponen es importante para reproducir correctamente los valores de tiempos característicos τ experimentales obtenidos a partir del modelado inverso.

Distintas permutaciones de los elementos spooky alteran la concordancia con los tiempos característicos extraídos experimentalmente en la **Configuración 3**. Para eliminar esa ambigüedad se abordó el problema mediante una búsqueda exhaustiva. Para cada permutación se calcularon los tiempos característicos resultantes en cada par RC de las ladders tras encontrar los elementos equivalentes entre elemento spooky y físico, junto al tiempo característico geométrico medio de dicho conjunto de tiempos característicos por ladder. Como métrica de ajuste para medir la discrepancia respecto a la referencia experimental, se empleó el error cuadrático medio. La permutación que minimiza esta métrica se adoptó como ordenamiento óptimo de los elementos, de modo que esa es la asignación final que establece qué resistencia/capacitor spooky se correlaciona con cuál. Así, con este procedimiento de permutaciones, pudo encontrarse un ordenamiento que produce tiempos característicos τ que coinciden con los valores experimentales.

Junto a esto último, se hizo una serie de tests diagnósticos para validar el procedimiento. Primero, se reprodujeron las tablas y resultados del trabajo guía para asegurar que la implementación numérica era correcta [53]. Luego, se verificó la coherencia física de las soluciones (signos positivos, magnitudes plausibles de resistencias y capacitancias) y se comprobó que la capacitancia efectiva calculada por la ladder coincide con la extraída por el ajuste Cole–Cole. También se comprobó que la media geométrica de las constantes de tiempo de la ladder reproduce el τ ex-

perimental. Además, se evaluaron los valores máximos y mínimos de las constantes de tiempo obtenidas al recorrer todas las combinaciones, con el fin de comprobar que el valor experimental se encontraba dentro del rango accesible del modelo.

Como ejemplo específico y aclaratorio de lo recién explicado, enseguida se describe cómo fue esto realizado para los datos asociados a la EIS de la Figura 9:

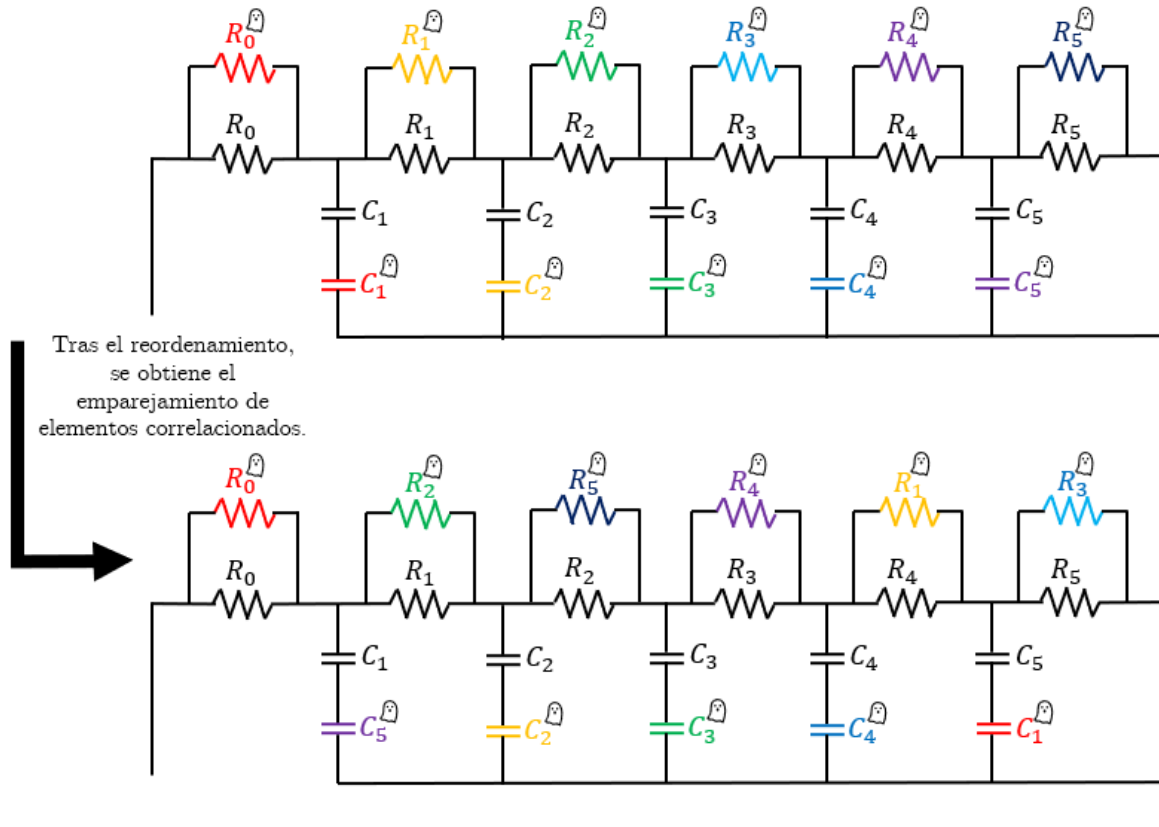
1. Se efectuaron las mediciones individuales de EIS en **Configuración 1** (Barra en WE — Platino en CE) tanto para la *Barra 1* como para la *Barra 2*.
2. A partir del modelado inverso que ajusta los datos a la ecuación 5, se obtuvieron los parámetros C_∞ , C_q , τ , α , para ambos términos Cole-Cole (los cuales se han mencionado previamente como *A* y *B*). Esto se realizó para ambas barras, de modo que todo este conjunto de parámetros fue obtenido para *Barra 1* y *Barra 2*.
3. En este caso concreto, se encontró que para la *Barra 1*, el término *A* encaja con un circuito tipo Debye (en este término Cole-Cole, se tiene $\alpha_A = 0$), de modo que no es necesario el modelado circuital del CPE, sino que basta con representarlo como una única resistencia en serie con un capacitor.
4. Se modelaron ambas barras (términos *A* y *B*) como las redes Cauer tipo 1 de la Figura 12 (excepto para el término Debye, que solo consiste en un RC).
5. Como ya se ha probado, al medir en la **Configuración 3** (*Barra 1* en WE — *Barra 2* en

CE), aparece una correlación no-clásica. Por lo tanto, se propone que el modelado circuital de la *Barra 1* se correlaciona con los elementos de la *Barra 2* como si las resistencias y capacitores de esta última aparecieran como elementos spooky en el circuito asociado a la *Barra 1* (es decir, de la forma enseñada en la Figura 14, en donde los elementos *fantasma* serían los elementos asociados a la *Barra 2* en el CE).

6. Ya que se desconoce el orden en que los elementos circuitales de la *Barra 2* se correlacionan con los de la *Barra 1*, se procede a realizar una búsqueda exhaustiva repasando todas las permutaciones posibles hasta encontrar la indicada capaz de reproducir el tiempo característico τ medido en la configuración correlacionada. Esto se representa visualmente en la Figura 15.

Figura 15.

Reordenamiento de elementos circuitales spooky para una de las ladders construidas.



Nota. Los elementos circuitales de color negro pertenecen a la *Barra 1* en el WE, y estos se mantienen fijos. Cada elemento spooky perteneciente a la *Barra 2* en el CE ha sido coloreado diferente para distinguirlo de los demás. En la parte superior de la figura se muestra el ordenamiento base, el cual no funciona para reproducir el τ experimental medido en la **Configuración 3**, por eso, este orden en el cual se correlacionan los spooky de la *Barra 2* con los elementos de la *Barra 1*, no es el correcto. El reordenamiento se muestra en la parte baja de la figura, y aquí, los elementos coloreados cambian de posiciones de forma tal que este nuevo orden sí reproduce el τ experimental, indicando que es este orden en el cual los elementos de la *Barra 2* en el CE se correlacionan con los elementos de la *Barra 1* en el WE. En el caso del término Debye con una única resistencia y capacitancia en la *Barra 1*, estas se correlacionan con una de las resistencias y capacitancias spooky de la *Barra 2*.

Para este caso, en las tablas (1) y (2) son presentados los valores de resistencias y capacitancias físicas pertenecientes al WE junto a los valores de resistencias y capacitancias spooky pertenecientes al CE con los cuales se encontró que se correlacionaron.

Tabla 1

Valores de resistencia y capacitancia del WE junto a aquellos spooky del CE con los cuales se correlacionaron. Esto es para el término A, que resultó ser un término Debye en la barra del WE.

Resistencia física (WE) [Ω]	Resistencia spooky (CE) correlacionada [Ω]
$R_{\text{Debye}} = 1.99317$	$R_3^{\text{spooky}} = 0.03586$
Capacitancia física (WE) [F]	Capacitancia spooky (CE) correlacionada [F]
$C_{\text{Debye}} = 0.64456$	$C_3^{\text{spooky}} = 4.40682$

Tabla 2

Valores de resistencias y capacitancias físicas (WE) y spooky (CE) que se correlacionaron entre sí para el término B.

Resistencia física (WE) [Ω]	Resistencia spooky (CE) correlacionada [Ω]
$R_0 = 0.00011406$	$R_0^{\text{spooky}} = 0.00006339$
$R_1 = 0.00124355$	$R_2^{\text{spooky}} = 0.00200388$
$R_2 = 0.00326946$	$R_5^{\text{spooky}} = 0.02310748$
$R_3 = 0.00655636$	$R_4^{\text{spooky}} = 0.00809268$
$R_4 = 0.01279301$	$R_1^{\text{spooky}} = 0.00074175$
Capacitancia física (WE) [F]	Capacitancia spooky (CE) correlacionada [F]
$C_1 = 1.56367245$	$C_5^{\text{spooky}} = 1.50316914$
$C_2 = 2.36269042$	$C_2^{\text{spooky}} = 0.56970699$
$C_3 = 3.16588849$	$C_3^{\text{spooky}} = 0.74716427$
$C_4 = 4.2523487$	$C_4^{\text{spooky}} = 0.98827212$
$C_5 = 6.5552427$	$C_1^{\text{spooky}} = 0.39419935$

7. Finalmente, tras encontrar el orden de correlacionamiento, se calculan los tiempos característicos τ_A y τ_B , los cuales son comparados con sus valores experimentales de la **Configuración 3** encontrados con el modelado inverso:

Tabla 3

Predicción de los tiempos característicos τ de los datos asociados a la Figura 9 a partir del modelo propuesto. Como puede notarse, la predicción del valor experimental es muy acertada.

	Valor experimental	Valor calculado	% Error
τ_A [s]	0.019358652	0.019811865	2.34 %
τ_B [s]	0.000428345	0.000428348	0.0007 %

Estos resultados indican que, partiendo únicamente de las mediciones individuales de cada barra y de los parámetros extraídos por el modelado inverso, existe un ordenamiento spooky (es decir, un emparejamiento entre elementos reales y elementos “spooky” que actúan como si provinieran del CE) que permite predecir los tiempos característicos observados cuando se mide la **Configuración 3** (Barra 1 en WE — Barra 2 en CE). En síntesis: sin haber medido nunca la configuración correlacionada, la información necesaria para reproducir la respuesta correlacionada ya está contenida en las respuestas individuales de las barras; mediante el emparejamiento adecuado de las redes discretas que aproximan a cada CPE, emergen los mismos τ que se obtienen experimentalmente en la configuración en la que aparece la correlación no-clásica.

Esto es algo llamativo porque contrasta con la expectativa clásica (según la cual la respuesta del WE, medida frente a RE, debería ser independiente de la naturaleza del CE) y sugiere que la estructura de cada electrodo porta trazas sobre cómo podría acoplarse con otro. Es una forma de conectar parámetros locales con la respuesta emergente del sistema correlacionado. No obstante, cabe decir que pueden existir múltiples redes discretas que aproximan casi el mismo CPE; la permutación que minimiza la métrica es una solución operativa, no la única físicamente posible.

3.3. Conclusiones del capítulo

En este capítulo se presentaron mediciones comparativas de EIS en configuraciones de dos y tres electrodos usando barras cilíndricas de TiO_2 recubiertas con *rGO*. Las pruebas incluyeron controles clásicos (CE = Pt y celda dummy), comprobaciones instrumentales (jaula de Faraday, verificación de aditividad entre dos y tres electrodos) y un modelado inverso Cole–Cole para extraer parámetros característicos de cada barra. Los términos no ideales (CPE) se discretizaron mediante redes tipo ladder siguiendo metodologías publicadas y se exploró cómo la información local de cada electrodo puede llegar a predecir la respuesta del sistema correlacionado no-clásicamente.

El resultado más relevante es que, al medir en la configuración de tres electrodos con *Barra 1* en WE y *Barra 2* en CE, la respuesta WE-RE difiere de la respuesta que produce la misma barra frente a Pt en CE. Estas discrepancias no desaparecen con controles (celda dummy) ni se explican por la suma aditiva de impedancias individuales; es decir, no se trata de un simple efecto aditivo ni de un artefacto trivial de instrumentación. Bajo las comprobaciones realizadas y teniendo presente cómo opera un potenciostato (RE como sensor sin paso apreciable de corriente, CE suministrando corriente y midiendo únicamente entre WE-RE), las observaciones son consistentes con la existencia de un acoplamiento adicional que hace “visible” desde el WE cierta contribución propia del CE.

Por esta razón, si la medida WE-RE muestra contenido procedente del CE, y si el diseño y controles instrumentales excluyen vías clásicas de acoplamiento que expliquen dicha aparición,

la interpretación de los datos es que existe una correlación no-clásica entre electrodos en las condiciones estudiadas. Esta afirmación no equivale a probar un tipo concreto de correlación (p. ej. entrelazamiento cuántico); significa, en cambio, que la observación no puede ser racionalizada por los mecanismos clásicos controlados en este trabajo y por el funcionamiento del potencióstato.

El modelo propuesto aportó soporte a esta conclusión. A partir de las EIS individuales se construyeron ladders que aproximan los CPE y, mediante la introducción de elementos *spooky* correlacionados, se logró predecir los tiempos característicos τ observados en la configuración correlacionada no-clásicamente con gran precisión. Esto muestra que la información necesaria para reproducir la respuesta anómala ya está contenida en las respuestas locales y que un modelo efectivo con términos correlacionados podría reconstruir la correlación observada, reforzando la consistencia interna de la interpretación.

No obstante, es importante subrayar limitaciones: la reproducibilidad cuantitativa todavía es imperfecta (la tendencia cualitativa apareció en las 18 barras ensayadas, pero las magnitudes absolutas —capacitancias, amplitud del semicírculo, valores de τ — varían entre muestras) posiblemente a causa de heterogeneidades en el protocolo de preparación. Además, la discretización CPE \rightarrow ladder y el emparejamiento de elementos no son únicos; la permutación adoptada es una solución operativa que reproduce los τ experimentales pero no constituye la única red física posible.

4. Efecto de la Disponibilidad de Portadores de Carga Sobre la Correlación No-Clásica

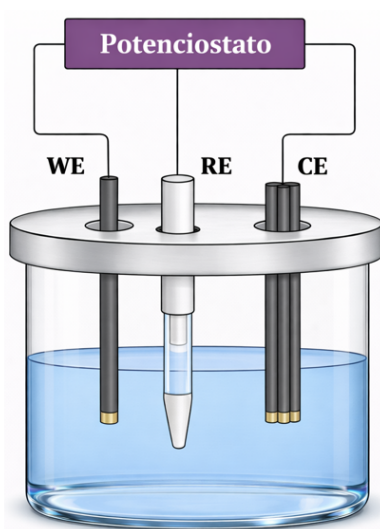
En este capítulo se explora sucintamente cuál es el papel de los portadores de carga en la correlación no-clásica manifestada en el sistema estudiado. El objetivo de estas pruebas fue determinar si y cómo la magnitud y la naturaleza de la correlación entre electrodos dependen de la disponibilidad superficial de portadores capaces de participar en la correlación entre WE y CE. Para esto, se asumió que el sistema preparado tiene portadores de carga en la superficie expuesta en la solución electrolítica; sin embargo, como no se sabe si la correlación no-clásica ocurre entre parte o toda la barra, se optó por cambiar el número de portadores modificando el número de barras. Con ello se garantiza que, aun cuando la correlación no-clásica involucre a los portadores de toda la superficie de la barra, la introducción de nuevas barras modifica la disponibilidad de portadores que puedan correlacionarse.

4.1. Métodos y materiales

Las pruebas describen series de mediciones de EIS mantenidas en las mismas condiciones experimentales que en el capítulo anterior y ejecutadas con la misma metodología. Se parte de la **Configuración 3** descrita en la sección 3.1.2, en donde *Barra 1* y *Barra 2* son electrodos cilíndricos de TiO_2 con una película de *rGO* sobre la base. En cada paso se mantuvo idéntica la barra que funge como WE y el RE (Ag/AgCl) como referencia. Entonces, se realizó una serie de ensayos en donde se aumentó el número de barras dispuestas en el CE para ir incrementando así la disponibilidad de portadores de carga, como es mostrado en la Figura 16:

Figura 16.

Configuración de tres electrodos en donde se aumenta el número de barras de $TiO_2 + rGO$ del CE, de manera que se incrementa el número de portadores de carga presentes en el CE. En esta figura de ejemplo, se encuentran dispuestas tres barras en el CE.



Para comparación, se realizaron mediciones de EIS por cada barra agregada al CE hasta un total de 3 barras. En resumen, las mediciones efectuadas fueron las siguientes:

- **Medición 1:** Barra WE — Platino CE (**Configuración 1** mostrada en la Figura 7a).
- **Medición 2:** Barra WE — 1 Barra CE (**Configuración 3** mostrada en la Figura 7c).
- **Medición 3:** Barra WE — 2 Barras CE (**Configuración 3** con 2 barras en el CE).
- **Medición 4:** Barra WE — 3 Barras CE (**Configuración 3** con 3 barras en el CE).

Si se asume que las correlaciones no-clásicas dependen del número de portadores de carga superficial disponibles para correlacionarse entre los electrodos, entonces al añadir más barras —y, por tanto, aumentar la densidad de portadores en el CE— cabe esperar que dichas correlaciones se debiliten, mientras el CE se comporta cada vez más como un elemento clásico. La firma buscada es un espectro de capacitancia que se aproxima cada vez más al medido para la barra de $TiO_2 + rGO$ que se encuentra en el WE en **Configuración 1** (sin correlación no-clásica con el CE).

4.2. Resultados y discusión

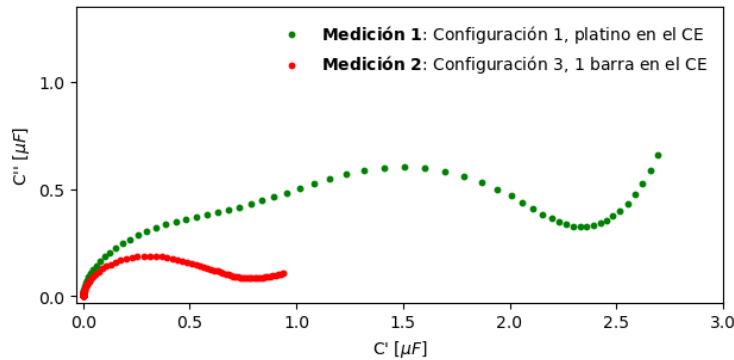
El objetivo experimental fue claro: comprobar si aumentar la disponibilidad de portadores en el CE modifica la firma de la correlación no-clásica. Los criterios observacionales complementarios empleados fueron:

- **Convergencia de amplitudes y forma del diagrama de Nyquist:** comparación entre la respuesta WE-RE obtenida con un CE compuesto por $n = 1, 2, 3$ barras y la respuesta WE-RE medida utilizando un CE de platino, considerada como referencia clásica. En otras palabras, se compara la *Medición 1* con el resto de las mediciones.
- **Evolución de tiempos característicos τ :** seguimiento de los τ extraídos por modelado inverso de Cole–Cole para detectar variaciones sistemáticas al incrementar el número de barras en el CE.

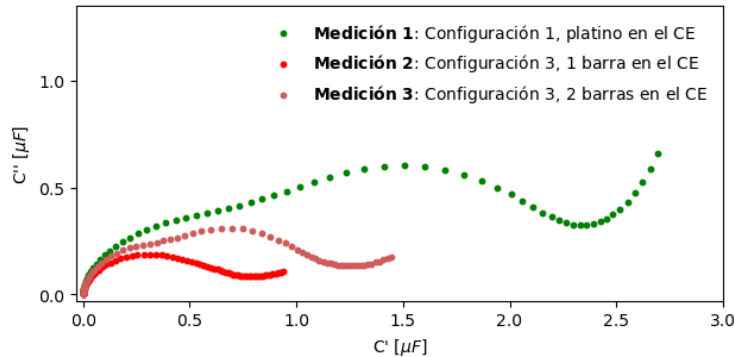
En la Figura (17) se presentan las curvas de Nyquist de capacitancia correspondientes a las cuatro mediciones descritas previamente, obtenidas para uno de los grupos de barras analizados. Se evidencia nuevamente que, al medir en **Configuración 3**, otra vez se obtienen correlaciones no-clásicas, tal y como fue discutido en el capítulo anterior. Por otra parte, la lectura visual indica una tendencia clara: conforme se añaden barras al CE —es decir, conforme se incrementa la densidad de portadores disponibles para correlacionarse— la respuesta del WE se aproxima progresivamente a la observada en la medición de la **Configuración 1: BarraWE — PlatinoCE**.

Figura 17.

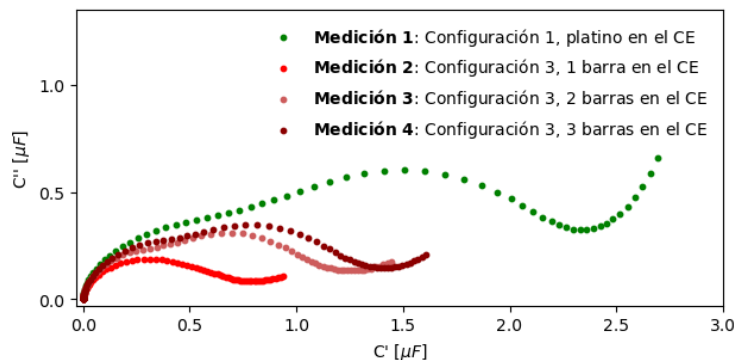
Variaciones en diagramas de Nyquist al aumentar el número de portadores disponibles para la correlación no-clásica. A la derecha se muestran los montajes correspondientes a las curvas que exhiben correlaciones no-clásicas. Se evidencia que un aumento de portadores de carga en el CE hace que las curvas correspondientes con cada vez más barras en el CE tiendan a acercarse a la curva verde, que corresponde con el sistema en donde se dispone de platino como CE, el cual es un electrodo de naturaleza clásica que cuenta con una muy alta densidad de portadores.



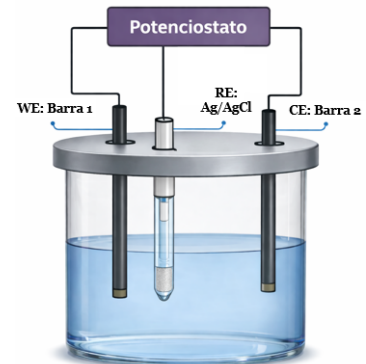
(a) Diagrama de Nyquist de capacitancia en donde se observa en rojo el efecto de la correlación no-clásica medido en Configuración 3 con una barra de $\text{TiO}_2 + \text{rGO}$ en el CE.



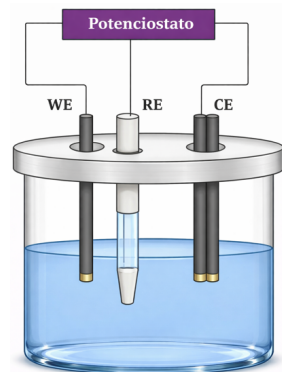
(b) Diagramas de Nyquist de capacitancia en donde se observa cómo cambia la correlación no-clásica al disponer de dos barras de $\text{TiO}_2 + \text{rGO}$ en el CE (Medición 3).



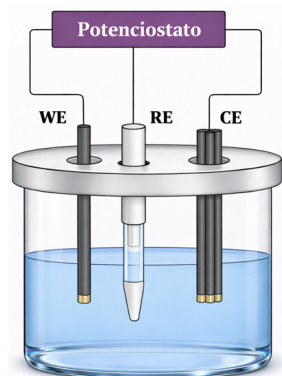
(c) Diagramas de Nyquist de capacitancia en donde se añade la curva correspondiente con incrementar a tres el número de barras en el CE (Medición 4).



(d) Configuración 3 con una barra dispuesta en el CE (Medición 2).



(e) Configuración 3 con dos barras dispuestas en el CE (Medición 3).



(f) Configuración 3 con tres barras dispuestas en el CE (Medición 4).

Estos resultados exponen lo siguiente:

- **Convergencia de amplitudes:** Al aumentar el número de barras en el CE ($1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$), las curvas de Nyquist correspondientes a la medición WE-RE tienden progresivamente a acercarse a la curva con platino en el CE correspondiente con la **Configuración 1**. Esto es algo que se aprecia con claridad en la Figura (17), pues la forma general de la semicircunferencia se mantiene mientras que la amplitud de la capacitancia se aproxima a la del caso Pt cuando el CE adquiere más barras.
- **Variaciones en τ :** En este caso y como es posible visualizar en la Tabla 4, los resultados son menos concluyentes. La evolución de los tiempos característicos τ extraídos por Cole–Cole no muestra una tendencia tan nítida ni uniforme como la de las amplitudes. En unas mediciones puede observarse un ligero aumento de τ al agregar barras, tendiendo a aproximarse al valor asociado al caso Pt; pero en otras mediciones no hay un cambio consistente.

Tabla 4

Variaciones de τ al aumentar el número de barras de $TiO_2 + rGO$ en el CE.

Medición	τ_A [s]	τ_B [s]
Medición 1: Barra WE — Platino CE	0.00960704	0.00026298
Medición 2: Barra WE — 1 Barra CE	0.00415468	0.00019779
Medición 3: Barra WE — 2 Barras CE	0.00180264	0.00010389
Medición 4: Barra WE — 3 Barras CE	0.00211264	0.00012177

En resumen; la convergencia de amplitudes es clara, mientras que, aunque las variaciones de τ son efectivamente detectadas, estas son menos sólidas y necesitan de mayor estadística para ser cuantificada con confianza. Aun con ello, este comportamiento es coherente con la hipótesis planteada, según la cual las correlaciones no-clásicas detectadas en los sistemas de tres electrodos con barras tanto en el WE como en el CE dependen fuertemente del número de portadores disponibles en la superficie del contraelectrodo.

Por otra parte y como información extra, un experimento complementario realizado por un grupo colaborador en Brasil cuyos resultados aún no han sido publicados, aporta información relevante: variando la superficie sumergida de una barra en el electrolito no se observó cambio significativo en la amplitud, en la forma de la curva de capacitancia ni en los τ . Esto sugiere que la correlación no depende de la fracción de área inmersa en el electrolito, apoyando la interpretación de que la correlación está mediada por los portadores de carga presentes en la superficie total del electrodo mientras que la solución electrolítica actúa esencialmente como cierre del circuito. En otras palabras: la firma de correlación parece estar ligada a las propiedades electrónicas de la superficie global del electrodo, no únicamente al área efectiva inmersa.

Con todo ello, los resultados permiten afirmar que el CE compuesto por una única barra $TiO_2 + rGO$ (**Configuración 3**) posee un número limitado de portadores capaces de participar en la correlación; en cambio, al añadir barras adicionales, la densidad total de portadores aumenta, actuando como un electrodo más “metálico”, el cual cuenta con una muy alta densidad de porta-

dores de carga. Cuando el CE tiene baja disponibilidad de portadores se observa una firma clara de correlación; pero al aumentar la densidad de portadores (2–3 barras) la respuesta medida en WE converge hacia la respuesta clásica observada en la **Configuración 1**, cuando el CE es de platino, caso en el cual las correlaciones no-clásicas no son detectadas. El hecho de que las variaciones en τ no sean todavía concluyentes sugiere que tal vez la correlación podría modificar otras magnitudes como la capacitancia efectiva o la amplitud del semicírculo antes que las escalas temporales dominantes. Además, el modelado con ladders y elementos *spooky* del capítulo anterior sugiere que no basta la cantidad de portadores; sino que podría existir una estructura en cómo se correlacionan que cambia con la densidad de portadores, de modo que la correlación no es simplemente más o menos fuerte, sino que podrían existir patrones internos de correlación más complejos que quizás sigan reglas de acoplamiento no triviales.

4.3. Conclusiones del capítulo

Las mediciones efectuadas muestran consistentemente que la disponibilidad de portadores de carga en el CE modula la manifestación de la correlación no-clásica observada en la configuración de tres electrodos con barras tanto en WE como en CE. Cuando el CE está compuesto por una única barra de $TiO_2 + rGO$, la firma atribuida a la correlación no-clásica es clara; al añadir una segunda y una tercera barra, la señal medida en WE-RE evoluciona de modo que las amplitudes en los diagramas de Nyquist convergen progresivamente hacia la respuesta clásica con contraelectrodo de platino. En otras palabras, el resultado clave es la evidencia de que la densidad de portadores en el contraelectrodo modifica la manifestación de la correlación no-clásica.

Además, teniendo en cuenta el hallazgo complementario aportado por un grupo colaborador —en el cual se encuentra que variar la fracción de área sumergida de una barra no modifica la forma, ni la amplitud de la respuesta, ni los τ —, se sugiere que la correlación está ligada a los portadores de la superficie total del electrodo. Este resultado apoya la idea de que la densidad electrónica superficial es la variable relevante para el efecto observado. También, dado el modelo presentado en el capítulo anterior (ladders y elementos “spooky”), es razonable pensar que la densidad de portadores no sólo atenúa la correlación no-clásica, sino que puede alterar la forma en que se organizan internamente las contribuciones que dan lugar a tal correlación.

Por otra parte, la evolución de las escalas temporales (los τ extraídos por Cole–Cole) resulta más débil e inconsistente en la estadística disponible con las pruebas efectuadas. Por ello, los cambios en τ requieren de un mayor estudio para obtener conclusiones firmes al respecto; en cambio, la convergencia en amplitud es robusta dentro de los grupos medidos.

5. Conclusiones Generales

Este trabajo abordó la verificación instrumental necesaria para medir con EIS en configuraciones de dos y tres electrodos, y la búsqueda de señales de correlación no-clásica entre electrodos fabricados con TiO_2 recubiertos de rGO . En primer lugar se verificó rigurosamente el funcionamiento del potencióstato para EIS: con el RE posicionado correctamente, señales de pequeña amplitud AC y controles adecuados, la respuesta medida refleja la rama WE-RE, sirviendo CE únicamente como suministrador de corriente. La identificación de los parámetros característicos de la respuesta (R_∞ , R_s , ΔR y la condición $\omega\tau = 1$), sirvió como garantía de que las señales observadas en las pruebas electroquímicas proceden de la física de los electrodos y no de artefactos instrumentales.

Sobre esa base instrumental se realizaron mediciones comparativas de EIS en configuraciones de dos y tres electrodos. El hallazgo más relevante es que, en condiciones controladas, la respuesta medida entre WE y RE cuando el CE es otra barra de $TiO_2 + rGO$ difiere sistemáticamente de la respuesta de la misma barra en el WE medida frente a un electrodo de platino en el CE. Bajo las hipótesis, controles instrumentales y comprobaciones realizadas en el presente trabajo, la interpretación más consistente es que aparece un acoplamiento adicional (una correlación no-clásica) que hace “visible” desde el WE una contribución asociada al CE. Esta conclusión indica que la observación no se racionaliza por mecanismos clásicos, pero no pretende identificar de forma categórica el mecanismo mediante el cual ocurre la correlación no-clásica (por ejemplo, no

puede afirmarse que la correlación no-clásica se deba a entrelazamiento cuántico).

El enfoque del modelado aportó consistencia y poder predictivo a la observación. A partir de las EIS individuales y el modelado inverso Cole-Cole, se construyeron redes discretas (ladders) que aproximan los CPE y, mediante la introducción de elementos correlacionados (bautizados como elementos “spooky”), se consiguió reproducir con buena precisión los tiempos característicos τ observados en la configuración que exhibe una correlación no-clásica. Que la información contenida en las respuestas locales permita reconstruir la respuesta correlacionada mediante un emparejamiento adecuado refuerza la coherencia interna del resultado y proporciona una herramienta para estudiar cómo pueden emerger respuestas correlacionadas a partir de propiedades locales. Aun así, conviene tener en cuenta que la representación mediante ladders y permutaciones no es única y constituye un modelo efectivo explicativo más que la demostración de un mecanismo físico definitivo.

El estudio de la dependencia con la disponibilidad de portadores en el CE constituye la segunda contribución central. Los resultados muestran que al aumentar la densidad superficial de portadores en el contraelectrodo (añadiendo barras) la firma de la anomalía no-clásica se atenúa, pues las amplitudes en los diagramas de Nyquist convergen progresivamente hacia la respuesta clásica con $CE = Pt$. Este resultado es importante porque establece que sí importa la densidad de portadores: es una variable que modifica la manifestación de la correlación no-clásica. Además, se concluye que la correlación depende de la electrónica de la superficie total del electrodo y no

meramente del área inmersa en la solución electrolítica. En contraste, la evidencia de cambios sistemáticos en los tiempos característicos τ es todavía débil y requiere mayor estadística para extraer conclusiones firmes.

Por último, es preciso subrayar las limitaciones prácticas: la reproducibilidad cuantitativa entre barras no es perfecta (las magnitudes absolutas —capacitancias, amplitud del semicírculo, valores de τ — varían entre muestras dentro de un determinado rango) probablemente a causa de heterogeneidades en la preparación del *rGO* y en la electrodeposición. Asimismo, la identificación de redes discretas que reproduzcan CPE admite múltiples soluciones y el emparejamiento adoptado es operativamente útil pero no único. Por ello, aunque la evidencia conseguida sobre correlaciones no-clásicas en este sistema es sólida, aún se requieren estudios adicionales y controles más especializados.

5.1. Recomendaciones para trabajos futuros

Como continuación de este trabajo, sería conveniente fortalecer el diseño experimental mediante controles electroquímicos adicionales y una caracterización más detallada de la superficie activa de los electrodos. En primer lugar, resulta recomendable emplear electrodos de disco en lugar de barras cilíndricas, ya que esta geometría define con mayor precisión el área expuesta al electrolito, reduce la posible infiltración de solución por bordes o uniones entre el metal y el recubrimiento aislante, y favorece una distribución de corriente más uniforme sobre la superficie activa. Esto permitiría mejorar la reproducibilidad y facilitaría una interpretación más limpia de las respuestas de impedancia y capacitancia.

En segundo lugar, sería útil complementar la preparación del recubrimiento de *rGO* con técnicas de caracterización superficial, como microscopía electrónica o espectroscopía Raman, con el fin de asegurar una cobertura más homogénea y una variación menor entre muestras. Esto permitiría correlacionar de manera más precisa la respuesta electroquímica con las propiedades reales del electrodo.

Finalmente, convendría incorporar controles electroquímicos más estrictos, tales como el uso sistemático de contraelectrodos metálicos inertes, pruebas con celdas dummy, intercambios de electrodos y análisis de reproducibilidad entre múltiples muestras y sesiones experimentales. Estos controles permitirían delimitar con mayor precisión el papel de la heterogeneidad interfacial

y contribuirían a evaluar con mayor solidez la presencia de correlaciones no-clásicas en celdas electroquímicas.

Referencias Bibliográficas

- [1] Kavan Modi, Aharon Brodutch, Hugo Cable, Tomasz Paterek y Vlatko Vedral. “The classical-quantum boundary for correlations: Discord and related measures”. En: *Rev. Mod. Phys.* 84 (4 noviembre de 2012), pp. 1655-1707. DOI: 10.1103/RevModPhys.84.1655. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.84.1655>.
- [2] David A. Miranda, Edgar F. Pinzón y Paulo R. Bueno. *Quantum Electrodynamics in an Electrolyte Medium Driving Entanglement Between Graphene Sheets*. 2024. arXiv: 2410.11928 [physics.gen-ph]. URL: <https://arxiv.org/abs/2410.11928>.
- [3] G. Adesso, T. Bromley y M. Cianciaruso. “Measures and applications of quantum correlations”. En: *Journal of Physics A: Mathematical and Theoretical* 49 (2016). DOI: 10.1088/1751-8113/49/47/473001.
- [4] L. Bertel, D. Miranda y J. García-Martín. “Nanostructured Titanium Dioxide Surfaces for Electrochemical Biosensing”. En: *Sensors (Basel, Switzerland)* 21 (2021). DOI: 10.3390/s21186167.
- [5] J. Levy. “Correlated nanoelectronics and the second quantum revolution”. En: *APL Materials* (2022). DOI: 10.1063/5.0111221.
- [6] C. Altuzarra, A. Lyons, G. Yuan, C. Simpson, T. Roger, J. Ben-Benjamin y D. Faccio. “Imaging of polarization-sensitive metasurfaces with quantum entanglement”. En: *Physical Review A* (2019). DOI: 10.1103/physreva.99.020101.

- [7] Jihua Zhang, Jinyong Ma, M. Parry, M. Cai, R. Camacho-Morales, Lei Xu, D. Neshev y A. Sukhorukov. “Spatially entangled photon pairs from lithium niobate nonlocal metasurfaces”. En: *Science Advances* 8 (2022). DOI: 10.1126/sciadv.abq4240.
- [8] A. Solntsev, G. Agarwal y Y. Kivshar. “Metasurfaces for quantum photonics”. En: *Nature Photonics* 15 (2020), pp. 327-336. DOI: 10.1038/s41566-021-00793-z.
- [9] Shangshang Wang, Jianbo Zhang, O. Gharbi, V. Vivier, Ming Gao y M. Orazem. “Electrochemical impedance spectroscopy”. En: *Nature Reviews Methods Primers* 1 (2021). DOI: 10.1038/s43586-021-00039-w.
- [10] D. Snizhko, Y. Zholudov, A. Kukoba y G. Xu. “Potentiostat design keys for analytical applications”. En: *Journal of Electroanalytical Chemistry* (2023). DOI: 10.1016/j.jelechem.2023.117380.
- [11] Petr Vanýsek, Hadi Tavassol y Kate-Leigh Pilson. “The Role of the Reference and Counter Electrodes in Electrochemical Impedance Measurement”. En: *ECS Meeting Abstracts* MA2013-02.48 (octubre de 2013), pp. 2684-2684. ISSN: 2151-2043. DOI: 10.1149/ma2013-02/48/2684. URL: <http://dx.doi.org/10.1149/ma2013-02/48/2684>.
- [12] Jessica Roscher y R. Holze. “Reference Electrodes”. En: *Encyclopedia* (2023). DOI: 10.31399/asm.hb.v13b.a0003799.
- [13] Angel A J Torriero. “Comments and Protocols for the Construction and Calibration of Ag AgCl Reference Electrodes”. En: *International Journal of Biochemistry & Physiology* (2023). DOI: 10.23880/ijbp-16000219.

- [14] A. Lazanas y M. Prodromidis. “Electrochemical Impedance Spectroscopy—A Tutorial”. En: *ACS Measurement Science Au* 3 (2023), pp. 162-193. DOI: 10.1021/acsmeasuresciau.2c00070.
- [15] Hend S. Magar, Rabeay Y. A. Hassan y A. Mulchandani. “Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS): Principles, Construction, and Biosensing Applications”. En: *Sensors (Basel, Switzerland)* 21 (2021). DOI: 10.3390/s21196578.
- [16] Jun Huang, Zhe Li, B. Liaw y Jianbo Zhang. “Graphical analysis of electrochemical impedance spectroscopy data in Bode and Nyquist representations”. En: *Journal of Power Sources* 309 (2016), pp. 82-98. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2016.01.073.
- [17] Will Clarke, G. Richardson y Petra Cameron. “Understanding the Full Zoo of Perovskite Solar Cell Impedance Spectra with the Standard Drift-Diffusion Model”. En: *Advanced Energy Materials* 14 (2024). DOI: 10.1002/aenm.202400955.
- [18] Nadia O. Laschuk, E. Easton y Olena V. Zenkina. “Reducing the resistance for the use of electrochemical impedance spectroscopy analysis in materials chemistry”. En: *RSC Advances* 11 (2021), pp. 27925-27936. DOI: 10.1039/d1ra03785d.
- [19] Shaohua Shen, Jie Chen, Meng Wang, Xia Sheng, Xiangyan Chen, Xinjian Feng y S. Mao. “Titanium dioxide nanostructures for photoelectrochemical applications”. En: *Progress in Materials Science* (2018). DOI: 10.1016/j.pmatsci.2018.07.006.
- [20] T. Berger, D. Monllor-Satoca, M. Jankulovska, T. Lana-Villarreal y R. Gómez. “The electrochemistry of nanostructured titanium dioxide electrodes.” En: *Chemphyschem : a Euro-*

- pean journal of chemical physics and physical chemistry* 13 12 (2012), pp. 2824-75. DOI: 10.1002/cphc.201200073.
- [21] Jianzhong Wu. “Understanding the Electric Double-Layer Structure, Capacitance, and Charging Dynamics”. En: *Chemical Reviews* 122.12 (2022). PMID: 35594506, pp. 10821-10859. DOI: 10.1021/acs.chemrev.2c00097. eprint: <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.2c00097>. URL: <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.2c00097>.
- [22] Serge Luryi. “Quantum Capacitance Device”. En: *Applied Physics Letters* 52 (1988), pp. 501-503. DOI: 10.1063/1.99649.
- [23] J. Bisquert. *Nanostructured Energy Devices*. Universitat Jaume I, Castelló, Spain: CRC Press, 2015.
- [24] D. Leibfried, E. Knill, S. Seidelin, J. Britton, R. B. Blakestad, J. Chiaverini, D. B. Hume, W. M. Itano, J. D. Jost, C. Langer, R. Ozeri, R. Reichle y D. J. Wineland. “Creation of a six-atom ‘Schrödinger cat’ state”. En: *Nature* 438 (2005), pp. 639-642. DOI: 10.1038/nature04251.
- [25] H. Häffner, W. Hänsel, C. Roos et al. “Scalable multiparticle entanglement of trapped ions”. En: *Nature* 438 (2005), pp. 643-646. DOI: 10.1038/nature04279.
- [26] M. Riebe, T. Monz, K. Kim et al. “Deterministic entanglement swapping with an ion-trap quantum computer”. En: *Nature Physics* 4 (2008), pp. 839-842. DOI: 10.1038/nphys1107.

- [27] M. Bock, P. Eich, S. Kucera et al. “*High-fidelity entanglement between a trapped ion and a telecom photon via quantum frequency conversion*”. En: *Nature Communications* 9 (2018), p. 1998. DOI: 10.1038/s41467-018-04341-2.
- [28] P. Kobel, M. Breyer y M. Köhl. “*Deterministic spin-photon entanglement from a trapped ion in a fiber Fabry–Perot cavity*”. En: *npj Quantum Information* 7 (2021), p. 6. DOI: 10.1038/s41534-020-00338-2.
- [29] J. R. Schaibley, A. P. Burgers, G. A. McCracken, L.-M. Duan, P. R. Berman, D. G. Steel, A. S. Bracker, D. Gammon y L. J. Sham. “*Demonstration of Quantum Entanglement between a Single Electron Spin Confined to an InAs Quantum Dot and a Photon*”. En: *Phys. Rev. Lett.* 110 (16 abril de 2013), p. 167401. DOI: 10.1103/PhysRevLett.110.167401. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.110.167401>.
- [30] A. S. Rab, E. Polino, Z. X. Man, A. Tavakoli, M. S. Kim, M. Żukowski, F. Sciarrino, Y. Xia y Y. Chen. “*Entanglement of photons in their dual wave-particle nature*”. En: *Nature Communications* 8 (2017), p. 915. DOI: 10.1038/s41467-017-01058-6.
- [31] K. F. Huang, Y. Ronen, R. Mélin et al. “*Evidence for 4e charge of Cooper quartets in a biased multi-terminal graphene-based Josephson junction*”. En: *Nature Communications* 13 (2022), p. 3032. DOI: 10.1038/s41467-022-30732-7.
- [32] Jonas Maziero, T. Werlang, F. Fanchini, L. Céleri y R. Serra. “*System-reservoir dynamics of quantum and classical correlations*”. En: *Physical Review A* 81 (2009), p. 022116. DOI: 10.1103/physreva.81.022116.

- [33] S. V. Mousavi. “Quantum correlations under environmental decoherence”. En: *The European Physical Journal Plus* 139 (2024). DOI: 10.1140/epjp/s13360-024-05894-6.
- [34] Samuel Marquez Gonzalez. “Exploring the Interplay Between Quantum Entanglement and Decoherence”. En: (2025).
- [35] Meijiao Wang y Yunjie Xia. “Protecting Qutrit-Qutrit Entanglement Under the Generalized Amplitude Decoherence of the Finite Temperature”. En: *International Journal of Theoretical Physics* 58 (2019), pp. 2033-2042. DOI: 10.1007/s10773-019-04097-5.
- [36] S. V. Mousavi. “Dynamics of quantum correlations within the double Caldeira-Leggett formalism”. En: *The European Physical Journal Plus* 140 (2025). DOI: 10.1140/epjp/s13360-025-07100-7.
- [37] C. Filgueiras, Onofre Rojas y M. Rojas. “Thermal Entanglement and Correlated Coherence in Two Coupled Double Quantum Dots Systems”. En: *Annalen der Physik* 532 (2020). DOI: 10.1002/andp.202000207.
- [38] He Wang, Liufang Xu y Jin Wang. “Quantum correlations of a two-qubit system and the Aubry-André chain in bosonic environments”. En: *Physical Review A* (2022). DOI: 10.1103/physreva.106.052404.
- [39] M. R. Pourkarimi, S. Haddadi, M. Nashaat, K. Kulikov y Y. Shukrinov. “Thermal local quantum uncertainty in a two-qubit-superconducting system under decoherence”. En: *Alexandria Engineering Journal* (2023). DOI: 10.1016/j.aej.2023.10.035.

- [40] C. Jarzynski, H. Quan y Saar Rahav. “Quantum-Classical Correspondence Principle for Work Distributions”. En: *Physical Review X* 5 (2015), p. 031038. DOI: [10.1103/physrevx.5.031038](https://doi.org/10.1103/physrevx.5.031038).
- [41] Arkady Fedorov, P. Macha, A. Feofanov, C. Harmans y J. Mooij. “Tuned transition from quantum to classical for macroscopic quantum states.” En: *Physical review letters* 106 17 (2010), p. 170404. DOI: [10.1103/physrevlett.106.170404](https://doi.org/10.1103/physrevlett.106.170404).
- [42] Tan Van Vu y Yoshihiko Hasegawa. “Lower Bound on Irreversibility in Thermal Relaxation of Open Quantum Systems.” En: *Physical review letters* 127 19 (2021), p. 190601. DOI: [10.1103/physrevlett.127.190601](https://doi.org/10.1103/physrevlett.127.190601).
- [43] P. Reimann. “Typical fast thermalization processes in closed many-body systems”. En: *Nature Communications* 7 (2016). DOI: [10.1038/ncomms10821](https://doi.org/10.1038/ncomms10821).
- [44] Takashi Mori, Tomotaka Kuwahara y Keiji Saito. “Rigorous Bound on Energy Absorption and Generic Relaxation in Periodically Driven Quantum Systems.” En: *Physical review letters* 116 12 (2015), p. 120401. DOI: [10.1103/physrevlett.116.120401](https://doi.org/10.1103/physrevlett.116.120401).
- [45] Hiroki Oshiyama, S. Suzuki y N. Shibata. “Classical Simulation and Theory of Quantum Annealing in a Thermal Environment.” En: *Physical review letters* 128 17 (2021), p. 170502. DOI: [10.1103/physrevlett.128.170502](https://doi.org/10.1103/physrevlett.128.170502).
- [46] D. Rossini y E. Vicari. “Coherent and dissipative dynamics at quantum phase transitions”. En: *Physics Reports* (2021). DOI: [10.1016/j.physrep.2021.08.003](https://doi.org/10.1016/j.physrep.2021.08.003).

- [47] G. Landi, D. Poletti y G. Schaller. “Nonequilibrium boundary-driven quantum systems: Models, methods, and properties”. En: *Reviews of Modern Physics* (2021). DOI: 10.1103/revmodphys.94.045006.
- [48] Fernando Galve, Leonardo A. Pachón y David Zueco. “Bringing Entanglement to the High Temperature Limit”. En: *Phys. Rev. Lett.* 105 (18 octubre de 2010), p. 180501. DOI: 10.1103/PhysRevLett.105.180501. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.105.180501>.
- [49] Kuheli Panja, Victor Samuel A, Vivek N y K. Ramar. “Surface Coating of Nickel-Titanium (Ni-Ti) Pediatric Rotary File Using Graphene Oxide: A Scanning Electron Microscopy Analysis”. En: *Cureus* 16 (2024). DOI: 10.7759/cureus.66632.
- [50] M. Sandhya, D. Ramasamy, K. Sudhakar, K. Kadirgama y W. Harun. “Ultrasonication an intensifying tool for preparation of stable nanofluids and study the time influence on distinct properties of graphene nanofluids – A systematic overview”. En: *Ultrasonics Sonochemistry* 73 (2021). DOI: 10.1016/j.ultsonch.2021.105479.
- [51] Arash Mazinani, J. Nine, R. Chiesa, G. Candiani, P. Tarsini, T. Tung y D. Losic. “Graphene oxide (GO) decorated on multi-structured porous titania fabricated by plasma electrolytic oxidation (PEO) for enhanced antibacterial performance”. En: *Materials & Design* (2021). DOI: 10.1016/j.matdes.2020.109443.
- [52] Filip Maciąg, T. Moskalewicz, K. Kowalski, A. Łukaszczyk, Z. Hadzhieva y A. Boccaccini. “The Effect of Electrophoretic Deposition Parameters on the Microstructure and Adhe-

sion of Zein Coatings to Titanium Substrates”. En: *Materials* 14 (2021). DOI: 10.3390/ma14020312.

- [53] Pipat Prommee, Peradol Pienpichayapong, Narongsak Manositthichai y Natapong Wongprommoon. “OTA-based tunable fractional-order devices for biomedical engineering”. En: *AEU - International Journal of Electronics and Communications* 128 (2021), p. 153520. ISSN: 1434-8411. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.aeue.2020.153520>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1434841120321750>.