スピン 1/2

角運動量演算子の例としてスピン 1/2 の場合を見ていきます。「角運動量演算子」と「角運動量の合成」の結果を使っています。
スピン 1/2 での基本的な関係を導出しているだけです。

角運動量演算子 $\boldsymbol{J}=(J_1,J_2,J_3)$ は

$$[J_a,J_b]=i\hbar\epsilon_{abc}J_c$$

という交換関係に従うエルミート演算子です。ϵ_{abc} はレヴィ・チビタ記号です ($\epsilon_{123}=+1$)。このとき、$\boldsymbol{J}$ の固有状態と固有値は

$$\boldsymbol{J}^2|j,m\rangle=\hbar^2 j(j+1)|j,m\rangle\ ,\ J_3|j,m\rangle=\hbar m|j,m\rangle$$
$$\langle j,m|j',m'\rangle=\delta_{jj'}\delta_{mm'}$$
$$j=0,\frac{1}{2},1,\frac{3}{2},2,\dots\ ,\ m=-j,-j+1,\dots,j-1,j$$

と与えられます。J_3 を $\boldsymbol{J}^2$ と同時固有状態を持つとしています。j を 1/2 とした場合を見ていきます。j が半整数になるのはスピン角運動量演算子のときで、1/2 の粒子はスピン 1/2 を持つと言われます。スピン角運動量は単にスピン、スピン角運動量演算子はスピン演算子と言っていきます。
J_1^2,J_2^2 と J_3 の交換関係は

$$[J_1^2,J_3]=J_1[J_1,J_3]+[J_1,J_3]J_1=-i\hbar J_1J_2-i\hbar J_2J_1$$
$$[J_2^2,J_3]=J_2[J_2,J_3]+[J_2,J_3]J_2=i\hbar J_2J_1+i\hbar J_1J_2$$

なので、$[J_1^2+J_2^2,J_3]=0$ です。
$j=1/2$ とするので、m は

$$m=+\frac{1}{2},-\frac{1}{2}$$

という 2 つだけになり、固有状態と固有値は

$$\boldsymbol{J}^2|j=\frac{1}{2},m=\pm\frac{1}{2}\rangle=\frac{3}{4}\hbar^2|j=\frac{1}{2},m=\pm\frac{1}{2}\rangle$$
$$J_3|j=\frac{1}{2},m=\frac{1}{2}\rangle=\frac{\hbar}{2}|j=\frac{1}{2},m=\frac{1}{2}\rangle\ ,\ J_3|j=\frac{1}{2},m=-\frac{1}{2}\rangle=-\frac{\hbar}{2}|j=\frac{1}{2},m=-\frac{1}{2}\rangle$$

このようにスピン 1/2 と言った時、J_3 の固有値は $\pm\hbar/2$ となります。このときの状態は J_3 の固有状態なので、スピンの向きが第三成分方向である状態と言われます (例えば、xyz 平面で言えばスピンが z 軸方向を向いている状態)。$+\hbar/2$ ($m=+1/2$) のときを上向きスピン、$-\hbar/2(m=-1/2)$ のときを下向きスピンと呼び、上向きの方が第三成分の方向を向き、下向きが逆向きと言われます。
また、今は J_3 を見ていますが、J_1,J_2 の方向であろうと $\pm\hbar/2$ しか取れないので、

$$J_1^2=J_2^2=J_3^2=\frac{1}{4}\hbar^2$$

となり、$\boldsymbol{J}^2$ は

$$\boldsymbol{J}^2 = J_1^2 + J_2^2 + J_3^2 = \frac{3}{4}\hbar^2$$

と与えられます。

固有状態が $\pm\hbar/2$ の 2 つしかないことから (スピンが 2 つの向きしか取れないことから)

$$|j = \frac{1}{2}, m = \frac{1}{2}\rangle = |+\rangle\ ,\ |j = \frac{1}{2}, m = -\frac{1}{2}\rangle = |-\rangle$$

や

$$|j = \frac{1}{2}, m = \frac{1}{2}\rangle = |\uparrow\rangle\ ,\ |j = \frac{1}{2}, m = -\frac{1}{2}\rangle = |\downarrow\rangle$$

と表記されます。ここでは $|\pm\rangle$ の表記を使っていきます (J_3 の固有状態であることを強調させるために 3 の添え字を付けて書く場合もあります)。ついでに、固有値の $\hbar$ を外すために $\hbar\boldsymbol{S} = \boldsymbol{J}$ とします。こうすれば

$$S_3 = \frac{1}{2}|+\rangle\ ,\ S_3 = -\frac{1}{2}|-\rangle \quad ([S_a, S_b] = i\epsilon_{abc}S_c) \tag{1}$$

となり、固有値から $\hbar$ が省けます。ここからスピン演算子は $\boldsymbol{S}$ を指すことにします。

スピン演算子はエルミート演算子で、エルミート演算子の固有状態は正規直交系を作ります。なので、直交性

$$\langle +|+\rangle = \langle -|-\rangle = 1\ ,\ \langle -|+\rangle = \langle +|-\rangle = 0$$

と、完全性

$$|+\rangle\langle +| + |-\rangle\langle -| = 1$$

を持っています。

$|\pm\rangle$ を行列で書くことにします。固有状態が 2 個なので (2 次元ベクトル空間)、2 成分あればいいことから

$$|+\rangle = \begin{pmatrix} a_+ \\ b_+ \end{pmatrix}\ ,\ |-\rangle = \begin{pmatrix} a_- \\ b_- \end{pmatrix}$$

とします。直交性から $a_\pm, b_\pm$ は

$$|a_+|^2 + |b_+|^2 = 1\ ,\ |a_-|^2 + |b_-|^2 = 1\ ,\ a_-^* a_+ + b_-^* b_+ = a_+^* a_- + b_+^* b_- = 0$$

また、完全性はベクトルの直積の規則から

$$\begin{pmatrix} a_+ \\ b_+ \end{pmatrix}(a_+^*\ b_+^*) = \begin{pmatrix} |a_+|^2 & a_+b_+^* \\ b_+a_+^* & |b_+|^2 \end{pmatrix}\ ,\ \begin{pmatrix} a_- \\ b_- \end{pmatrix}(a_-^*\ b_-^*) = \begin{pmatrix} |a_-|^2 & a_-b_-^* \\ b_-a_-^* & |b_-|^2 \end{pmatrix}$$

なので、

$$a_+b_+^* + a_-b_-^* = 0\ ,\ b_+a_+^* + b_-a_-^* = 0$$

$|+\rangle\langle+|+|-\rangle\langle-|=1$ の 1 は単位行列です。これ以降も単位行列があることは明確に書いていきません。これらは $a_+=b_-=1, a_-=b_+=0$ とすれば成立して

$$|+\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}\ ,\ |-\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

と書けます。

次にこれに作用させることで固有状態 (固有ベクトル)、固有値の関係 (1) を作れる行列 S_a を作ります。$|\pm\rangle$ を固有状態、$\pm 1/2$ を固有値とする行列は

$$S_3 = \frac{1}{2}\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

であればいいことはすぐに分かります (転置して複素共役を取っても変わらないのでエルミート行列)。他の成分も求めます。

そのための関係を出します。S_a の交換関係

$$[S_2, S_3] = iS_1$$

に左から S_2 をかけたものと、右から S_2 をかけたものを足して

$$\begin{aligned} iS_2S_1 + iS_1S_2 &= S_2[S_2,S_3] + [S_2,S_3]S_2 \\ &= S_2(S_2S_3 - S_3S_2) + (S_2S_3 - S_3S_2)S_2 \\ &= S_2^2S_3 - S_2S_3S_2 + S_2S_3S_2 - S_3S_2^2 \\ &= [S_2^2, S_3] \end{aligned}$$

$[S_1^2+S_2^2, S_3]=0$ で、今は $S_1^2=S_2^2$ なので

$$S_1S_2 + S_2S_1 = 0$$

同様に

$$S_1S_3 + S_3S_1 = 0\ ,\ S_2S_3 + S_3S_2 = 0$$

となり、$a\neq b$ での反交換関係

$$\{S_a, S_b\} = 0 \quad (\{A,B\} = AB + BA)$$

が出てきます。$a=b$ なら $1/2$ なので、クロネッカーデルタを使えば $\{S_a,S_b\}=\delta_{ab}/2$ です。交換関係と反交換関係を合わせると

$$\begin{aligned} iS_3 &= \{S_1,S_2\} + [S_1,S_2] \\ &= S_1S_2 + S_2S_1 + S_1S_2 - S_2S_1 \\ S_1S_2 &= \frac{i}{2}S_3 \end{aligned}$$

同様にすることで、S_a は

$$S_1S_2 = \frac{i}{2}S_3\ ,\ S_3S_1 = \frac{i}{2}S_2\ ,\ S_2S_3 = \frac{i}{2}S_1 \tag{2}$$

という関係を持っていることも分かります。
　これで S_1 を求められます。S_1 を

$$S_1 = \frac{1}{2}\begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} \\ c_{21} & c_{22} \end{pmatrix}$$

とします。エルミート行列なので、$c_{11} = c_{11}^*$, $c_{22} = c_{22}^*$, $c_{21} = c_{12}^*$ です。S_3 との反交換関係を計算すれば

$$\begin{aligned} 0 &= S_1S_3 + S_3S_1 \\ &= \frac{1}{2}\begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} \\ -c_{21} & -c_{22} \end{pmatrix} + \frac{1}{2}\begin{pmatrix} c_{11} & -c_{12} \\ c_{21} & -c_{22} \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} c_{11} & 0 \\ 0 & -c_{22} \end{pmatrix} \end{aligned}$$

から、$c_{11} = c_{22} = 0$ が分かります。そして、$c_{21} = c_{12}^*$ から

$$S_1^2 = \frac{1}{4}\begin{pmatrix} 0 & c_{12} \\ c_{12}^* & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 0 & c_{12} \\ c_{12}^* & 0 \end{pmatrix} = \frac{1}{4}\begin{pmatrix} |c_{12}|^2 & 0 \\ 0 & |c_{12}|^2 \end{pmatrix}$$

$S_1^2 = 1/4$ なので、$|c_{12}|^2 = 1$ です。このため、$c_{12} = e^{i\phi}$ (ϕ は実数) となります。
　S_2 は (2) から

$$\begin{aligned} S_2 &= -2iS_1S_3 \\ &= -\frac{i}{2}\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 0 & e^{i\phi} \\ e^{-i\phi} & 0 \end{pmatrix} \\ &= \frac{i}{2}\begin{pmatrix} 0 & -e^{i\phi} \\ e^{-i\phi} & 0 \end{pmatrix} \end{aligned}$$

これで、S_a の関係と (1) を満たす行列が求まりました。行列には任意の ϕ がいますが、$\phi = 0$ として

$$S_1 = \frac{1}{2}\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} = \frac{1}{2}\sigma_1\ ,\ S_2 = \frac{1}{2}\begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} = \frac{1}{2}\sigma_2\ ,\ S_3 = \frac{1}{2}\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} = \frac{1}{2}\sigma_3$$

としたときの σ_a をパウリ (Pauli) 行列と言います。S_a の関係からパウリ行列の関係は

$$\begin{aligned} &[\sigma_a, \sigma_b] = 2i\epsilon_{abc}\sigma_c\ ,\ \{\sigma_a, \sigma_b\} = 2\delta_{ab} \\ &\sigma_1^2 = \sigma_2^2 = \sigma_3^2 = 1 \\ &\sigma_1\sigma_2 = i\sigma_3\ ,\ \sigma_3\sigma_1 = i\sigma_2\ ,\ \sigma_2\sigma_3 = i\sigma_1 \end{aligned} \tag{3}$$

となり、$|\pm\rangle$ に対しては

$$\sigma_1|\pm\rangle = |\mp\rangle\ ,\ \sigma_2|\pm\rangle = \pm i|\mp\rangle\ ,\ \sigma_3|\pm\rangle = \pm|\pm\rangle \tag{4}$$

となります。パウリ行列だと 1/2 も省かれるので、余計な係数がなくなり便利です (スピンの符号だけが取り出される)。

今度は、一般的な方向を向いたスピンの固有状態を作ります。そのためにスピンに対する回転を作ります。ここで問題になるのがスピン (スピン上向き、下向きの状態 $|\pm\rangle$) に対する回転は何かという点です。例えば位置ベクトルならベクトルの回転を行えばいいですが、スピンは位置ベクトルではないですし、具体的なイメージを持てる対象ではないです。というわけで、ベクトルの回転をスピンの状況に合わせることでスピンの回転変換を与えます。

そのために、3 次元ベクトルの回転を持ってきます。これは例えば相対論的量子力学での「ローレンツ変換」で示しているように

$$\boldsymbol{x}' = T_{\boldsymbol{n}}(\theta)\boldsymbol{x} = \exp[\theta\boldsymbol{n}\cdot\boldsymbol{I}]\boldsymbol{x}$$

と与えられます。$\boldsymbol{n}$ は任意の回転軸の単位ベクトル、$\boldsymbol{I}$ は回転の生成子で交換関係

$$[I_a, I_b] = \epsilon_{abc}I_c$$

に従っています。これは角運運動量演算子の交換関係と同じ形で、

$$I_a = \frac{1}{i\hbar}J_a$$

とすれば、$[J_a, J_b] = i\hbar\epsilon_{ab}J_c$ となります。このとき、$\boldsymbol{J}$ として軌道角運動量演算子を使えば、状態の位置に対する回転を与えます。

というわけで、軌道角運動量演算子によって位置の回転が与えられるので、スピン演算子を使えばスピンの回転になると考えられます。よって、スピンの状態 $|\pm\rangle$ に対する任意の軸 $\boldsymbol{n}$ 周りの回転演算子は

$$R_{\boldsymbol{n}}(\theta) = \exp[-i\theta\boldsymbol{n}\cdot\boldsymbol{S}] = \exp[-\frac{i}{2}\theta\boldsymbol{n}\cdot\boldsymbol{\sigma}] \quad (\boldsymbol{S} = \frac{1}{\hbar}\boldsymbol{J})$$

となります。この回転行列を $|\pm\rangle$ に作用させれば、任意の方向を向いたスピンになります。

exp 内に行列がいると面倒なので、行列部分を外に出します。そのために、パウリ行列 σ_a の関係

$$(\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{V})(\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{W}) = \boldsymbol{V}\cdot\boldsymbol{W} + i\boldsymbol{\sigma}\cdot(\boldsymbol{V}\times\boldsymbol{W}) \ \Rightarrow\ (\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{n})(\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{n}) = \boldsymbol{n}\cdot\boldsymbol{n} = 1$$

を使うことで、$R_{\boldsymbol{n}}(\theta)$ は $(\theta' = \theta/2)$

$$\begin{aligned}
\exp[-i\theta'\boldsymbol{n}\cdot\boldsymbol{\sigma}] &= 1 - i\theta'\boldsymbol{n}\cdot\boldsymbol{\sigma} + \frac{1}{2!}(i\theta'\boldsymbol{n}\cdot\boldsymbol{\sigma})^2 - \frac{1}{3!}(i\theta'\boldsymbol{n}\cdot\boldsymbol{\sigma})^3 + \frac{1}{4!}(i\theta'\boldsymbol{n}\cdot\boldsymbol{\sigma})^4 - \frac{1}{5!}(i\theta'\boldsymbol{n}\cdot\boldsymbol{\sigma})^5 + \cdots \\
&= 1 - i\theta'(\boldsymbol{n}\cdot\boldsymbol{\sigma}) - \frac{1}{2!}\theta'^2 + \frac{1}{3!}i\theta'^3(\boldsymbol{n}\cdot\boldsymbol{\sigma}) + \frac{1}{4!}\theta'^4 - \frac{1}{5!}i\theta'^5(\boldsymbol{n}\cdot\boldsymbol{\sigma}) + \cdots \\
&= \cos\theta' - i(\boldsymbol{n}\cdot\boldsymbol{\sigma})\sin\theta'
\end{aligned}$$

となります。$\cos\theta$ と $\sin\theta$ のテーラー展開

$$\cos\theta = 1 - \frac{1}{2!}\theta^2 + \frac{1}{4!}\theta^4 - \cdots$$
$$\sin\theta = \theta - \frac{1}{3!}\theta^3 + \frac{1}{5!}\theta^5 - \cdots$$

を使っています。これで行列部分であるパウリ行列が外に出てきています。

$|\pm\rangle$ の任意の軸周りの回転は

$$|\pm'\rangle = R_{\boldsymbol{n}}(\theta)|\pm\rangle$$
$$R_{\boldsymbol{n}}(\theta) = \exp[-\frac{i}{2}\theta\boldsymbol{n}\cdot\boldsymbol{\sigma}] = \cos\frac{\theta}{2} - i(\boldsymbol{n}\cdot\boldsymbol{\sigma})\sin\frac{\theta}{2}$$

によって与えられます。ここで分かるのが 2π 回転させたとき

$$|\pm'\rangle = R_{\boldsymbol{n}}(2\pi)|\pm\rangle = -|\pm\rangle$$

となって、元に戻らないことです。4π 回転させれば

$$|\pm'\rangle = R_{\boldsymbol{n}}(4\pi)|\pm\rangle = |\pm\rangle$$

となり、元に戻ります。これがスピン 1/2 のときの特徴で、回転によって元に戻すには 4π 回転させる必要があります。

$|\pm\rangle$ に $R_{\boldsymbol{n}}(\theta)$ を作用させて任意の方向に向けたときの $|\pm'\rangle$ を求めます。向けたい方向の単位ベクトルを $\boldsymbol{e}$ とします。$|+\rangle$ は第三成分の方向なので、これは極座標 (α, β) (半径 r は 1) を使えば、$\boldsymbol{e}$ は第二成分の方向周りに α 回転させて、第三成分の方向に β 回転させた位置にいると出来ます (x, y, z 軸で言えば、y 軸周りに α 回転させて、z 軸周りに β 回転させる)。まず、α 回転は第二成分の軸周りの回転なので、$\boldsymbol{n} = (0, 1, 0)$ として

$$R_2(\alpha) = \cos\alpha - i\sigma_2\sin\alpha$$

β 回転は第三成分の軸周りなので $\boldsymbol{n} = (0, 0, 1)$ から

$$R_3(\beta) = \cos\beta - i\sigma_3\sin\beta$$

簡単のために $\alpha/2, \beta/2$ を単に α, β と書いて、最後に戻します。これらから

$$\begin{aligned}
R_3(\beta)R_2(\alpha) &= (\cos\beta - i\sigma_3\sin\beta)(\cos\alpha - i\sigma_2\sin\alpha) \\
&= \cos\alpha\cos\beta - i\sigma_2\sin\alpha\cos\beta - i\sigma_3\cos\alpha\sin\beta - \sigma_3\sigma_2\sin\alpha\sin\beta \\
&= \cos\alpha\cos\beta - i\begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}\sin\alpha\cos\beta - i\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}\cos\alpha\sin\beta - \begin{pmatrix} 0 & -i \\ -i & 0 \end{pmatrix}\sin\alpha\sin\beta
\end{aligned}$$

各成分 (a, b) は

$$(1,1):\ \cos\alpha\cos\beta - i\cos\alpha\sin\beta = e^{-i\beta}\cos\alpha$$

$$(1,2):\ -\sin\alpha\cos\beta + i\sin\alpha\sin\beta = -e^{-i\beta}\sin\alpha$$

$$(2,1):\ \sin\alpha\cos\beta + i\sin\alpha\sin\beta = e^{i\beta}\sin\alpha$$

$$(2,2):\ \cos\alpha\cos\beta + i\cos\alpha\sin\beta = e^{i\beta}\cos\alpha$$

となっているので、任意の方向 $\boldsymbol{e}$ を向いている上向きスピンの状態は

$$\begin{aligned}|+;\boldsymbol{e}\rangle &= R_3(\beta)R_2(\alpha)|+\rangle \\ &= \begin{pmatrix} e^{-i\beta}\cos\alpha & -e^{-i\beta}\sin\alpha \\ e^{i\beta}\sin\alpha & e^{i\beta}\cos\alpha \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} e^{-i\beta}\cos\alpha \\ e^{i\beta}\sin\alpha \end{pmatrix} \\ &\Rightarrow \begin{pmatrix} e^{-i\beta/2}\cos\dfrac{\alpha}{2} \\ e^{i\beta/2}\sin\dfrac{\alpha}{2} \end{pmatrix}\end{aligned}$$

最後の矢印は省いていた 1/2 を戻しているだけです。下向きでは

$$\begin{aligned}|-;\boldsymbol{e}\rangle &= \begin{pmatrix} e^{-i\beta}\cos\alpha & -e^{-i\beta}\sin\alpha \\ e^{i\beta}\sin\alpha & e^{i\beta}\cos\alpha \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \\ &\Rightarrow \begin{pmatrix} -e^{-i\beta/2}\sin\dfrac{\alpha}{2} \\ e^{i\beta/2}\cos\dfrac{\alpha}{2} \end{pmatrix}\end{aligned}$$

となります。状態は位相因子 e^{ic} がいても物理を変更しないことから、$e^{i\beta/2}$ ずらして

$$|+;\boldsymbol{e}\rangle = \begin{pmatrix} \cos\dfrac{\alpha}{2} \\ e^{i\beta}\sin\dfrac{\alpha}{2} \end{pmatrix}\ ,\ |-;\boldsymbol{e}\rangle = \begin{pmatrix} -\sin\dfrac{\alpha}{2} \\ e^{i\beta}\cos\dfrac{\alpha}{2} \end{pmatrix}$$

とする場合もあります。

これで正しいことを確かめるために固有値を求めます。スピン演算子も $\boldsymbol{e}$ の方向に向けるので $\boldsymbol{e}\cdot\boldsymbol{S}$ として作用させます。$\boldsymbol{e}$ は極座標 (α,β) で

$$\boldsymbol{e} = (\sin\alpha\cos\beta,\ \sin\alpha\sin\beta,\ \cos\alpha)\qquad(\boldsymbol{e}\cdot\boldsymbol{e}=1)$$

と書けるので

$$
\begin{aligned}
\boldsymbol{e}\cdot\boldsymbol{S} &= S_1\sin\alpha\cos\beta + S_2\sin\alpha\sin\beta + S_3\cos\alpha \\
&= \frac{1}{2}\begin{pmatrix} 0 & \sin\alpha\cos\beta \\ \sin\alpha\cos\beta & 0 \end{pmatrix} + \frac{1}{2}\begin{pmatrix} 0 & -i\sin\alpha\cos\beta \\ i\sin\alpha\cos\beta & 0 \end{pmatrix} + \frac{1}{2}\begin{pmatrix} \cos\alpha & 0 \\ 0 & -\cos\alpha \end{pmatrix} \\
&= \frac{1}{2}\begin{pmatrix} 0 & \sin\alpha\cos\beta - i\sin\alpha\sin\beta \\ \sin\alpha\cos\beta + i\sin\alpha\sin\beta & 0 \end{pmatrix} + \frac{1}{2}\begin{pmatrix} \cos\alpha & 0 \\ 0 & -\cos\alpha \end{pmatrix} \\
&= \frac{1}{2}\begin{pmatrix} 0 & e^{-i\beta}\sin\alpha \\ e^{i\beta}\sin\alpha & 0 \end{pmatrix} + \frac{1}{2}\begin{pmatrix} \cos\alpha & 0 \\ 0 & -\cos\alpha \end{pmatrix} \\
&= \frac{1}{2}\begin{pmatrix} \cos\alpha & e^{-i\beta}\sin\alpha \\ e^{i\beta}\sin\alpha & -\cos\alpha \end{pmatrix}
\end{aligned}
$$

よって

$$
\begin{aligned}
\boldsymbol{e}\cdot\boldsymbol{S}|+;\boldsymbol{e}\rangle &= \frac{1}{2}\begin{pmatrix} \cos\alpha & e^{-i\beta}\sin\alpha \\ e^{i\beta}\sin\alpha & -\cos\alpha \end{pmatrix}\begin{pmatrix} e^{-i\beta/2}\cos\frac{\alpha}{2} \\ e^{i\beta/2}\sin\frac{\alpha}{2} \end{pmatrix} \\
&= \frac{1}{2}\begin{pmatrix} e^{-i\beta/2}(\cos\alpha\cos\frac{\alpha}{2} + \sin\alpha\sin\frac{\alpha}{2}) \\ e^{i\beta/2}(\sin\alpha\cos\frac{\alpha}{2} - \sin\frac{\alpha}{2}\cos\alpha) \end{pmatrix} \\
&= \frac{1}{2}\begin{pmatrix} e^{-i\beta/2}\cos\frac{\alpha}{2} \\ e^{i\beta/2}\sin\frac{\alpha}{2} \end{pmatrix} \\
&= \frac{1}{2}|+;\boldsymbol{e}\rangle
\end{aligned}
$$

となるので

$$
\boldsymbol{e}\cdot\boldsymbol{S}|+;\boldsymbol{e}\rangle = \frac{1}{2}|+;\boldsymbol{e}\rangle
$$

となり、任意の方向を向いたスピン演算子 $\boldsymbol{e}\cdot\boldsymbol{S}$ の固有値は $1/2$ と確かめられます。下向きでも同様で

$$
\boldsymbol{e}\cdot\boldsymbol{S}|-;\boldsymbol{e}\rangle = -\frac{1}{2}|-;\boldsymbol{e}\rangle
$$

となります。

　というわけで、例えば S_1 の固有状態 $|\pm;\boldsymbol{e}_1\rangle$ は $\alpha=\pi/2,\ \beta=0$ から

$$
|+;\boldsymbol{e}_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}\ ,\ |-;\boldsymbol{e}_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix}
$$

となります。

　スピン $1/2$ を持った 2 つの系を合成した場合も見ておきます。「角運動量の合成」の結果から、角運動量を持った系 A と系 B の合成による状態 $|j_A, j_B; j, m\rangle$ は

$$
|j_A, j_B; j, m\rangle = \sum_{m_A, m_B} C(j_A, j_B, j, m_A, m_B, m)|j_A, m_A; j_B, m_B\rangle
$$

$$
-j_{A,B} \le m_{A,B} \le j_{A.B}\ ,\ j = j_A + j_B, j_A + j_B - 1, \ldots, |j_A - j_B|\ ,\ -j \le m \le j
$$

と書けます ($m, m_{A,B}$ は $-j, -j+1, \dots, j$ のように 1 を足していく)。スピン s_A, s_B の粒子と言ったとき、j_A, j_B に s_A, s_B が入ります。C はクレブシュ・ゴルダン係数、$|j_A, m_A; j_B, m_B\rangle$ は系 A と系 B のテンソル積 $|j_A, m_A\rangle \otimes |j_B, m_B\rangle$ です。

　これを $j_A = j_B = 1/2$ として

$$|\frac{1}{2}, \frac{1}{2}; j, m\rangle = \sum_{m_A, m_B} C(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, j, m_A, m_B, m)|\frac{1}{2}, m_A; \frac{1}{2}, m_B\rangle$$

m_A, m_B, j, m は

$$m_A = -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\ ,\ m_B = -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\ ,\ j = 1, 0\ ,\ m = m_A + m_B\ ,\ -j \leq m \leq j$$

となっています。この場合で可能な $|1/2, 1/2; j, m\rangle$ は

$$|\frac{1}{2}, \frac{1}{2}; 1, 1\rangle\ ,\ |\frac{1}{2}, \frac{1}{2}; 1, 0\rangle\ ,\ |\frac{1}{2}, \frac{1}{2}; 1, -1\rangle\ ,\ |\frac{1}{2}, \frac{1}{2}; 0, 0\rangle$$

の 4 つです。簡単のため

$$|1, 1\rangle\ ,\ |1, 0\rangle\ ,\ |1, -1\rangle\ ,\ |0, 0\rangle$$

と書くことにします。

　クレブシュ・ゴルダン係数を求めます。下降演算子が必要になるので、それぞれの下降演算子を

$$\begin{aligned}
&J_-|j_A, j_B; j, m\rangle = C^-_{j,m}|j_A, j_B; j, m-1\rangle \\
&A_-|j_A, m_A\rangle = \alpha^-_{j_A, m_A}|j_A, m_A - 1\rangle \\
&B_-|j_B, m_B\rangle = \beta^-_{j_B, m_B}|j_B, m_B - 1\rangle
\end{aligned}$$

と定義します。係数は

$$\begin{aligned}
&C^-_{j,m} = \hbar\sqrt{j(j+1) - m(m-1)} \\
&\alpha^-_{j_A, m_A} = \hbar\sqrt{j_A(j_A+1) - m_A(m_A - 1)}\ ,\ \beta^-_{j_B, m_B} = \hbar\sqrt{j_B(j_B+1) - m_B(m_B - 1)}
\end{aligned}$$

となっています。

　j, m の最大は $j = 1, m = 1$ のとき $|1, 1\rangle$ で、これのクレブシュ・ゴルダン係数は 1 で

$$|1, 1\rangle = |\frac{1}{2}, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle = |+\rangle_A \otimes |+\rangle_B \quad (m_A = \frac{1}{2}, m_B = \frac{1}{2})$$

$|1, 1\rangle$ に下降演算子 J_- を作用させて m を 1 つ下げて

$$
\begin{aligned}
J_-|1,1\rangle &= J_-|j_A=\frac{1}{2},m_A=\frac{1}{2}\rangle\otimes|j_B=\frac{1}{2},m_B=\frac{1}{2}\rangle \\
C^-_{1,1}|1,0\rangle &= (A_-+B_-)|\frac{1}{2},\frac{1}{2}\rangle_A\otimes|\frac{1}{2},\frac{1}{2}\rangle_B \\
&= \alpha^-_{1/2,1/2}|\frac{1}{2},-\frac{1}{2}\rangle_A\otimes|\frac{1}{2},\frac{1}{2}\rangle_B+\beta^-_{1/2,1/2}|\frac{1}{2},\frac{1}{2}\rangle_A\otimes|\frac{1}{2},-\frac{1}{2}\rangle_B \\
\hbar\sqrt{2}|1,0\rangle &= \hbar|\frac{1}{2},-\frac{1}{2}\rangle_A\otimes|\frac{1}{2},\frac{1}{2}\rangle_B+\hbar|\frac{1}{2},\frac{1}{2}\rangle_A\otimes|\frac{1}{2},-\frac{1}{2}\rangle_B \\
|1,0\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}|-\rangle_A\otimes|+\rangle_B+\frac{1}{\sqrt{2}}|+\rangle_A\otimes|-\rangle_B
\end{aligned}
$$

このとき、$|1,0\rangle$ に直交するのが $|0,0\rangle$ なので

$$
|0,0\rangle=-\frac{1}{\sqrt{2}}|-\rangle_A\otimes|+\rangle_B+\frac{1}{\sqrt{2}}|+\rangle_A\otimes|-\rangle_B
$$

となります。

残っている $|1,-1\rangle$ は $|1,0\rangle$ に下降演算子を作用させればいいので

$$
\begin{aligned}
J_-|1,0\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(A_-+B_-)|-\rangle_A\otimes|+\rangle_B+\frac{1}{\sqrt{2}}(A_-+B_-)|+\rangle_A\otimes|-\rangle_B \\
C^-_{1,0}|1,-1\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(A_-+B_-)|\frac{1}{2},-\frac{1}{2}\rangle_A\otimes|\frac{1}{2},\frac{1}{2}\rangle_B+\frac{1}{\sqrt{2}}(A_-+B_-)|\frac{1}{2},\frac{1}{2}\rangle_A\otimes|\frac{1}{2},-\frac{1}{2}\rangle_B
\end{aligned}
$$

$m_{A,B}=-1/2$ が一番小さいために、その状態への下降演算子は 0 となるので

$$
\begin{aligned}
\hbar\sqrt{2}|1,-1\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}B_-|\frac{1}{2},-\frac{1}{2}\rangle_A\otimes|\frac{1}{2},\frac{1}{2}\rangle_B+\frac{1}{\sqrt{2}}A_-|\frac{1}{2},\frac{1}{2}\rangle_A\otimes|\frac{1}{2},-\frac{1}{2}\rangle_B \\
&= \frac{1}{\sqrt{2}}\beta^-_{1/2,1/2}|\frac{1}{2},-\frac{1}{2}\rangle_A\otimes|\frac{1}{2},-\frac{1}{2}\rangle_B+\frac{1}{\sqrt{2}}\alpha^-_{1/2,1/2}|\frac{1}{2},-\frac{1}{2}\rangle_A\otimes|\frac{1}{2},-\frac{1}{2}\rangle_B \\
&= \frac{\hbar}{\sqrt{2}}|\frac{1}{2},-\frac{1}{2}\rangle_A\otimes|\frac{1}{2},-\frac{1}{2}\rangle_B+\frac{\hbar}{\sqrt{2}}|\frac{1}{2},-\frac{1}{2}\rangle_A\otimes|\frac{1}{2},-\frac{1}{2}\rangle_B \\
|1,-1\rangle &= \frac{1}{2}|\frac{1}{2},-\frac{1}{2}\rangle_A\otimes|\frac{1}{2},-\frac{1}{2}\rangle_B+\frac{1}{2}|\frac{1}{2},-\frac{1}{2}\rangle_A\otimes|\frac{1}{2},-\frac{1}{2}\rangle_B \\
&= |\frac{1}{2},-\frac{1}{2}\rangle_A\otimes|\frac{1}{2},-\frac{1}{2}\rangle_B \\
&= |-\rangle_A\otimes|-\rangle_B
\end{aligned}
$$

となります。よって

$$
\begin{aligned}
&|1,1\rangle=|+\rangle_A\otimes|+\rangle_B\ ,\ |1,0\rangle=\frac{1}{\sqrt{2}}|-\rangle_A\otimes|+\rangle_B+\frac{1}{\sqrt{2}}|+\rangle_A\otimes|-\rangle_B\ ,\ |1,-1\rangle=|-\rangle_A\otimes|-\rangle_B \\
&|0,0\rangle=-\frac{1}{\sqrt{2}}|-\rangle_A\otimes|+\rangle_B+\frac{1}{\sqrt{2}}|+\rangle_A\otimes|-\rangle_B
\end{aligned}
$$

となります。このとき、上の 3 つは合成系のスピン j は 1 で、$|0,0\rangle$ は 0 です。加えて

$$\boldsymbol{J}^2|j_A,j_B;j,m\rangle=\hbar^2 j(j+1)|j_A,j_B;j,m\rangle$$

から、$\boldsymbol{J}^2$ の固有値は上の 3 つでは $2\hbar^2$ で、$|0,0\rangle$ では 0 です。このため、$|0,0\rangle$ を 1 重項、他の 3 つを 3 重項と呼びます。J_3 の固有値は

$$J_3|j_A,j_B;j,m\rangle=\hbar m|j_A,j_B;j,m\rangle$$

から

$$\begin{aligned}&|1,1\rangle:\ \hbar\ ,\ |1,0\rangle:\ 0\ ,\ |1,-1\rangle:\ -\hbar\\&|0,0\rangle:\ 0\end{aligned}$$

となっています。S_3 では $\hbar=1$ にすればいいです。
　固有状態と固有値が回転後も上で見たように

$$\boldsymbol{e}\cdot\boldsymbol{S}|\pm;\boldsymbol{e}\rangle=\pm\frac{1}{2}|\pm;\boldsymbol{e}\rangle$$

となっていること、$\boldsymbol{S}^2$ はスカラーなので回転の影響を受けないことを踏まえれば、任意の方向 $\boldsymbol{e}$ での系 A,B の状態によって合成系の状態は

$$\begin{aligned}&|1,1\rangle=|+;\boldsymbol{e}\rangle_A\otimes|+;\boldsymbol{e}\rangle_B\ ,\ |1,0\rangle=\frac{1}{\sqrt{2}}|-;\boldsymbol{e}\rangle_A\otimes|+;\boldsymbol{e}\rangle_B+\frac{1}{\sqrt{2}}|+;\boldsymbol{e}\rangle_A\otimes|-;\boldsymbol{e}\rangle_B\ ,\ |1,-1\rangle=|-;\boldsymbol{e}\rangle_A\otimes|-;\boldsymbol{e}\rangle_B\\&|0,0\rangle=-\frac{1}{\sqrt{2}}|-;\boldsymbol{e}\rangle_A\otimes|+;\boldsymbol{e}\rangle_B+\frac{1}{\sqrt{2}}|+;\boldsymbol{e}\rangle_A\otimes|-;\boldsymbol{e}\rangle_B\end{aligned}$$

と書けることも分かります (回転不変性)。系 A と系 B を同じ角度で回転させれば、全体は単純に回転させられるだけなので、合成系はその回転で状況が変わらないと言うことが出来ます。
　最後に 1 重項における系 A,B のスピンの積の期待値を求めておきます。計算するのは

$$<\boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{S}^{(A)}\otimes\boldsymbol{b}\cdot\boldsymbol{S}^{(B)}>=\langle 0,0|\boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{S}^{(A)}\otimes\boldsymbol{b}\cdot\boldsymbol{S}^{(B)}|0,0\rangle$$

というもので、スピン相関と呼ばれたりします (相関は簡単に言えば、系 A と系 B の間に関係があることを表すものです。相関係数)。$\boldsymbol{a},\boldsymbol{b}$ は系 A,B でのスピン方向の単位ベクトルです。なので、$\boldsymbol{a}$ 方向のスピンと $\boldsymbol{b}$ 方向のスピンの積の期待値を求めるということです。テンソル積の記号があると煩わしいので、ここから省いていきます。テンソル積の規則から求めることも出来ますが、素直に計算します。
　一般化された状況だと面倒なので、系 A の単位ベクトル $\boldsymbol{a}$ は第三成分方向を向いているとし

$$\boldsymbol{a}_3\cdot\boldsymbol{S}^{(A)}=S_3^{(A)}$$

とします。$|0,0\rangle$ は

$$\begin{aligned}&|0,0\rangle=\frac{1}{\sqrt{2}}\big(-|-;\boldsymbol{b}\rangle_A|+;\boldsymbol{b}\rangle_B+|+;\boldsymbol{b}\rangle_A|-;\boldsymbol{b}\rangle_B\big)\\&\langle 0,0|=\frac{1}{\sqrt{2}}\big(-{}_A\langle-;\boldsymbol{b}|_B\langle+;\boldsymbol{b}|+{}_A\langle+;\boldsymbol{b}|_B\langle-;\boldsymbol{b}|\big)\end{aligned}$$

とします。そうすると

$$\langle 0,0|0,0\rangle = \frac{1}{2}\big({}_A\langle -;\boldsymbol{b}|-;\boldsymbol{b}\rangle_A\ {}_B\langle +;\boldsymbol{b}|+;\boldsymbol{b}\rangle_B - {}_A\langle -;\boldsymbol{b}|+;\boldsymbol{b}\rangle_A\ {}_B\langle +;\boldsymbol{b}|-;\boldsymbol{b}\rangle_B$$
$$- {}_A\langle +;\boldsymbol{b}|-;\boldsymbol{b}\rangle_A\ {}_B\langle -;\boldsymbol{b}|+;\boldsymbol{b}\rangle_B + {}_A\langle +;\boldsymbol{b}|+;\boldsymbol{b}\rangle_A\ {}_B\langle -;\boldsymbol{b}|-;\boldsymbol{b}\rangle_B\big)$$

今はこれの各項は $S_3^{(A)}\boldsymbol{b}\cdot\boldsymbol{S}^{(B)}$ を挟んでいます。なので

$$\langle 0,0|S_3^{(A)}\boldsymbol{b}\cdot\boldsymbol{S}^{(B)}|0,0\rangle$$

は

$$\begin{aligned}
&{}_A\langle -;\boldsymbol{b}|S_3^{(A)}|-;\boldsymbol{b}\rangle_A\ {}_B\langle +;\boldsymbol{b}|\boldsymbol{b}\cdot\boldsymbol{S}^{(B)}|+;\boldsymbol{b}\rangle_B\\
&{}_A\langle +;\boldsymbol{b}|S_3^{(A)}|+;\boldsymbol{b}\rangle_A\ {}_B\langle -;\boldsymbol{b}|\boldsymbol{b}\cdot\boldsymbol{S}^{(B)}|-;\boldsymbol{b}\rangle_B\\
&-{}_A\langle -;\boldsymbol{b}|S_3^{(A)}|+;\boldsymbol{b}\rangle_A\ {}_B\langle +;\boldsymbol{b}|\boldsymbol{b}\cdot\boldsymbol{S}^{(B)}|-;\boldsymbol{b}\rangle_B\\
&-{}_A\langle +;\boldsymbol{b}|S_3^{(A)}|-;\boldsymbol{b}\rangle_A\ {}_B\langle -;\boldsymbol{b}|\boldsymbol{b}\cdot\boldsymbol{S}^{(B)}|+;\boldsymbol{b}\rangle_B
\end{aligned}$$

の和になっています。直交性から

$$\begin{aligned}
&{}_B\langle \pm;\boldsymbol{b}|\boldsymbol{b}\cdot\boldsymbol{S}^{(B)}|\pm;\boldsymbol{b}\rangle_B = \pm\frac{1}{2}\\
&{}_B\langle \pm;\boldsymbol{b}|\boldsymbol{b}\cdot\boldsymbol{S}^{(B)}|\mp;\boldsymbol{b}\rangle_B = \mp\frac{1}{2}{}_B\langle \pm;\boldsymbol{b}|\mp;\boldsymbol{b}\rangle_B = 0
\end{aligned}$$

となり

$$\begin{aligned}
&{}_A\langle -;\boldsymbol{b}|S_3^{(A)}|-;\boldsymbol{b}\rangle_A\ {}_B\langle +;\boldsymbol{b}|\boldsymbol{b}\cdot\boldsymbol{S}^{(B)}|+;\boldsymbol{b}\rangle_B = \frac{1}{2}{}_A\langle -;\boldsymbol{b}|S_3^{(A)}|-;\boldsymbol{b}\rangle_A\\
&{}_A\langle +;\boldsymbol{b}|S_3^{(A)}|+;\boldsymbol{b}\rangle_A\ {}_B\langle -;\boldsymbol{b}|\boldsymbol{b}\cdot\boldsymbol{S}^{(B)}|-;\boldsymbol{b}\rangle_B = -\frac{1}{2}{}_A\langle +;\boldsymbol{b}|S_3^{(A)}|+;\boldsymbol{b}\rangle_A
\end{aligned}$$

よって

$$\langle 0,0|S_3\boldsymbol{b}\cdot\boldsymbol{S}^{(B)}|0,0\rangle = \frac{1}{4}\big(-\langle +;\boldsymbol{b}|S_3^{(A)}|+;\boldsymbol{b}\rangle_A + {}_A\langle -;\boldsymbol{b}|S_3^{(A)}|-;\boldsymbol{b}\rangle_A\big) \tag{5}$$

となります。ここからの計算では A しか出てこないので、(A) を省きます。
　ちなみに、

$$<\boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{S}^{(A)}>=<\boldsymbol{b}\cdot\boldsymbol{S}^{(B)}>=0$$

となっていることも分かります。
　$r=1$ の極座標を (θ,φ) として、回転によって

$$\begin{aligned}\langle -;\boldsymbol{b}|S_3|-;\boldsymbol{b}\rangle &= \langle -|R_2^\dagger(-\theta)R_3^\dagger(-\varphi)S_3R_3(-\varphi)R_2(-\theta)|-\rangle \\ &= \langle -|R_2^\dagger(-\theta)R_3^\dagger(-\varphi)S_3R_3(-\varphi)R_2(-\theta)|-\rangle \\ &= \langle -|R_2^\dagger(-\theta)S_3R_2(-\theta)|-\rangle\end{aligned}$$

とすれば第三成分方向に戻ります。$-\theta, -\varphi$ としているのは $|-\rangle$ は第三成分のマイナス方向だからで、二行目から三行目へは σ_a 同士は交換するからです。$|+\rangle$ では

$$\langle +;\boldsymbol{b}|S_3|+;\boldsymbol{b}\rangle = \langle +|R_2^\dagger(\theta)R_3^\dagger(\varphi)S_3R_3(\varphi)R_2(\theta)|+\rangle = \langle +|R_2^\dagger(\theta)S_3R_2(\theta)|+\rangle$$

となります。
　挟んでいる部分は

$$\begin{aligned}&R_2(-\theta) = \exp[\frac{i}{2}\theta\sigma_2] = \cos\frac{\theta}{2} + i\sigma_2\sin\frac{\theta}{2} = (\cos\alpha + i\sigma_2\sin\alpha) \quad (\alpha = \theta/2) \\ &R_2^\dagger(-\theta) = (\cos\alpha - i\sigma_2\sin\alpha) \quad (\sigma_2^\dagger = \sigma_2)\end{aligned}$$

から

$$R_2^\dagger(-\theta)\sigma_3R_2(-\theta) = (\cos\alpha - i\sigma_2\sin\alpha)\sigma_3(\cos\alpha + i\sigma_2\sin\alpha)$$

見やすくなるので、行列を直接計算せずにパウリ行列の関係 (3) を使って、σ_3 を右側に持っていきます。そうすると

$$\begin{aligned}R_2^\dagger(-\theta)\sigma_3R_2(-\theta) &= (\cos\alpha - i\sigma_2\sin\alpha)(\sigma_3\cos\alpha + i([\sigma_3,\sigma_2] + \sigma_2\sigma_3)\sin\alpha) \\ &= (\cos\alpha - i\sigma_2\sin\alpha)(\sigma_3\cos\alpha + i(-2i\sigma_1 + \sigma_2\sigma_3)\sin\alpha)) \\ &= (\cos\alpha - i\sigma_2\sin\alpha)(\sigma_3\cos\alpha + 2\sigma_1\sin\alpha + i\sigma_2\sigma_3\sin\alpha)) \\ &= (\cos\alpha - i\sigma_2\sin\alpha)(\sigma_3\cos\alpha + i\sigma_2\sigma_3\sin\alpha + 2\sigma_1\sin\alpha) \\ &= (\cos^2\alpha + \sigma_2^2\sin^2\alpha)\sigma_3 + 2(\cos\alpha - i\sigma_2\sin\alpha)\sigma_1\sin\alpha \\ &= (\cos^2\alpha + \sin^2\alpha)\sigma_3 + 2\sin\alpha(\cos\alpha - i\sigma_2\sin\alpha)\sigma_1\end{aligned}$$

これを $|-\rangle$ で挟んで (4) を使うことで

$$
\begin{aligned}
\langle -|R_2^\dagger(-\theta)\sigma_3 R_2(-\theta)|-\rangle &= \langle -|\big[(\cos^2\alpha+\sin^2\alpha)\sigma_3 + 2\sin\alpha(\cos\alpha - i\sigma_2\sin\alpha)\sigma_1\big]|-\rangle \\
&= \langle -|\big[(\cos^2\alpha+\sin^2\alpha)\sigma_3|-\rangle + 2\sin\alpha(\cos\alpha - i\sigma_2\sin\alpha)\sigma_1|-\rangle\big] \\
&= \langle -|\big[-(\cos^2\alpha+\sin^2\alpha)|-\rangle + 2\sin\alpha(\cos\alpha - i\sigma_2\sin\alpha)|+\rangle\big] \\
&= \langle -|\big[-(\cos^2\alpha+\sin^2\alpha)|-\rangle + 2\sin\alpha(\cos\alpha|+\rangle - i\sigma_2|+\rangle\sin\alpha)\big] \\
&= \langle -|\big[-(\cos^2\alpha+\sin^2\alpha)|-\rangle + 2\sin\alpha\big(\cos\alpha|+\rangle + \sin\alpha|-\rangle\big)\big] \\
&= -\big(\cos^2\alpha+\sin^2\alpha)\langle -|-\rangle + 2\sin\alpha(\cos\alpha\langle -|+\rangle + \sin\alpha\langle -|-\rangle\big) \\
&= -(\cos^2\alpha+\sin^2\alpha) + 2\sin^2\alpha \\
&= \sin^2\alpha - \cos^2\alpha \\
&= -\cos 2\alpha \\
&= -\cos\theta
\end{aligned}
$$

$|+\rangle$ では α の符号を反転させればいいだけなので、同様にしていくことで

$$
\begin{aligned}
\langle +|R_2^\dagger(-\theta)\sigma_3 R_2(-\theta)|+\rangle &= \langle +|\big[(\cos^2\alpha+\sin^2\alpha)\sigma_3|+\rangle - 2\sin\alpha(\cos\alpha + i\sigma_2\sin\alpha)\sigma_1\big]|+\rangle \\
&= \langle +|\big[(\cos^2\alpha+\sin^2\alpha)|+\rangle - 2\sin\alpha(\cos\alpha + i\sigma_2\sin\alpha)\big]|-\rangle \\
&= \langle +|\big[(\cos^2\alpha+\sin^2\alpha)|+\rangle - 2\sin\alpha(\cos\alpha|-\rangle + i\sigma_2|-\rangle\sin\alpha)\big] \\
&= (\cos^2\alpha+\sin^2\alpha)\langle +|+\rangle - 2\sin^2\alpha\langle +|+\rangle \\
&= \cos^2\alpha+\sin^2\alpha - 2\sin^2\alpha \\
&= \cos\theta
\end{aligned}
$$

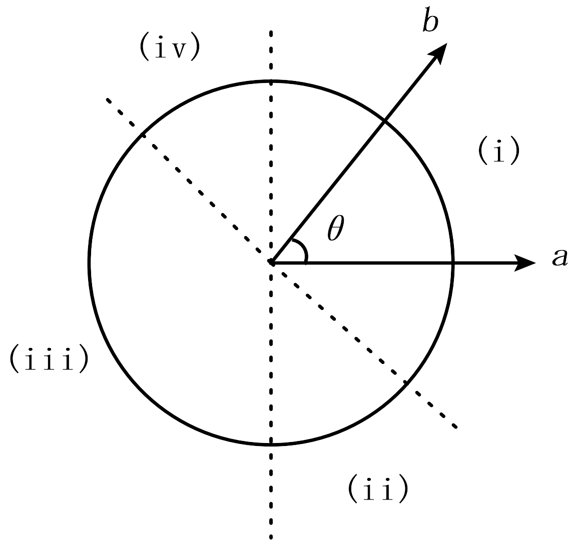
となるので

$$
\begin{aligned}
\langle +;\boldsymbol{b}|S_3|+;\boldsymbol{b}\rangle = \langle +|R_2^\dagger(-\theta)S_3R_2(-\theta)|+\rangle = \frac{1}{2}\cos\theta \\
\langle -;\boldsymbol{b}|S_3|-;\boldsymbol{b}\rangle = \langle -|R_2^\dagger(-\theta)S_3R_2(-\theta)|-\rangle = -\frac{1}{2}\cos\theta
\end{aligned}
$$

よって、期待値 (5) は

$$
\begin{aligned}
< S_3^{(A)}\boldsymbol{b}\cdot\boldsymbol{S}^{(B)} >= \langle 0,0|S_3\boldsymbol{b}\cdot\boldsymbol{S}^{(B)}|0,0\rangle &= \frac{1}{2}(-\frac{1}{2}{}_A\langle +;\boldsymbol{b}|S_3|+;\boldsymbol{b}\rangle_A + \frac{1}{2}{}_A\langle -;\boldsymbol{b}|S_3|-;\boldsymbol{b}\rangle_A) \\
&= \frac{1}{2}(-\frac{1}{4}\cos\theta - \frac{1}{4}\cos\theta) \\
&= -\frac{1}{4}\cos\theta
\end{aligned}
$$

期待値は系 A と系 B のスピン方向の間の角度に依存していて、$\boldsymbol{e}_3$ を第三成分方向の単位ベクトルとすれば



$$< S_3^{(A)}\boldsymbol{b}\cdot\boldsymbol{S}^{(B)} >= -\frac{1}{4}\boldsymbol{e}_3\cdot\boldsymbol{b}$$

これは系 A が第三成分を向いているときだけでなく、一般的な方向でも成立していて

$$\langle\boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{S}^{(A)}\boldsymbol{b}\cdot\boldsymbol{S}^{(B)}\rangle = -\frac{1}{4}\boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{b}$$

と書けます。

ついでに、古典的な取り扱いをしたときどうなるのかも見ておきます。スピンは古典的な対応物がないので、角運動量 0 の粒子が角運動量 $\boldsymbol{A},\boldsymbol{B}$ を持った 2 つの粒子 $A.B$ に分離したとすることで同じような状況を作ります。これは当然 $\boldsymbol{A}=-\boldsymbol{B}$ です。運動量を観測するときは観測する方向があるので、それを単位ベクトル $\boldsymbol{a},\boldsymbol{b}$ で表します。そうすると、観測されるときは $\boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{A},\ \boldsymbol{b}\cdot\boldsymbol{B}$ として出てきます。これの符号を観測するとして、その観測量 a,b を

$$\boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{A}:\ a=\pm1\ ,\ \boldsymbol{b}\cdot\boldsymbol{B}:\ b=\pm1$$

とします。このとき、a,b が ±1 となる確率は $\boldsymbol{a},\boldsymbol{b}$ とは無関係で、全て等しいとします。よって、ab の期待値は

$$< ab >= P_{++}+P_{--}-P_{+-}-P_{-+}$$

で与えられます。P_{ab} は $a,b=\pm1$ の組み合わせのそれぞれの確率です ($\boldsymbol{A},\boldsymbol{B}$ そのものでなく、観測する方向の符号も絡んでいるので、$a=+1,b=+1$ のような場合もある)。このようなときの確率は円を考えると分かります (正確には 3 次元なので球ですが円でも同じ)。

まず、円に $\boldsymbol{a},\boldsymbol{b}$ の間の角度を θ として配置して、図のように点線をいれます。それぞれの点線は $\boldsymbol{a},\boldsymbol{b}$ に垂直です。このとき $\boldsymbol{A}$ が、$\boldsymbol{a}$ に垂直な点線で分けられている半円の $\boldsymbol{a}$ の側にいるなら、その間の角度は $\pi/2$ を超えることはないので、$\boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{A}>0$ から $a=+1$ です。点線の逆側にいるなら $a=-1$ です。$\boldsymbol{b}$ でも同様です。そして、$\boldsymbol{A}=-\boldsymbol{B}$ から、例えば図の領域 (iii) に $\boldsymbol{A}$ がいるなら、$\boldsymbol{B}$ は領域 (i) にいることになり、$a=-1,b=+1$ となるので、$ab=-1$ になります。

よって、2 つの点線で 4 分割された領域のどこに $\boldsymbol{A}$ がいるかで ab の符号が決まり

$$\begin{aligned}
&\text{(i)}\ :ab=-1,\ \pi-\theta\\
&\text{(ii)}\ :ab=+1,\ \theta\\
&\text{(iii)}\ :ab=-1,\ \pi-\theta\\
&\text{(iv)}\ :ab=+1,\ \theta
\end{aligned}$$

$\theta, \pi-\theta$ はそれぞれの領域の角度です。そうすると、A, B が各領域に入る確率は等しいとしているので、2π で割ればそれぞれの領域にいる確率になり

$$P_{++}=P_{--}=\frac{\theta}{2\pi}\ ,\ P_{+-}=P_{-+}=\frac{\pi-\theta}{2\pi}$$

よって

$$<ab>=\frac{\theta}{\pi}-\frac{\pi-\theta}{\pi}=\frac{-\pi+2\theta}{\pi}$$

となります。これは A, B の間の角度 θ を変数にする -1 から $+1$ への 1 次関数です（同じ向きの $\theta=0$ で -1、反対向きの $\theta=\pi$ で $+1$。）。

量子力学での結果を同じように観測結果が ± 1 とするには、$\boldsymbol{S}$ をパウリ行列にすればいいので

$$\langle \boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{\sigma}^{(A)}\boldsymbol{b}\cdot\boldsymbol{\sigma}^{(B)}\rangle=-\boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{b}=-\cos\theta$$

絶対値を取って古典的な場合と比較すれば、量子力学での結果の方が大きいです（相関が強い）。これは量子力学での不確実さによるものだと考えられます。

・補足

$R_{\boldsymbol{n}}(\theta)$ を $\boldsymbol{n}$ の極座標で書いたときの形を出します。$\boldsymbol{n}$ を半径 $r=1$ とした極座標 (ρ,φ) によって

$$\boldsymbol{n}=(\sin\rho\cos\varphi,\ \sin\rho\sin\varphi,\ \cos\rho)\qquad(\boldsymbol{n}\cdot\boldsymbol{n}=1)$$

と書けば

$$\exp[-i\theta'\boldsymbol{n}\cdot\boldsymbol{\sigma}]=\cos\theta'-i(\sigma_1\sin\rho\cos\varphi+\sigma_2\sin\rho\sin\varphi+\sigma_3\cos\rho)\sin\theta'$$

第二項は

$$\begin{aligned}
&(\sigma_1\sin\rho\cos\varphi+\sigma_2\sin\rho\sin\varphi+\sigma_3\cos\rho)\sin\theta'\\
&=(\begin{pmatrix}0&1\\1&0\end{pmatrix}\sin\rho\cos\varphi+\begin{pmatrix}0&-i\\i&0\end{pmatrix}\sin\rho\sin\varphi+\begin{pmatrix}1&0\\0&-1\end{pmatrix}\cos\rho)\sin\theta'\\
&=\begin{pmatrix}\cos\rho&\sin\rho\cos\varphi-i\sin\rho\sin\varphi\\ \sin\rho\cos\varphi+i\sin\rho\sin\varphi&-\cos\rho\end{pmatrix}\sin\theta'\\
&=\begin{pmatrix}\cos\rho&e^{-i\varphi}\sin\rho\\ e^{i\varphi}\sin\rho&-\cos\rho\end{pmatrix}\sin\theta'
\end{aligned}$$

と書けるので

$$\exp[-i\theta\boldsymbol{n}\cdot\boldsymbol{\sigma}]=\begin{pmatrix}\cos\theta-i\cos\rho\sin\theta'&-ie^{-i\varphi}\sin\rho\sin\theta'\\ -ie^{i\varphi}\sin\rho\sin\theta'&\cos\theta+i\cos\rho\sin\theta'\end{pmatrix}$$

というように極座標を使った形で書けます。